

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE MOULOUD MAMMERI, TIZI-OUZOU
FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE CHIMIE



THESE DE DOCTORAT
OPTION : Chimie Physique
SPECIALITE : Chimie Physique des Matériaux

Présentée par :
M^r CHERIFI Yacine

Sujet :

*Élaboration et caractérisation de nano-composites et leurs applications
Environnementales pour traitement des eaux*

Soutenue publiquement le...20.../...05..../...2019...

M ^r MEZIANE Smail ;	Professeur ;	U.M.M, Tizi-Ouzou ;	Président.
M ^r . Chaouchi Ahcène ;	Professeur ;	U.M.M, Tizi-Ouzou	Rapporteur.
M ^r . BOUKHERROUB Rabah ;	Directeur de Recherche ;	U. de Lille (France) ;	Co-Rapporteur.
M ^{me} . MEZIANE Dalila	Professeur ;	U.M.M, Tizi-Ouzou ;	Examinatrice.
M ^r . HADJARSI Toufik ;	Directeur de Recherche ;	CRTSE, Alger ;	Examineur.
M ^{me} . AMAOUZ Nouara ;	Maitre de conférences A ;	U.M.M, Tizi-Ouzou;	Examinatrice.

Remerciements :

*Ce travail de recherche a été réalisé en grande partie au sein du groupe « **NanoBioInterfaces** » de l'institut d'Electronique de Microélectronique et de Nanotechnologie de Villeneuve-d'Ascq, France et au sein du laboratoire de Chimie Appliquée et Génie Chimique (LCAGC) de l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, Algérie.*

Ce travail est réalisé dans le cadre d'une bourse du Programme national exceptionnel (P.N.E.).

*Mes remerciements les plus distingués s'adressent à Monsieur **Ahcène CHAOUCHI**, professeur à l'Université de (UMMTO), qui a dirigé ce travail. La confiance qu'il m'a accordée tout au long de ce travail m'a permis d'acquérir une certaine autonomie. Ces conseils ainsi que sa constante disponibilité, et pour m'avoir fait profiter de ses connaissances et de ses qualités tant professionnelles qu'humaines, m'ont permis d'éviter bien des écueils.*

*Je tiens à remercier vivement mon Co-directeur de thèse **Rabah BOUKHERROUB**, directeur de recherche (IEMN), UMR CNRS Université de Lille, pour m'avoir offert l'opportunité de compléter ma thèse au sien de son équipe, pour son encadrement et surtout pour ses précieux conseils. Sa rigueur scientifique et sa clairvoyance m'ont beaucoup appris. J'ai apprécié ses compétences ainsi que sa disponibilité.*

*Je tiens à exprimer mes vifs remerciements à Monsieur **Smail MEZIANE**, Professeur à l'Université de Tizi-Ouzou (UMMTO), pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider le jury de ma soutenance.*

*Je remercie également Madame **Dalila MEZIANE**, Professeur à l'Université de Tizi-Ouzou et Madame **Nouara AMAOUZ**, Maitre de conférences A à l'Université de Tizi-Ouzou, Monsieur **Toufik HADJARSI** directeur de Recherche à CRISE, Alger pour m'avoir honoré de leur présence en acceptant de juger ce travail.*

*Je n'oublierai pas les aides permanentes reçues du personnel de groupe « **NanoBioInterfaces** », et plus particulièrement à Alexandre Barras, Pour son aide technique et scientifique.*

*Je tiens à remercier Monsieur **Abdelaziz KADRI**, Professeur à l'Université de Tizi-Ouzou, et Monsieur **Smain HOCINE**, pour leur encouragement, leurs soutien scientifique, leurs aide, conseils et leur soutien moral.*

*Mes remerciements sincères vont à **Dr Ahmed Addad, Dr Hervé Vezin, et Dr Baghdad Ouddane** Professeurs à l'Université de Lille Science et technologie, pour leurs aides techniques précieuses, leurs conseils et leurs qualités humaines. ainsi que pour la transmission de leur savoir. Ce fut des moments de réflexion et extrêmement enrichissants.*

Je voudrais remercier également toutes les personnes ayant contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail au niveau du Laboratoire LCAGC.

Enfin, j'attribue ici une mention à mes copains et copines compatriotes et à ma famille. Mes chéries, j'ai bien senti votre soutien, votre aide, votre compréhension, ainsi que votre patience et encouragements. Merci d'être toujours à mes côtés. Cette thèse est aussi un peu la vôtre et je vous la dédie.

Liste des abréviations

(e-, h+) : paire électron-trou

AB ou BA : acide benzoïque

ACN : acétonitrile

AOP ou POA : procédés d'oxydation avancée

AT : Acide téréphtalique

ATG : L'analyse thermogravimétrique

BPA : bisphénol A

BPCs : biphényles polychlorés

CB : bande de conduction

CI : chromatographie ionique

CLHP : Chromatographie en phase Liquide Haute Performance

COT ou TOC : carbone organique total

DRX : Diffraction des Rayons X

DSC : La calorimétrie différentielle à balayage (en anglais, Differential Scanning Calorimetry ou DSC)

EDS : Energy Dispersive Spectroscopy

Eg : bande interdite

ENH : électrode normale d'hydrogène

ESI : electrospray ionisation

ESR: electron spin resonance

EtOH : éthanol

ϵ : coefficient d'absorption molaire

GO : oxyde de graphène

HAPs: hydrocarbures aromatiques polycycliques

HPK lamp: High pressure mercury lamp

HPLC: high performance liquid chromatographie

HS : humic substances

ICP – OES : Spectroscopie d'émission optique de plasma couplée par induction

i-PrOH: isopropanol

ISCO : oxydation chimique in situ

Kapp : constante cinétique de réaction apparente

LC/MS/MS: liquid chromatographie, mass spectrometry

L-H: Langmuir-Hinshelwood

m/z: masse sur charge

MeOH: méthanol

MH⁺: protonated molecule

MW: molecular weight

NB : nitrobenzène

PABA : acide para benzoïque

PCP : pentachlorophenol

PCP : Pentachlorophénol

pH_{pcz} : pH de point de charge zero

PS : persulfate

PVDF : Polyvinylidene Fluoride

REACH : Registration, Evaluation, Authorization and Restriction of Chemicals

REUT : Réutilisation des Eaux Usées Traitées

rGO : oxyde de graphène réduit

RhB : Rhodamine B

ROS : espèces réactives de l'oxygène

RPE : Résonance Paramagnétique Électronique

SC : semi-conducteur

SCL : sulfaclozine

SDP : Substance Dangereuse Prioritaire

SRH : Shockley Read Hall

STEP: Station d'ÉPuration

TBA : tert-Butyl alcohol

TC : Tétracycline

UV :Ultra Violet

VB : bande de valence

VIS :Visible

ZnO :oxyde de zinc

λ : longueur d'onde

Φ : rendement quantique

$h\nu$: Photon

PZC : Point Zero Charge

q-PCR : Quantitative Polymerase Chain Reaction

pH : Potentiel Hydrogène

HAP : Hydrocarbure Aromatique Polycyclique

Table des matières

Liste des abréviations	1
Liste des figures.....	9
Liste des Tableaux.....	15
Introduction générale.....	19
I Contexte environnemental.....	25

Chapitre I

Revue bibliographique

I-1. L'eau, un enjeu environnemental.....	25
I-1-1. Les causes principales de pollution des eaux.....	26
I-1-1-1. Les différents types de pollution	26
I-1-1-2. Les contaminants émergents	27
I-2. Le traitement des eaux.....	28
I-2-1. Les Eaux usées.....	28
I-2-2. Les normes et la réglementation pour les eaux usées	29
I-2-3. Réglementation en Algérie.....	31
I-2-4. Les procédés conventionnels de traitement des eaux.....	32
I-2-4-1. Le traitement primaire.....	32
I-2-4-2. Le traitement secondaire	32
I-2-4-3. Le traitement tertiaire	33
I-3. Les Procédés d'Oxydation Avancée (POAs).....	34
I-3-1. La photocatalyse hétérogène.....	36
I-3-2. Mécanisme de photocatalyse pour semiconducteur.....	36
I-3-3. Paramètres affectant le procédé photocatalytique.....	38
I-3-3-1. Modèle cinétique.....	38
I-4. Optimisation du ZnO comme photocatalyseur.....	39
I-4-1. Propriétés de l'oxyde de zinc.....	39
I-4-2. Propriétés structurales.....	39
I-4-3. Propriétés électro-optiques.....	41
I-4-4. L'améliorer de l'efficacité de photocatalyseur ZnO.....	42
I-4-4-1. Le dopage non métallique.....	43
I-4-4-2. Le dopage par des métaux.....	44
I-4-4-3. Le dopage avec d'autres métaux	46
I-4-4-4. Le couplage de semi-conducteurs.....	46
I-4-4-5. Comparaison des photocatalyseurs ZnO dopés.....	47
I-5. Les radicaux $\cdot\text{OH}$	48
I-5-1. Mode d'action du radical hydroxyle ($\cdot\text{OH}$).....	49
I-6. Inhibition des espèces réactives	51
I-6-1. Système photocatalytique	51
I-6-2. Identification des radicaux sulfate et hydroxyle	52
I-6-2-1 Résonance paramagnétique électronique (RPE)	52
I-6-2-2 Testes de piégeage a base des alcools (Scavenging tests).....	52
I-7-1. Activation du PMS par des catalyseurs hétérogènes.....	55
I-7-2. Catalyseurs hétérogènes à base de métaux de transition.....	56
I-7-2-1. L'oxyde Cobalt.....	56
I-7-2-2. Les propriétés de l'oxyde de cobalt	57

I-7-2-2-1. Propriétés structurales.....	57
I-7-2-2-2. Propriétés optoélectroniques.....	58
I-7-2-3. Autres métaux de transition	59
I-7-3. Activation du PMS par irradiation UV	59
I-7-4. Activation du PMS par ultrasons	59
I-7-5. Application photocatalytique dans l'activation du PMS	60
I-7-6. Catalyseurs au carbone non-métallique	61
I-7-7. Les radicaux sulfates.....	62
I-7-8. Comparaison entre les radicaux hydroxyles et sulfates	62
I-8. Effet des constituants de l'eau	63
I-9. Conclusion.....	64
Références bibliographiques	66

Chapitre II

Synthèses des nanomatériaux et techniques expérimentales

II-1. Les nanomatériaux	75
II-1-2. Nano-objets.....	75
II-1-3. Diverses classes de nanomatériaux.....	76
II-1-4. Moyens d'élaboration des nanomatériaux	76
II-1-4-1. Élaboration par voie physique.....	77
II-1-4-2. Élaboration par voie chimique	78
II-1-4-2-1. Dépôt en phase vapeur.....	78
II-1-4-2-2. Méthode synthèse par Co-précipitation	79
II-1-4-2-3. Méthode Solvothermale et hydrothermale.....	79
II-1-4-2-4. La méthode sol-gel.....	80
II-1-4-2-4-1. Généralités sur le sol-gel	80
II-1-4-2-4-2. Caractéristiques de Procédé sol-gel.....	81
II-1-4-2-4-3. Mécanismes réactionnels.....	82
II-1-5. Le mode opératoire de synthèse du ZnO pur, dopé et co-dopé	84
II-1-5-1. Cycle de calcination de la poudre.....	85
II-1-6 Oxyde de graphène réduit (rGO)	86
II-1-6-1. Le graphène.....	86
II-1-6-2. Synthèse d'oxyde de graphène	87
II-1-6-2-1. Exfoliation chimique	87
II-1-6-2-2. Oxyde de graphite.....	88
II-1-6-2-3. La réduction chimique d'Oxyde de graphène.....	89
II-1-6-3. Le procédé expérimental	91
II-1-7. Synthèses des nanocomposites (rGO/Co ₃ O ₄).....	92
II-1-7-1. Le procédé expérimental de synthèse de nannocomposite rGO/Co ₃ O ₄	93
II-2-1. Analyse thermique différentielle et gravimétrie (ATD-ATG).....	94
II-2-2. Diffraction des rayons X (DRX).....	94
II-2-3. Spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (FTIR)	94
II-2-4. Spectroscopie Raman	95
II-2-5. Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS)	96
II-2-6. UV-Visible.....	96
II-2-7. Microscopie électronique à balayage (MEB)	97
II-2-9. Spectroscopie d'émission optique de plasma couplée par induction (ICP – OES)	98
II-2-10. Résonance paramagnétique électronique (RPE).....	98

II-2-11. La mesure du potentiel Zêta	99
II-3-1. Protocole de la dégradation photocatalytiques	99
II-3-1-1. La source de lumières visible	100
II-3-1-2. Le radiometere.....	100
II-3-2. Système expérimentale de procédé d'activation (PMS/ultrason)	100
II-3-3. Système expérimentale du procédé d'activation du PMS	101
II-3-4. Système expérimentale du procédé de dégradation (PMS/Vis).....	101
II-3-4-1. Le polluants étudiés.....	101
II-3-5. Méthodes analytiques	102
II-3-5-1. Analyse par HPLC	102
II-3-5-3. Chromatographiques de l'analyse LC-MS/MS	103
II-3-6. Analyse du carbone organique total (COT).....	104
II-4. Conclusion.....	104
Références bibliographiques	105

Chapitre III

Caractérisations et propriétés physico-chimiques des nono-composites synthétise

III-1 Caractérisation de l'oxyde de zinc dopés et co-dopés	111
III-1-1. Analyse par ATD/ DSC	111
III-1-2. Analyse par FTIR	112
III-1-3. Analyses structurales	113
III-1-3-1. Analyse par diffraction des rayons X	113
III-1-3-2. La détermination de taille et de la microdéformation	114
III-1-4. Analyse par spectroscopie Raman	118
III-1-5. Analyse par XPS.....	120
III-1-6. Analyses morphologiques.....	122
III-1-6-1. Analyse par le MEB	122
III-1-6-2. Analyse par le MET	123
III-1-6-3. Analyse par HAADF-STEM et EDX.....	124
III-1-7. Analyses optiques	126
III-1-7-1. Analyse par spectroscopie optique UV-Vis	126
III-1-7-1-1. Spectres d'absorption.....	126
III-1-7-1-2. Détermination de la largeur de la bande interdite	128
III-1-7-1-3. Détermination l'énergie d'Urbach.....	129
III-1-7-2. Détermination de diagramme de bandes d'énergies.....	131
III-2 Caractérisation de rGO.....	132
III-2-1 Analyse par UV-vis	132
III-2-2. Analyse par FTIR	133
III-2-3. Analyse Raman.....	134
III-2-4. Analyse XPS.....	135
III-2-5. Analyse morphologique.....	136
III-3. Caractérisation de nanocomposite rGO-Co ₃ O ₄	136
III-3-1. Analyse morphologique et structurale	136
III-3-2. Analyse FTIR	138

III-3-3. Analyse Raman.....	139
III-3-4. Analyse par XPS.....	140
III-3-5. Analyse UV-vis	142
Références bibliographiques	144

Chapitre IV :

Performances photocatalytiques de nanoparticules de ZnO co-dopées de Fe et Al, pour la dégradation des polluants organiques, sous l'action de la lumière visible

IV-1. Évaluation de l'activité photocatalytique.....	151
IV-1-1. La performance photocatalytique des compositions ZnO pur, dopé et co-dopées en Fe et Al	151
IV-1-2. La performance photocatalytique de la composition $Zn_{0.94}Fe_{0.05}Al_{0.01}O$ pour la dégradation du Phénol	154
IV-2. Étude de la recyclabilité du catalyseur	156
IV-3. L'analyse du taux de minéralisation	157
IV-4. Mécanismes de la dégradation du RhB	158
IV-5. Mécanismes de dégradation du Phénol	161
IV-6. L'étude du mécanisme photocatalytique.....	164
IV-6-1. Rôle des espèces réactives.....	164
IV-6-2. Le mécanisme photocatalytique	166
IV-7. Impacts des constituants de l'eau naturelle.....	168
IV-8 Conclusion.....	170
Références bibliographies	171

Chapitre V

Activation du PMS par l'utilisation de rGO sous sonication : Efficacité de système catalytique sans métal pour la dégradation des polluants

V-1. Evaluation de l'effet de couplage rGO/PMS en présence des ultrasons sur la dégradation Rhodamine B (RhB).....	175
V-1-2. Optimisation des paramètres influençant la dégradation du Rhodamine B.....	176
V-1-2-1. Influence de la concentration du catalyseur	176
V-1-2-2. Influence de la concentration de PMS.....	177
V-1-2-3. Influence de la concentration initiale du RhB	177
V-1-2-4. Influence de la température.....	178
V-1-2-5. Influence de pH initial.....	178
V-1-3. Étude cinétique de dégradation du RhB	179

V-2.	Evaluation de l'effet de couplage rGO/PMS en présence des ultrasons sur la dégradation Bisphénol A (BPA)	180
V-2-1.	L'optimisation des différents paramètres influençant sur la dégradation du (BPA)	181
V-3.	Evaluation de l'effet de couplage rGO/PMS en présence des ultrasons sur la dégradation tétracycline (TC).....	183
V-4.	L'analyse de taux de Minéralisation	185
V-5.	Analyse par chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC)	186
V-6.	Étude de la recyclabilité de catalyseur	188
V-7.	Etude de la stabilité du catalyseur	189
V-7-1.	Analyse par FTIR et Raman	189
V-7-3.	Analyse par XPS.....	190
V-8.	L'étude du mécanisme catalytique.....	191
V-8-1.	Analyse par RPE.....	192
V-9.	Evaluation de l'effet de Mn	193
V-9-1.	Analyse chimique élémentaire La spectroscopie d'émission atomique à plasma couplé par induction 193	
V-9-2.	Analyse de rGO traité par l'acide	194
V-9-2-1.	Analyse Raman	194
V-9-2-2.	Analyse par XPS	195
V-9-3.	Evaluation catalytique	196
V-10.	Mécanismes de dégradation du BPA par le processus d'oxydation.....	197
V-11.	Mécanismes de dégradation du TC par le processus d'oxydation	199
V-12.	Impacts des constituants naturels de l'eau.....	202
V-13	Conclusion.....	203
	Références Bibliographiques.....	204

Chapitre VI

L'activation hétérogène du monopersulfate par Co₃O₄-rGO pour la dégradation des polluants organiques.

VI.1.	L'activation du PMS par le catalyseur hétérogène Co ₃ O ₄ /rGO pour la dégradation du pentachlorophénol	209
VI-1-1.	Evaluation de l'Activité catalytique	209
VI-2.	Optimisation des paramètres qui influencent sur la dégradation du PCP.....	210
VI-2-1.	Influence de la charge du catalyseur.....	210
VI-2-2.	Influence de la concentration du PMS.....	211
VI-2-3.	Influence de la concentration du PCP.....	212
VI-2-4.	L'influence de pH.....	213

VI-3.	L'activation du PMS par le catalyseur hétérogène $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{rGO}$ pour la dégradation du BPA	215
VI-4.	Evaluation de l'effet de couplage $\text{rGO}-10\text{Co}_3\text{O}_4/\text{PMS}$ sous lumière visible	217
VI-4-1.	L'activité catalytique du système $\text{rGO}-10\text{Co}_3\text{O}_4/\text{PMS}/\text{Vis}$	217
VI-4-2.	Optimisation des paramètres système $\text{rGO}/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{PMS}/\text{Vis}$ la dégradation du BPA ..	218
VI-5.	L'analyse de taux de Minéralisation	219
VI-6.	Analyse par chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC)	220
VI-6-1.	Analyse par HPLC des produits de dégradation du PCP	220
VI-6-2.	Analyse par HPLC des produits de dégradation du PBA	221
VI-7.	Étude de la recyclabilité de catalyseur	222
VI-8.	Evaluation de l'effet de métaux dans l'activité catalytique $\text{rGO}-\text{Co}_3\text{O}_4$	223
VI-8-1.	Analyse chimique élémentaire ICP-OES	223
VI-8-2.	Evaluation catalytique	224
VI-9.	L'étude du mécanisme catalytique	226
VI-10.	Impacts des constituants naturels dans l'eau	228
VI-10.	Conclusion	232
	Références bibliographiques	233
	CONCLUSIONS GENERALE	239
	Annexes	243
	Résumé de thèse :	250
	Abstract	250

Liste des figures

Chapitre I

Figure I- 1. Les procédés d'oxydation avancée.....	36
Figure I- 2. Représentation schématique du mécanisme de photocatalyse pour l'oxydation de polluants organiques.....	38
Figure I-3. Représentation des structures cristallines en ZnO : (a) du cubic rocksalt (B1), (b) du zincblende cubique (B3) et (c) de la wurtzite hexagonale (B4)49.[51].....	40
Figure I- 4- Diagramme de bande théorique du ZnO en structure Wurtzite. (b) Énergie de Gap du ZnO et de divers semiconducteurs en fonction de leur paramètre de maille [21, 55].....	41
Figure I- 5. Représentation schématique des niveaux d'énergie du ZnO dopé : (a) niveau de l'accepteur, (b) niveau du donneur avec dopage métallique, (c) formation d'une nouvelle bande de valence par dopage non métallique.	43
Figure I- 6. La structure cristalline du ZnO dopé au Fe [62].....	45
Figure I- 7. Les effets du dopage des métaux et des non-métaux sur l'activité du photocatalyseur ZnO sous la lumière visible.	48
Figure I- 8. La structure moléculaire du sel d'oxone [91].	54
Figure I- 9. Le mécanisme d'activation hétérogène du PMS [94].	56
Figure I- 10. Les supports utilisés pour la fixation des différentes espèces de cobalt [79,91].	57
Figure I- 11. a) Structure spinelle constituée d'un empilement cfc idéal d'atomes d'oxygène (en rouge). Les cations divalents occupent un huitième des sites tétraédriques (vert) et les cations trivalents se situent dans la moitié des sites octaédriques (bleu). b) Structure du spinelle Co_3O_4 idéal.	58
Figure I- 12. Le mécanisme photocatalytique d'activation du PMS	60
Figure I- 13. Le mécanisme d'activation du PMS par le rGO pour la dégradation du phénol [94]	61

Chapitre II

Figure II- 1. Principe de dépôt par pulvérisation cathodique.	78
Figure II- 2. Schéma d'un dépôt chimique en phase vapeur (CVD).....	79
Figure II- 3. Synthèse de nanoparticules par la méthode co- précipitations.....	79
Figure II- 4. Synthèse de nanoparticules par la méthode (a) solvothermale et (b) hydrothermale.....	80
Figure II- 5. Mécanisme d'hydrolyse des alcoxydes métalliques $M(OR)_n$	82
Figure II- 6. Diversité des matériaux sol-gel et leurs mises en forme.	83
Figure II- 7. Représentation schématique du protocole sol-gel pour la synthèse de nanocatalyseurs du ZnO, ZnO dopé et Co-dopé en fer et aluminium.....	85
Figure II- 8. Le cycle de calcination.....	85
Figure II- 9. Structures en graphène pur (a), Le réseau direct (à gauche) et le réseau réciproque (à droite) du graphène. La maille élémentaire contient 2 atomes de carbone (b).....	86
Figure II- 10. Préparation de l'oxyde de graphène réduit par oxydation du graphite.	88
Figure II- 11. Structure schématique de l'oxyde de graphène.....	89
Figure II- 12. Mécanisme de réaction proposé pour la réduction de GO par l'hydrazine [44]	91
Figure II- 13. Aperçu de diverses techniques de synthèse pour les nanocomposites à base de Graphene .[22].....	93
Figure II- 14. Source de lumière visible, Spot Light Source 400-700 nm, L9566-03, Hamamatsu.	100
Figure II- 15. Radiomètre PM600TM Power Meter.....	100

Chapitre III

Figure III- 1 Analyses ATG et ATD de a) ZnO, b) $Zn_{0.95}Fe_{0.05}O$, c) $Zn_{0.94}Fe_{0.05}Al_{0.01}O$, d) $Zn_{0.92}Fe_{0.05}Al_{0.03}O$, synthétisés par la méthode sol gel.....	112
Figure III- 2. Spectres FTIR des échantillons de ZnO dopé au Fe et/ou Al.	113
Figure III- 3. Diffractogrammes des rayons X des nanoparticules.....	114
Figure III- 4. Agrandissement de la raie de diffraction (101) pour les nanoparticules ZnO.	114
Figure III- 5. Trace de Williamson-Hall.....	117
Figure III- 6. Spectres de diffusion Raman acquis à température ambiante des nanoparticules de ZnO Dopé et co-dope en Fer et/ou Aluminium.	119
Figure III- 7. Spectre de survol XPS de nanoparticules ZnO pur et Co-dopé en fer et aluminium.....	120
Figure III- 8. Spectre XPS à haute résolution de la bande (a) Zn 2p et (b) O 1s du ZnO et du $Zn_{0.94}Fe_{0.05}Al_{0.01}O$	121
Figure III- 9. Images MEB des nanoparticules de ZnO synthétisées par la méthode sol gel : (a) ZnO, (b) $Zn_{0.95}Fe_{0.05}O$, (c) $Zn_{0.94}Fe_{0.05}Al_{0.01}O$ et (d) $Zn_{0.92}Fe_{0.05}Al_{0.03}O$. Les nanoparticules sont recuites à 400 °C pendant 2 heures.....	123
Figure III- 10. (a) Images MET des nanoparticules de $Zn_{0.94}Fe_{0.05}Al_{0.01}O$, (b-c) image haute résolution METHR, (d) clichés diffraction électronique en aire sélectionnée.	124
Figure III- 11. (a) Images HRTEM, (b-c-d-e) image HAADF-STEM et cartographie élémentaire, (f) spectre EDX.	125
Figure III- 12. (a) Images HRTEM, (b-c-d-e) image HAADF-STEM et cartographie élémentaire (f) spectre EDX	125
Figure III- 13. (a) Images HRTEM, (b-c-d-e) image HAADF-STEM et cartographie élémentaire, (f) spectre EDX	126
Figure III- 14 Spectre d'absorption UV-Visible des nanoparticules ZnO pur et co-dopées en fer et aluminium.....	127
Figure III- 15. Variation de $(\alpha_{abs} h\nu)^{1/2}$ en fonction de l'énergie des photons incidents des nanocatalyseurs.	129
Figure III- 16. La dépendance de $\ln(\alpha)$ par rapport à l'énergie photonique des nanoparticules de ZnO dopées et co-dopées en Fer et/ou Aluminium à partir de laquelle l'énergie Urbach est obtenue.	130
Figure III- 17 Les positions de la bande d'énergie interdite, de la bande de valence et de la bande de conduction des catalyseurs.	132
Figure III- 18. Spectres d'absorption UV-vis de GO (a) et (b) rGO.	133
Figure III- 19 Spectres FTIR de GO et de rGO.....	133
Figure III- 20. Spectre Raman de a) GO, b) rGO.....	134
Figure III- 21. (a) spectre de survol XPS, Spectre XPS à haute résolution de la bande C1s de (GO), (rGO).	135
Figure III- 22. Image HRTEM (microscopie à transmission à haute résolution) et EDX " energy-dispersive X-ray "	136
Figure III- 23. (a-b-c-d) Images MET des nanoparticules du composite rGO-10Co ₃ O ₄ , (e) image haute résolution METHR (f) cliché diffraction électronique en aire sélectionnée.....	137
Figure III- 24. Analyses EDX du nano composite rGO-10Co ₃ O ₄	138

Figure III- 25. Les spectres FTIR GO, rGO, Co₃O₄, Co₃O₄-rGO, Co₃O₄-10rGO et 10Co₃O₄-rGO ... 138

Figure III- 26. Les spectres Raman des composites rGO, Co₃O₄, rGO- Co₃O₄, rGO- Co₃O₄, 10rGO- Co₃O₄ et rGO- 10Co₃O₄..... 139

Figure III- 27. (a) spectre de survol XPS de GO et rGO-10Co₃O₄, Spectre XPS à haute résolution de la bande C1s de (b) GO,(c) rGO-10Co₃O₄, et (c) Co2p 141

Figure III- 28. Spectre d'absorption UV-vis. 142

Chapitre IV

Figure IV- 1. (a) Evolution de la concentration du RhB en fonction du temps d'exposition aux photons $\lambda \geq 420$ nm. 152

Figure IV- 2. Evolution en fonction du temps d'irradiation du spectre d'absorption UV Visible d'une solution aqueuse du RhB (20 μ M) en présence du Zn_{0,94}Fe_{0,05}Al_{0,01}O (1 g/L), ($\lambda \geq 420$ nm 365 nm). 154

Figure IV- 3. (a) Evolution de la concentration du phénol en fonction du temps d'exposition aux photons $\lambda \geq 420$ nm. Condition : [phénol] = 10 et 15 μ M, la concentration de catalyseur [Zn_{0,94}Fe_{0,05}Al_{0,01}O] = 1 mg/mL, sous lumière visible avec une puissance de la lampe = 0.35 W. (b) Modélisation de la dégradation du phénol une cinétique d'ordre 1..... 155

Figure IV- 4. Evolution en fonction du temps d'irradiation du spectre d'absorption UV Visible d'une solution aqueuse de phénol (15 μ M) en présence du Zn_{0,94}Fe_{0,05}Al_{0,01}O (1 g/L), ($\lambda \geq 420$ nm). 155

Figure IV- 5. Recyclage répété du Zn_{0,94}Fe_{0,05}Al_{0,01}O avec une exposition aux photons $\lambda \geq 420$ nm pour la dégradation du RhB ; : [Zn_{0,94}Fe_{0,05}Al_{0,01}O] = 1 mg/mL ;[RhB] = 20 μ M, la puissance de la lampe = 0.35 W. 156

Figure IV- 6. Efficacité du COT pour l'élimination du RhB et Phénol en photocatalyseur Zn_{0,94}Fe_{0,05}Al_{0,01}O. Conditions ; [Zn_{0,94}Fe_{0,05}Al_{0,01}O] = 1 mg/mL et la puissance de la lampe = 0.35 W. 157

Figure IV- 7. Chromatogrammes HPLC des intermédiaires N-déséthylés enregistrés à différents temps d'irradiation au cours de la dégradation photocatalytique de RhB A) 550 nm, B) 215 nm. 158

Figure IV- 8 Chromatogrammes LC-ESI (+)-MS à ions total pour le suivi de la dégradation du RhB par photooxydation en milieu aqueux, après des temps de réaction de 0, 30, 60, 90, 120, 150 et 180 min. 159

Figure IV- 9. Voies de dégradation proposées pour la RhB par la réaction photocatalytique par le catalyseur Zn_{0,94}Fe_{0,05}Al_{0,01}O. 160

Figure IV- 10. Quantités relatives du RhB et des intermédiaires N-déséthylés en fonction du temps de réaction de la dégradation photocatalytique par le Zn_{0,94}Fe_{0,05}Al_{0,01}O sous la lumière visible..... 161

Figure IV- 11. Chromatogrammes HPLC du phénol et des intermédiaires enregistrés à 260 nm après irradiation à de la lumière visible en présence de $Zn_{0,94}Fe_{0,05}Al_{0,01}O$, la concentration initiale du phénol est de 15 μM , avec une puissance de la lampe = 0.35 W.	162
Figure IV- 12. Chromatogrammes LC-ESI (-)-MS à ions total pour le suivi de la dégradation du Phénol par photooxydation en milieu aqueux, après des temps de réaction de 0, 60, 120, 180 et 210 min....	162
Figure IV- 13. Quantités relatives de phénol et des intermédiaires phénolique en fonction du temps de réaction de la dégradation photocatalytique par le $Zn_{0,94}Fe_{0,05}Al_{0,01}O$, sous la lumière visible.....	163
Figure IV- 14. Voies de dégradation proposées pour la Phénol par la réaction photocatalytique par le catalyseur $Zn_{0,94}Fe_{0,05}Al_{0,01}O$	164
Figure IV- 15. Effets de différents inhibiteurs sur la dégradation du RhB en présence de catalyseur $Zn_{0,94}Fe_{0,05}Al_{0,01}O$, préparés par la méthode sol gel sous irradiation de lumière visible.	165
Figure IV- 16. (a) Spectre PL de la solution TA en présence de différents échantillons lors de l'irradiation à la lumière visible pendant 3h. (b) Spectre PL de la solution TA en présence de $Zn_{0,94}Fe_{0,05}Al_{0,01}O$ en fonction du temps d'irradiation sous lumière visible.	166
Figure IV- 17. Illustration schématique du mécanisme proposé pour la dégradation photocatalytique.	168
Figure IV- 18. Effet de différentes espèces de la matrice aqueuse sur la dégradation du RhB.....	169

Chapitre V

<i>Figure V- 1. Efficacité de dégradation du RhB (20 μM) dans différentes conditions d'oxydation</i>	<i>176</i>
<i>Figure V- 2. Influence de la concentration de rGO.</i>	<i>176</i>
<i>Figure V- 3. Influence de la concentration en PMS.</i>	<i>177</i>
<i>Figure V- 4. Performance du système rGO/PMS pour la dégradation du RhB à différentes concentrations.</i>	<i>178</i>
<i>Figure V- 5. Influence de la température sur la réaction d'oxydation. Dans les conditions suivantes : [PMS] = 0,3 mM, [rGO] = 0,25 mg/mL, [RhB] = 20 μM sous ultrasonisation.</i>	<i>178</i>
<i>Figure V- 6. Influence du pH sur la réaction d'oxydation. Dans les conditions suivantes : [PMS] = 0,3 mM, [rGO] = 0,25 mg/mL, [RhB] = 20 μM, sous ultrasonisation.....</i>	<i>179</i>
<i>Figure V- 7. Modélisation de la dégradation du RhB par une cinétique d'ordre 1 ;(a) : Influence de la charge du rGO, (b) : Influence de la concentration en PMS, (c) : Performance du système rGO/PMS pour l'élimination du RhB à différentes concentrations.</i>	<i>179</i>
<i>Figure V-8. Spectre d'absorption UV-Vis de la dégradation catalytique de 100 μM du BPA par [rGO] = 0,25 mg/mL et [PMS] = 1 mM sous ultrasonication.</i>	<i>181</i>
<i>Figure V- 9. Efficacité de la dégradation de 100 μM du BPA, en utilisant différentes conditions d'oxydation.</i>	<i>181</i>
<i>Figure V- 10. Efficacité de la dégradation du BPA;(a) Influence de la charge de rGO, (b) Influence de la concentration en PMS ,(c) Performance du système rGO/PMS pour l'élimination du BPA à différentes concentrations</i>	<i>182</i>
<i>Figure V- 11. Efficacité de la dégradation de 100 μM du BPA en utilisant différentes conditions d'oxydation sous ultrasons.</i>	<i>184</i>

Figure V- 12. Spectre d'absorption UV-Vis de la dégradation catalytique. Conditions : [TC] = 100 μ M par [rGO] = 0,25 mg/mL et [PMS] = 1 mM sous ultrasons.....	185
Figure V- 13. Efficacité du COT pour l'élimination du RhB, BPA et TC en utilisant le système rGO/PMS sous ultrasonication.	185
Figure V- 14. Chromatogrammes HPLC de, (A) $\lambda=215$ nm et (B) $\lambda=254$ nm.	187
Figure V- 15. Chromatogrammes HPLC de RhB (100 μ M) (A) $\lambda=215$ nm et (B) $\lambda=254$ nm.....	187
Figure V- 16. Chromatogrammes HPLC du RhB (100 μ M), (A) $\lambda=215$ nm et (B) $\lambda=355$ nm.....	188
Figure V- 17. Recyclage répété des rGO avec PMS pour la dégradation du RhB sous ultrasonication, conditions (35 KHz) ([rGO]= 0,25 mg/mL ; [RhB] = 20 μ M ; [PMS] = 0,3 mM).	189
Figure V- 18. (A) Spectres FTIR et (B) Raman de (a) GO, (b) rGO et (c) rGO traités avec du PMS (0,3 mM) sous ultrasonication pendant 3 heures.	190
Figure V- 19. Spectre XPS à haute résolution de la région C1s de l'oxyde de graphène réduit (a) avant et (b) après réaction avec 0,3 mM PMS pendant 3 heures sous ultrasonication.	190
Figure V- 20. Effet de l'éthanol (EtOH) et du tert-butanol (TBA) comme pièges à radicaux pour la dégradation du RhB (20 μ M), conditions [rGO] = 0,25 mg/L et [PMS] = 0,3 mM sous ultrasons, [EtOH] = 50 mM et [TBA] = 50 mM.....	191
Figure V- 21. Spectre EPR des rGO et rGO/PMS enregistrés à température ambiante.	192
Figure V- 22. (A) Spectre EPR du produit d'adduit de spin formé après 1 min, et (B) les spectres expérimentaux de signal après 10 et 20 min respectivement. Les étoiles désignent les espèces oxydes de DMPO.	193
Figure V- 23. Spectre Raman de (a) GO, (b) rGO et après réaction avec 0,3 mM PMS pendant 3 heures sous ultrasons (c) Spectre Raman de rGO traité avec un mélange de HNO ₃ /H ₂ SO ₄ (1/1) à 80°C pendant 24 heures.	195
Figure V- 24. Spectre XPS haute résolution de la région C1s de la rGO, rGO traitée avec un mélange de HNO ₃ /H ₂ SO ₄ (1/1) en solution aqueuse à 80°C pendant (b) 24 heures et (c) 48 heures.	196
Figure V- 25. Efficacité de dégradation de RhB (20 μ M) en utilisant du rGO traité à l'acide pendant différents temps ([rGO] = 0,25 mg/mL et [PMS] = 0,3 mM) sous ultrasons.....	197
Figure V- 26. Chromatogrammes LC-ESI (-)-MS à ions totaux pour le suivi de la dégradation du BPA par oxydation en milieu aqueux, après des temps de réaction de 0, 20, 30 et 40 min	198
Figure V- 27. Mécanisme de dégradation proposé pour le BPA par réaction catalytique par rGO/PMS sous ultrasonication.	199
Figure V- 28. Chromatogrammes LC-ESI (-)-MS à ions total pour le suivi de la dégradation du TC par oxydation en milieu aqueux, après des temps de réaction de 0, 20, 15 et 30 min.	200
Figure V- 29. Voies de dégradation proposées pour la tétracycline par la réaction catalytique avec le système rGO/PMS sous ultrasonication.....	201
Figure V- 30. Effet de différentes espèces de la matrice aqueuse sur la dégradation du BPA (100 μ M) [rGO = 0.25 mg/mL, [PMS]=1 mM sous ultrasons.....	202

Chapitre VI

Figure VI- 1. Effet du rapport rGO-CO ₃ O ₄ sur la dynamique de la dégradation du PCP, Conditions de réaction : [catalyseur] 0,5 = g/L, [PMS]= 0,3 mM, [PCP] = 50 mM et T= 25 °C.....	209
Figure VI- 2 Evolution en fonction du temps d'oxydation du spectre d'absorption UV Visible d'une solution aqueuse du PCP (50mM) en présence du rGO-10Co ₃ O ₄ (0.5 g./L) et 0,3 mM du PMS.	210
Figure VI- 3.(a) Effet de la concentration du catalyseur rGO-10Co ₃ O ₄ sur la dégradation du PCP, (b) les courbes cinétiques de dégradation du PCP.....	211

Figure VI- 4 (a)Effet de la concentration de PMS sur l'élimination du PCP. (b) les courbes cinétiques de dégradation.	212
Figure VI- 5. (a) Effet de la concentration de PCP sur la dégradation. (b) les courbes cinétiques de dégradation. Conditions de réaction : catalyseur [rGO-10Co ₃ O ₄] = 0,5 g/L, [PMS] = 0,3 mM, et T = 25°C.	212
Figure VI- 6. Effet de pH initiale sur l'efficacité de dégradation du PCP. (b) Les courbes cinétiques de dégradation conditions de réaction : catalyseur [rGO-10Co ₃ O ₄] = 0,5 g/L, [PMS] = 0,3 mM, [PCP] = 50 mM, T = 25°C.	213
Figure VI- 7. Potentiel zêta de la suspensions rGO-10Co ₃ O ₄ en fonction du pH.	214
Figure VI- 8. Influence a) de la charge du catalyseur, b) de la concentration en PMS, c) de la concentration initiale de bisphénol A, et (d) pH de la solution initial sur la dégradation de PBA par l'activation de PMS en présence de rGO-10Co ₃ O ₄	215
Figure VI- 9. Dégradation avec différents systèmes, (A) [PCP] =50 mM et (B) [BPA] =100 µM. Conditions : [rGO-10Co ₃ O ₄] = 0,5 g/L, [PMS] = 0,3 mM, puissance de la lampe = 0,3 W, et T = 25°C.	218
Figure VI- 10. Influence a) de la charge du catalyseur, b) de la concentration en PMS, c) de la concentration initiale de bisphénol A, et (d) pH de la solution initial sur la dégradation de PBA par l'activation de PMS en présence de rGO-10Co ₃ O ₄ sous irradiation de lumière visible.	219
Figure VI- 11. Analyse du COT pour l'élimination du PCP/PMS, BPA /PMS en présence de rGO/Co ₃ O ₄ et BPA en utilisant le système rGO/Co ₃ O ₄ /PMS/Vis.	220
Figure VI- 12. Chromatogrammes HPLC de PCP enregistrés a un longueur d'onde de 215 nm.....	221
Figure VI- 13. Chromatogrammes de HPLC de PBA enregistrés a un longueur d'onde 215 nm.	222
Figure VI- 14. Expériences de recyclage pour la dégradation catalytique du PCP en présence de 0,5 g/L rGO-10Co ₃ O ₄ et de 0,3 mM du PMS. La concentration initiale de PCP est de 50 mM.....	223
Figure VI- 15. Expériences de recyclage pour la dégradation catalytique du PBA en présence de 0,5 g/L du rGO-10Co ₃ O ₄ et de 0,3 mM du PMS sous lumière visible. La concentration initiale de PBA est de 100 µM.	223
Figure VI- 16(B). Évolution de la dégradation catalytique de 100 µM de PBA en utilisant les ions détectés par ICP-OES en présence de 0,3 mM du PMS sous lumière visible.	225
Figure VI- 17. Effet d'inhibition du méthanol et de la TBA sur la dégradation des PCP dans le procédé rGO-10Co ₃ O ₄ /PMS. Conditions: [rGO-10Co ₃ O ₄] = 0,5 g/L, [PMS] = 50 mM et pH = 5,2.	227
Figure VI- 18. Effet des concentrations de (A)Cl ⁻ et (B) HCO ₃ ⁻ sur l'efficacité d'élimination du PCP. Conditions de réaction : [PCP] = 0,3 mM, [PMS] = 0,3 mM,[rGO-10Co ₃ O ₄] = 0,5 g L ⁻¹ , T = 25 °C, et pH= 5.3.....	229
Figure VI- 19. Effet de différentes espèces de la matrice aqueuse sur la dégradation de 100 uM du BPA. suivant les conditions :[rGO-Co ₃ O ₄]=0,5 mg/mL,[PMS]=0,3 mM, sous lumière visible.....	230
Figure VI- 20.Effet des concentrations de (A) [Cl ⁻]et (B) [HCO ₃ ⁻]sur l'efficacité d'élimination du PBA. Conditions de réaction : [PBA] = 100 uM, [PMS] = 0,3 mM, [rGO-10Co ₃ O ₄] = 0,5 g L ⁻¹ , T = 25 °C et pH = 5,3 sous irradiation de lumière visible.	232

Liste des Tableaux

Chapitre I

Tableau I- 1. Concentrations des divers contaminants émergents dans différentes eaux.	28
Tableau I- 3. Propriétés optiques et électriques de la ZnO wurzite [42].	42
Tableau I- 4. Quelques valeurs de constantes de vitesse de réactions de $\cdot\text{OH}$ avec des composés minéraux et organiques [35, 42, 43, 69, 74].	51
Tableau I- 5. Constantes cinétiques de la réaction entre les radicaux $\cdot\text{OH}$ et $\text{SO}_4^{\cdot-}$ et quelques alcools [80].	53
Tableau I- 6. Positions de Wyckoff des sites cristallographiques dans la structure spinelle (groupe d'espace $\text{Fd-}3\text{m}$), selon l'origine choisie.	58
Tableau I- 7. Quelques valeurs de constantes de vitesses de réaction de HO^{\cdot} et $\text{SO}_4^{\cdot-}$ avec des ions inorganiques [89].	64

Chapitre II

Tableau II- 1. Réduction de GO par quelques agents chimiques	90
--	----

Chapitre III

Tableau III- 1. Variation des paramètres du réseau, de la longueur de liaison, de la taille de la cristallite calculée et de la microdéformation pour toutes les compositions	117
Tableau III- 2. La composition de nanoparticule mesurée à partir des analyses XPS.	122
Tableau III- 3. Variation de E_g et E_u avec dopage en fer et/ou Aluminium.	130

Chapitre IV

Tableau IV- 1. Paramètres cinétiques de la dégradation du RhB	153
---	-----

Chapitre V

Tableau V- 1. Paramètres cinétiques de la dégradation du BPA.	183
Tableau V- 2. Composition chimique des échantillons déterminée par des mesures XPS.	191
Tableau V- 3. Quantification de Mn obtenue par analyse ICP-OES	194
Tableau V- 4. Rapports I_D/I_G des échantillons obtenus par analyse Raman	195
Tableau V- 5. La composition chimique des échantillons déterminée par des analyses XPS.	196

Chapitre VI

Tableau VI- 1. Paramètres cinétiques de la dégradation du BPA	216
Tableau VI- 2. Quantification de métaux obtenue par analyse ICP-OES	224

Introduction générale

Introduction générale

La pollution de l'environnement et la pénurie d'énergie sont parmi les problèmes les plus graves, mettant en cause le développement durable de la civilisation humaine. L'une des principales sources de pollution de l'environnement est la pollution de l'eau causée par des activités industrielles intenses et la croissance démographique. La consommation intensive d'un nombre croissant de produits chimiques et de médicaments est responsable du rejet dans l'environnement de diverses substances appelées "polluants émergents" [1, 2].

Des recherches menées ces dernières années ont montré que ces polluants ont des effets néfastes sur la faune et la flore ainsi que sur l'homme, malgré leurs niveaux de concentration très faibles. Par exemple, l'exposition prolongée aux antibiotiques entraîne des microbes pathogènes résistants [2, 3].

Les stations d'épuration classique des eaux usées reçoivent un large éventail de substances qui ne sont pas complètement éliminées tout au long de la chaîne de traitement. Cependant, les dispositifs existants de traitement des eaux usées ne sont pas adaptés pour éliminer cette catégorie de pollution et les polluants émergents sont alors déversés dans l'environnement récepteur. Il est donc essentiel d'intégrer de nouveaux procédés dans les traitements conventionnels pour éliminer efficacement les micropolluants bio-récalcitrants.

Les processus d'oxydation avancés POAs, se présentent comme une technologie de choix pour la dépollution et l'intégration de ces eaux usées [4], car il s'agit d'un système performant, simple et économique.

La photocatalyse hétérogène est l'un des procédés de dégradation le plus étudié, avec une grande performance, respectueuse de l'environnement et ayant fait ses preuves pour la dégradation d'un grand nombre de polluants non biodégradables. En effet, la stratégie basée sur l'utilisation d'une source d'énergie solaire rentable et économique pour réaliser des réactions photochimiques, est un défi majeur pour une gestion autonome et un développement durable. Cependant, le recours à l'énergie solaire pose deux contraintes, à savoir la gestion des intermittences et la disponibilité de la ressource dans le domaine UV. En effet, les catalyseurs les plus couramment utilisés tels que le TiO_2 et le ZnO , ne sont sensibles qu'au rayonnement UV. Cette gamme UV de spectre solaire ne représente que 5 %, soit 50 W.m^{-2} du flux solaire total disponible reçu à la surface de la Terre dans les conditions d'ensoleillement les plus favorables. Alors, le déplacement ou l'augmentation de la gamme d'activation spectrale de ces photocatalyseurs dans le visible augmentera les performances photocatalytiques des catalyseurs.

L'une des solutions envisagées est le dopage des catalyseurs. Dans certaines conditions, l'efficacité photocatalytique des catalyseurs usuels est améliorée par rapport à leurs homologues non dopés. Dans cette optique, notre travail de recherche est orienté vers le dopage du ZnO par des éléments chimiques tels que : les métaux alcalino-terreux, les métaux alcalins, les métaux de transition, les lanthanides, les métaux pauvres et non métalliques [5]. La préparation des oxydes métalliques nanoparticulaires et plus particulièrement le ZnO est réalisée à partir de méthodes chimiques. En particulier, la méthode sol-gel est fréquemment utilisée pour la synthèse du ZnO sous forme de nanoparticules pour des applications photocatalytiques [6].

Cependant, la photocatalyse ne peut pas être utilisée comme procédé unique de traitement de l'eau. Pour être efficace à l'échelle économique viable, elle doit être combinée par exemple à une technologie qui a montré son efficacité. L'utilisation des peroxymonosulfate (PMS) permet, particulièrement, la génération des radicaux $\text{SO}_4^{\cdot-}$ et HO^{\cdot} capables de dégrader les micropolluants organiques [7].

Cette combinaison permettra d'obtenir un effet de synergie conduisant à une élimination plus efficace voire une minéralisation complète des polluants organiques. Ce procédé a été introduit pour la première fois par Panipsitakis and Dionysiour [8, 9]. L'utilisation des persulfates permet, particulièrement, la génération des radicaux $\text{SO}_4^{\cdot-}$ et $^{\cdot}\text{OH}$ capables de dégrader les micropolluants organiques. [10]. En outre, la combinaison de Peroxymonosulfate (PMS) à des procédés telles que : l'ultrasonication ou l'excitation photonique sous irradiation de lumière visible, en présence de catalyseur, permet une meilleure activation de PMS [7]. Cela permet l'amélioration de rendement de la réaction de la dégradation des polluants persistants dans les eaux usées.

Ainsi, l'objectif de cette thèse est de synthétiser des catalyseurs aux propriétés contrôlées. Dans un premier volet, nous réaliserons le dopage et le co-dopage du ZnO par le fer et l'aluminium, développés par un procédé sol-gel, dans le but d'améliorer l'absorbance dans le visible ainsi qu'augmenter le taux de séparation des charges photogénérées (e^-/h^+). Des expériences d'évaluation photocatalytique seront également menées en vue de dégrader les contaminants organiques cibles.

Le second volet est le développement de nouveaux systèmes d'activation de PMS. Ces techniques sont basées sur la synergie des effets de la combinaison des procédés POAs, avec l'addition de peroxymonosulfate pour la génération de radicaux à haut pouvoir oxydant. Cette voie implique l'utilisation d'oxyde de graphène réduit et le développement d'un nanocomposite (rGO- Co_3O_4) à base de rGO et d'oxyde du cobalt, dont la synthèse a été effectuée en une seule étape.

Ce manuscrit de thèse est divisé en 6 chapitres.

Le premier chapitre présente le contexte environnemental actuel de l'eau, les différents types de pollutions de l'eau avec un aperçu sur la présence d'une nouvelle catégorie de polluants appelés "polluants émergents", ainsi que les différents procédés de traitement conventionnel appliqués. Une

attention particulière est portée aussi à la photocatalyse hétérogène. En outre les principes et le fonctionnement sous lumière visible, l'évaluation de la capacité photocatalytique et la réactivité du radical hydroxyle ($\cdot\text{OH}$), sont décrits. Les méthodes et les différentes stratégies pour l'amélioration de la performance catalytique de l'oxyde du zinc dans le visible, principalement par le dopage, sont détaillés dans ce chapitre. Les différentes méthodes d'activation du persulfate, ainsi que les effets attendus sur la dégradation sont également présentées. La formation et la réactivité du radical sulfate ($\text{SO}_4^{\cdot-}$) constitueront un paragraphe de ce chapitre.

Le second chapitre, porte sur les méthodologies des aspects expérimentaux. La première partie qu'est dédiée à la description des protocoles et le dispositif de synthèse, mis en place pour l'élaboration de l'ensembles des catalyseurs utilisés dans cette thèse. Ce chapitre contient une description de l'ensemble des techniques d'analyse morphologique, structurale, chimique, optique et optoélectronique utilisées à des fins de caractérisations des nanocomposites synthétisés. La troisième partie présente la méthodologie mise en place pour évaluer l'efficacité des catalyseurs.

Le troisième chapitre, divisé en trois parties, est consacré à l'étude des propriétés physico-chimiques des nanomatériaux synthétisés. La première partie est dédiée à des nanocatalyseurs ZnO dopées et co-dopée en fer et aluminium. La deuxième et la troisième partie sont consacrées à l'oxyde de graphène réduit et le nanocomposite de rGO- Co_3O_4 .

Le quatrième chapitre est dédié à l'évaluation de l'activité photocatalytique de ZnO dopé et co-dopé en fer et aluminium, vis-à-vis de la dégradation de Rhodamine B et du phénol sous irradiation visible. Ainsi que l'identification des produits de dégradation et le suivi de leur cinétique de formation par LC-MS/MS. En fin, le mécanisme réactionnel de la dégradation photocatalytique de ces polluants est également étudié.

Dans le cinquième chapitre, nous avons étudié l'activation du PMS à partir d'oxyde de graphène réduit (rGO) sous irradiation par ultrasons dans le but de dégrader divers polluants tels que la (RhB), (BPA) et (TC). Les produits de dégradation ont été identifiés et leur cinétique de formation a été suivie par LC-MS/MS. Un mécanisme réactionnel a été proposé.

Le sixième chapitre est divisé en deux parties : la première contient les résultats d'activation du PMS par le nanocomposite rGO- Co_3O_4 pour la dégradation du bisphénol A et pentachlorophénol. La seconde partie est consacrée à l'évaluation de système rGO- Co_3O_4 /sous lumière visible pour l'activation du PMS, dans le but d'une dégradation plus efficace de bisphénol A.

- [1] A. Gogoi, P. Mazumder, V.K. Tyagi, G.G. Tushara Chaminda, A.K. An, M. Kumar, Occurrence and fate of emerging contaminants in water environment: A review, *Groundwater for Sustainable Development*, 6 (2018) 169-180.
- [2] C. Teodosiu, A.-F. Gilca, G. Barjoveanu, S. Fiore, Emerging pollutants removal through advanced drinking water treatment: A review on processes and environmental performances assessment, *Journal of Cleaner Production*, 197 (2018) 1210-1221.
- [3] N.H. Tran, M. Reinhard, K.Y.-H. Gin, Occurrence and fate of emerging contaminants in municipal wastewater treatment plants from different geographical regions-a review, *Water Research*, 133 (2018) 182-207.
- [4] O.M. Rodriguez-Narvaez, J.M. Peralta-Hernandez, A. Goonetilleke, E.R. Bandala, Treatment technologies for emerging contaminants in water: A review, *Chemical Engineering Journal*, 323 (2017) 361-380.
- [5] C.B. Ong, L.Y. Ng, A.W. Mohammad, A review of ZnO nanoparticles as solar photocatalysts: Synthesis, mechanisms and applications, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 81 (2018) 536-551.
- [6] M.M. Ba-Abbad, A.A.H. Kadhum, A.B. Mohamad, M.S. Takriff, K. Sopian, Visible light photocatalytic activity of Fe³⁺-doped ZnO nanoparticle prepared via sol-gel technique, *Chemosphere*, 91 (2013) 1604-1611.
- [7] F. Ghanbari, M. Moradi, Application of peroxymonosulfate and its activation methods for degradation of environmental organic pollutants: Review, *Chemical Engineering Journal*, 310 (2017) 41-62.
- [8] G.P. Anipsitakis, Cobalt/peroxymonosulfate and related oxidizing reagents for water treatment, University of Cincinnati, 2005.
- [9] G.P. Anipsitakis, D.D. Dionysiou, Degradation of Organic Contaminants in Water with Sulfate Radicals Generated by the Conjunction of Peroxymonosulfate with Cobalt, *Environmental Science & Technology*, 37 (2003) 4790-4797.
- [10] B. Liu, X. Zhao, C. Terashima, A. Fujishima, K.J.P.C.C.P. Nakata, Thermodynamic and kinetic analysis of heterogeneous photocatalysis for semiconductor systems, 16 (2014) 8751-8760.

Chapitre I

Revue bibliographique

L'objectif de cette revue bibliographique est de décrire le cheminement scientifique nécessaire en vue d'une meilleure compréhension de cette étude. Nous exposons, le contexte environnemental actuel des eaux, les différentes techniques de traitement des eaux usées : des techniques classiques aux nouvelles technologies, les procédés d'oxydation. Une attention particulière est accordée à la photocatalyse hétérogène et l'oxydation par l'activation de peroxymonosulfate

I Contexte environnemental

I-1. L'eau, un enjeu environnemental

Vu du ciel, il peut paraître démesuré de parler de pénurie de l'eau à l'échelle planétaire. L'eau recouvre 72% de la surface du globe pour un volume total estimé à 1385 millions de km³, océans, mers, lacs, fleuves et nappes phréatiques et souterraines confondues et qui représentent 97,2 % du volume total [1]. Mais c'est de l'eau salée qui domine ce volume et réduit de ce fait la possibilité que nous avons de tirer parti de cette vaste étendue. Ainsi, sur les 1 385 millions de km³ d'or bleu dont regorge la planète, seuls 34 millions (soit 2,5 % de cet ensemble) sont de l'eau douce. En outre, seulement une partie infinitésimale de cet ensemble, déjà fortement réduit, peut directement servir à nos besoins : en effet, dans ce faible pourcentage, les glaces et les neiges permanentes représentent 2,1%, l'eau douce disponible des cours d'eau, réservoirs et des nappes souterraines peu profondes, à hauteur de 0,7 % [1, 2].

L'eau des nappes phréatiques représente 97% des réserves mondiales en eau douce disponible sur les continents. Les eaux souterraines représentent désormais environ 52% des eaux utilisées en Algérie, 44% en Tunisie et 14% au Maroc. 90% de l'eau islandaise ou italienne est souterraine, en France nous atteignons 50 % et la population américaine s'approvisionne en eau souterraine à 53 %, voire 35% au Royaume-Uni [1, 3]. L'eau prélevée dans les nappes souterraines est utilisée principalement dans trois domaines : à des fins agricoles, industrielles et domestiques. Où, environ 50 % de cette eau est utilisée dans le secteur de l'agriculture pour l'irrigation [1]. Entre 25 et 40 % de cette eau douce approvisionne le secteur domestique en eau potable. Le reste est utilisé dans le secteur de l'industrie [2]. De plus, cette eau est également employée pour la production d'énergie.

L'eau est vitale pour l'humanité. Cette affirmation, quand bien même elle paraît évidente, reste contrebalancée aujourd'hui par une multitude de comportements abusifs et de modalités

de gestion inappropriées de cette ressource qui font craindre la raréfaction à moyenne échéance. Trois faits majeurs ont la plus lourde part de responsabilité dans la constitution de cette menace sur les ressources en eau douce renouvelable. Ce sont, l'irrigation, le gaspillage et la pollution.

La mise à mal de la qualité des eaux disponibles est un problème qui mérite d'être évoqué sérieusement et prend une importance croissante jour après jour. L'industrialisation de nos sociétés et les retombées dues à la pollution croissante qui l'accompagnent, du fait des rejets dont sont coupables les usines et moyens de locomotion, contribuent en effet à augmenter la teneur des cours d'eau en substances toxiques. A cela s'ajoutent les méfaits de l'irrigation qui contribuent à accentuer ce problème, voire à l'aggraver : l'eau qui sert à arroser les terres s'infiltre dans les sols avant de rejoindre les nappes souterraines et elle entraîne, dans sa course, toutes sortes de polluants et produits chimiques qui contribuent à souiller une eau qui est par définition très lente à se renouveler [2, 4].

Il faut distinguer la pollution des eaux souterraines de la pollution des eaux de surface, bien que ces deux types de pollutions soient liés. La pollution des eaux souterraines a essentiellement un impact sur la santé humaine et sur la disponibilité en eau potable. La pollution des eaux de surface va entraîner des effets multiples sur la faune et la flore ainsi que sur la qualité de vie de l'homme (qualité des eaux de baignade, réduction des zones de pêche ou risque pour la santé humaine en cas d'ingestion) [2, 4].

I-1-1. Les causes principales de pollution des eaux

L'activité humaine, qu'elle soit industrielle (chimie, papeterie, industrie agroalimentaire, etc.), urbaine, ou agricole (utilisation d'engrais et de pesticides), produit quantité de substances polluantes de toutes natures qui sont à l'origine de différents types de pollutions : des pollutions organiques (essentiellement d'origine animale), chimiques (fertilisants, pesticides, métaux, détergents...), biologiques (bactéries, virus et autres champignons), ou encore radioactives. Les causes de la pollution aquatique sont difficilement identifiables car les polluants peuvent être émis dans l'atmosphère, épandus sur les sols ou évacués directement dans les eaux usées avant d'être dissout et de se retrouver dans les eaux souterraines ou de surface.

I-1-1-1. Les différents types de pollution

Un polluant est une substance introduite artificiellement par l'homme dans le milieu naturel qui apparaît en totalité ou en partie comme un sous-produit de l'action humaine. , mais

aussi toute modification d'origine anthropogène affectant le taux ou/et les critères de répartition dans la biosphère d'une substance naturelle propre à tel ou tel milieu [5].

Un milieu aquatique est dit pollué lorsqu'on note la présence dans l'eau d'agents physiques, chimiques ou biologiques issues des activités humaines, qui la rendent impropre à son utilisation par l'homme et/ou perturbent les écosystèmes aquatique [2, 6].

Les polluants entrent dans l'environnement par deux grandes voies qui sont les sources ponctuelles et les sources diffuses :

-Les sources ponctuelles sont des points d'entrée fixes des contaminants ; elles sont plus faciles à maîtriser. Les sources ponctuelles peuvent être : des effluents des stations d'épuration, des eaux usées industrielles, des eaux usées domestiques et des lixiviats des décharges.

- Les sources diffuses quant à elles ne constituent pas des points fixes d'entrée, elles sont ainsi moins faciles à contrôler. Les voies d'entrées dites sources diffuses sont par exemple, les eaux de ruissellement, le lessivage des sols et les eaux souterraines. Les effluents des stations d'épuration ont été identifiés comme une des voies majeures d'entrée des polluants émergents[2, 4]. En effet, les analyses sur les effluents de stations d'épuration de différents pays comme, les États-Unis [7], le Japon [8], le Royaume-Uni [9], le Canada [10], la France [9], la Chine [11] et l'Espagne [6], ont révélé la présence de résidus de substances pharmaceutiques à des concentrations de quelques ng/L à quelques µg/L dans les stations d'épuration des eaux usées.

I-1-1-2. Les contaminants émergents

Le terme « polluant émergent » est aujourd'hui largement répandu, il regroupe les contaminants chimiques ou biologiques, sans statut réglementaire clairement défini. Il s'agit bien souvent de molécules, pas nécessairement d'usage nouveau que l'on trouve dans l'environnement au fur et à mesure de l'amélioration de la surveillance et des techniques analytiques[2].

Les polluants émergents (PE) ou le micropolluants émergents (MP), Polluants émergents ou contaminants préoccupants émergents (PEC), polluants prioritaires (PP), substances toxiques persistantes (STR), que l'on trouve actuellement, ils peuvent être d'origine industrielle ou provenir d'eaux usées municipales (domestiques), agricoles, hospitalières ou de laboratoire. A savoir, les stéroïdes, les médicaments (antibiotiques, hormones), les produits de dégradation de détergents non ioniques, les désinfectants, les phtalates, les retardateurs de flamme, les antioxydants, etc...

Ils se caractérisent par leurs effets à long terme sur la santé, comme l'apparition de cancers, en raison de leur accumulation et de leur persistance, même à très faibles doses [12].

Des études rapportées dans le Tableau I-1, ont montré que l'efficacité de l'élimination des polluants émergents par les techniques traditionnelles de traitement des eaux usées telles que la sédimentation, la floculation et le traitement des boues actives sont faibles [4].

La présence de ces contaminants émergents dans l'environnement peut entraîner des préoccupations, notamment des processus physiologiques anormaux et des troubles de la reproduction, une incidence plus importante du cancer, le développement de bactéries résistant aux antibiotiques et l'éventuelle toxicité accrue des mélanges chimiques. Les polluants émergents ne sont généralement pas surveillés dans notre environnement et elles ne sont pas réglementés dans notre eau potable [4]. Le décalage actuel des connaissances concerne leurs impacts incessants qui ont rarement été explorés.

I-2. Le traitement des eaux

I-2-1. Les Eaux usées

Tableau I- 1. Concentrations des divers contaminants émergents dans différente eaux.

Contaminants émergents	Eaux usées traitées	Eau de surface	Eau souterraine	Eau potable
Analgésiques et anti-inflammatoires	60 µg/L ^[13]	5 µg/L ^[6]	–	0,12 µg/L ^[14]
Lipid regulators	5 µg/L ^[15]	0,2 µg/L ^[16]	7,5 µg/L ^[17]	0,17 µg/L ^[14]
β blockers	9 µg/L ^[18]	2 µg/L ^[6]	–	0,27 µg/L ^[4]
Antibiotiques	6 µg/L ^[18]	1,9 µg/L ^[6]	0,2 µg/L ^[17]	–
Antiépileptiques	22 µg/L ^[4]	1,8 µg/L ^[15]	1,1 µg/L ^[17]	0,05 µg/L ^[4]
Estrone (E1)	< 0,1–19 ng/L ^[6]	< 0,1–17 ng/L ^[19]	–	0,20–0,60 ng/L ^[16]
17β-Estradiol (E2)	< 0,1–650 ng/L ^[19]	< 0,1–6,0 ng/L ^[15]	13–80 ng/L ^[20]	0,20–2,1 ng/L ^[17, 18]
Estriol (E3)	5,0–7,3 ng/L ^[4]	1,0–2.5 ng/L ^[20]		
Bisphénol A	4,8–258 ng/L ^[12]	0,5–250 ng/L ^[21]	3–1410 ng/L ^[12]	0,50–44 ng/L ^[17]
			Puits d'eau potable	eau souterraine

Les eaux usées sont des eaux altérées par l'activité anthropique causée par les rejets agricoles, domestiques, industriels, pharmaceutiques ou autres. Elles sont considérées comme polluées et doivent être traitées. Les eaux usées sont d'une composition complexe et souvent variable en fonction de leurs origines [2]. Ces eaux altérées peuvent contenir des pollutions carbonées, azotées, phosphorées, des microorganismes et des micropolluants tels que des pesticides, des colorants, des composés phénoliques, des composés organiques volatils (COV) et des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs). Les eaux résiduaires admises à l'entrée d'une STEP sont traitées principalement par procédés de traitements biologiques ou physico-chimiques, afin d'éliminer les polluants présents dans l'eau avant leur rejet dans le milieu naturel.

I-2-2. Les normes et la réglementation pour les eaux usées

Les normes relatives à la qualité des eaux (potables, résiduaires) ont été notamment conçues afin de préserver la vie aquatique et humaine. Elles visent à fournir aux consommateurs une eau qui ne puisse pas constituer un risque pour la santé. Les normes et les modalités d'application sont différentes d'un pays à un autre. Avec le temps, les normes qui régissent les eaux ont été évoluées et se sont renforcées face aux nouveaux défis. Par exemple, en l'espace de cent ans, les normes françaises, ont profondément évolué. Ainsi, en 1885 la potabilité d'une eau était définie à l'aide de six paramètres seulement. Ces paramètres étaient d'abord des paramètres simples comme la saveur et la clarté. Aujourd'hui, la liste et les concentrations maximales admissibles (CMA) associées à la qualité de l'eau potable ont été établies en fonction de différentes nuisances. Les normes ne sont pas définitives, car le rejet des eaux usées industrielles augmente la quantité et la diversité des produits toxiques présents dans l'eau [1, 6]. Aujourd'hui, au niveau européen la Directive Cadre sur l'Eau (DCE 2000/60/CE) du 23 octobre 2000 est probablement la législation la plus importante sur l'eau, ayant l'intention d'intensifier la surveillance et le contrôle des polluants dans les écosystèmes, qu'il a pour but de mieux protéger la santé humaine et l'environnement contre les risques que peuvent présenter les produits chimiques [6, 22]. La DCE établit un cadre réglementaire pour la protection globale des ressources en eau douce, saumâtre ou salée, superficielle ou souterraine et côtière. Elle a pour objectif majeur d'atteindre un bon état écologique et chimique des eaux d'ici 2027, avec un bilan réalisé sur l'atteinte de ces objectifs en 2015 [22]. L'UE a également mis en place un règlement européen n° 1907/2006, entré en vigueur le 1er juin 2007, concernant

l'enregistrement, l'évaluation, l'autorisation et la restriction des substances chimiques (REACH) [23]. La réglementation REACH demande aux industriels une évaluation des risques engendrés par les produits chimiques qu'ils utilisent et de fournir à leurs utilisateurs toutes les informations de ces produits (EC 1907/2006). La DCE a également exigé la réduction, voire même la suppression des rejets de certaines substances chimiques dangereuses listées dans la directive européenne directive 2013/39 / UE [24]. Cela conduirait à la suppression des émissions des substances dangereuses prioritaires (SDP) dans une vingtaine d'années et le respect des Normes de Qualité Environnementale (NQE). La directive 2013/39 / UE définit une liste de 45 polluants dans une ou plusieurs catégories de substances contenant des pesticides, des additifs et des produits industriels, des produits pharmaceutiques, des produits de soins de santé, des hormones stéroïdes, des médicaments à usage collectif, des additifs alimentaires, des agents de surface [25]. Cette liste des substances prioritaires n'est pas définitive, la norme prévoit une révision de cette liste tous les 5 ans. Selon la fréquence, les concentrations et les effets dans l'environnement, un composé peut se voir être ajouté dans la liste des substances prioritaires [26].

Cependant, étant donné que plusieurs (SDP) ne sont actuellement pas inclus dans les programmes de surveillance de routine au niveau de l'UE, mais qu'ils peuvent poser un risque écotoxicologique important, une étude récente (Brack et al., 2017) propose des solutions spécifiques pour la prochaine révision de la DCE en 2019 [6, 26]. Sur l'évolution des projets de collaboration de l'UE et des contributions de Norman Networks. Ainsi, dix recommandations visant à améliorer la surveillance et à renforcer la priorisation globale des polluants, afin de favoriser une évaluation cohérente et de soutenir une gestion des eaux de surface axée sur les solutions, ont été élaborées. L'Environmental Protection Agency des États-Unis réglemente 126 polluants prioritaires, y compris les métaux lourds et les produits chimiques organiques, ainsi que leurs méthodes d'analyse spécifiques (US EPA, 2014) [27]. Un groupe plus restreint de 12 substances dits 'polluants émergents' comprend Polluants Organique Persistants (POP), définis comme des substances chimiques qui persistent dans l'environnement, se bioaccumulent tout au long de la chaîne alimentaire et risquent d'avoir des effets néfastes sur la santé humaine et l'environnement, ont été récemment ajouté aux annexes de la **convention de Stockholm** sur les polluants organiques (Convention de Stockholm, 2017), qui répertorié 28 POP sont répertoriés, regroupés en 3 catégories: pesticides, produits chimiques industriels et sous-produits chimiques non intentionnels.

I-2-3. Réglementation en Algérie

Les réglementations particulières sur les polluants émergents en Algérie sont en cours d'évolution, pour le présent. Le contenu des textes normatifs algériens est reconnu, deux grands types de classification [28, 29] :

Type I : paramètres organoleptiques (sous-types : facteurs physiques, facteurs chimiques : substances minérales, organiques.)

Type II : paramètres chimiques d'importance sanitaire (sous-types : composants minéraux, composants organiques, pesticides, métabolites issus des désinfectants)

Dans les normes homologuées (décret exécutif n°14-96 du 4 mars 2014), la classification des paramètres en deux catégories est très insuffisante. Elle ne fournit aucune indication sur l'importance et priorité.

La réutilisation des eaux usées épurées à des fins agricoles, municipales et industrielles est règlementée par les normes spécifiques physico-chimiques et biologiques (Algérienne N°17683) qui sont gérées par l'Institut Algérien de Normalisation IANOR [28, 30, 31]

Depuis la indépendance. L'Algérie a ratifié plusieurs protocoles internationaux conclus dans le cadre de protection de l'environnement.

Cependant, le gouvernement a déjà pris certaines mesures à travers des plans et des programmes nationaux de recherche et de développement durable .

Le centre national de toxicologie de l'Institut Pasteur a lancé une première étude d'une grande envergure de biosurveillance à travers les 38 wilayas. Cette étude va permettre d'identifier les différents métaux lourds, polluants toxiques et cancérigènes présents dans les eaux en Algérie. En collaboration avec l'Office national de statistiques, elle sera menée avec une coopération de l'OMS.

Dans le cadre de la coopération Algéro-Union européenne le secteur a bénéficié de financement pour l'élaboration de plusieurs études stratégiques dans le cadre du programme Eau II, il s'agit notamment de ;

La mise en œuvre d'un plan d'action élaboré pour les quinze prochaines années et permettra notamment de préserver les ressources en eau, de protéger la santé des populations, de développer l'irrigation des terres agricoles et d'améliorer la qualité des eaux.

La mise en place d'un Schéma National de Développement de l'Assainissement (SNDA), visant à doter le secteur de l'assainissement d'un outil de planification performant, permettant de définir la stratégie nationale algérienne en matière d'assainissement des eaux usées, et ce, à l'échelle des agglomérations et jusqu'à l'horizon 2030 [32, 33]. Le SNDA prévoit également

une stratégie d'amélioration de la gouvernance de l'assainissement afin de placer les institutions algériennes dans les meilleures conditions pour relever le grand défi que constitue la gestion efficace de l'assainissement dans les années à venir [32, 33].

I-2-4. Les procédés conventionnels de traitement des eaux

Les systèmes traditionnels de traitement des eaux usées comprennent pour la plupart des procédés de traitement permettant d'intervenir à différentes échelles des pollutions. Les STEP comportent trois phases principales : le traitement primaire ou prétraitement, le traitement secondaire et le traitement tertiaire. Ces traitements sont soit physiques, soit physicochimiques ou soit biologiques.

I-2-4-1. Le traitement primaire

Le traitement primaire, permet d'éliminer de l'eau, les matières en suspension (déchets grossiers, sables...) et les huiles. Ce traitement comprend plusieurs opérations : Parmi les technologies les plus couramment utilisées à ce stade de l'épuration, on trouve le décanteur primaire (DP), le décanteur-digester (DD), la fosse septique (FS) pour les procédés physiques et la coagulation-floculation-décantation primaire (CF-DP) en tant que procédé physico-chimique. A ce stade du processus de traitement et une fois l'eau usée brute débarrassée des matériaux « grossiers » (déchets, sables, graisses, matières en suspension de grande taille, ...), on obtient en sortie un effluent dit effluent primaire. Cette méthode est commune à toutes les stations d'épuration des eaux usées urbaines [4].

I-2-4-2. Le traitement secondaire

Le traitement secondaire, dépend des procédés biologiques couplés ou non à des procédés physico-chimiques, la dégradation biologique (aérobie ou anaérobie) des substances organiques ou nutritives. Parmi les différentes techniques de traitement biologique utilisées dans les STEP, comme les bioréacteurs à lit fixe et les lits bactériens (LB), les bioréacteurs à membrane (BAM), la coagulation des matières en suspension (MES), etc., la technique la plus connue est la boue activée (BA). Les substances organiques et l'azote sont éliminés sous certaines conditions par les stations à boues activées par la formation de floc biologique utilisant de l'oxygène dissous.

Les procédés physico-chimiques regroupent la filtration, la coagulation, la floculation, la décantation [2, 4, 5].

Le traitement secondaire conduit à un abattement de 70 à 90 % des matières en suspension, de 50 à 75 % en demande chimique en oxygène (DCO), de 55 à 80 % en demande biochimique en oxygène sous 5 jours (DBO5) et une partie de la pollution carbonée [4]. Le traitement secondaire a un taux d'abattement supérieur à 70 % à l'exception de certains métaux (B, Li, Rb, Mo, Co, As, Sb et V) qui ne peuvent pas être traités à partir de ce traitement biologique dû à leur faible capacité d'adsorption [2, 5, 6]. Aux vues des normes de rejet des effluents secondaires décrites dans l'arrêté du 22 Juin 2007 de U.E et OMS, cette efficacité de traitement peut suffire pour un rejet direct dans le milieu naturel.

I-2-4-3. Le traitement tertiaire

On le réalise après les traitements primaires et secondaires afin d'éliminer des éléments nutritifs résiduels, des polluants organiques résistants, des métaux, des pigments et micropolluants bio-récalcitrant. Traditionnellement, les traitements tertiaires les plus répondus dans une perspective de réutiliser les eaux usées épurées sont [2, 4, 21] :

- L'adsorption sur du charbon actif en grain : sa structure poreuse permet l'adsorption d'une large gamme de micropolluants.
- Les procédés membranaires (la micro ou ultra filtration, l'osmose inverse).
- Des procédés d'oxydation avancée : peroxyde d'hydrogène et ultra-violet en association avec l'ozone pour intensifier l'oxydation.
- L'ozonation : l'ozone est un puissant oxydant permettant la dégradation de substances chimiques présentes dans les mélanges gazeux et liquides.

Ces procédés de traitement tertiaires démontrent de hautes performances vis-à-vis de la désinfection des microorganismes, il n'en demeure pas moins qu'ils présentent des inconvénients pouvant remettre en question leur utilisation future. En effet, l'ozonation a été largement utilisé pour l'élimination d'une grande gamme de produits, mais aussi l'utilisation de l'ozone cause aussi la génération de sous-produits toxiques [34], il est sensible aux composés organiques contenus dans les matières en suspension de l'effluent, ce qui nécessite une filtration préalable avant l'étape de désinfection. De plus, ce type de procédé présente des coûts d'installation et de fonctionnement élevés (0,56 Euro/m³) [2, 5, 34]. Les procédés membranaires sont de plus en plus utilisés dans les processus de séparation. Cependant, cette technologie ne

permet pas la suppression ou la dégradation du contaminant, mais seulement son transfert à une nouvelle phase (la membrane), où il se trouve sous forme plus concentrée. Quant à l'utilisation des UVC, le processus ne génère pas de sous-produits toxiques. Cependant, il est souvent limité par la présence de matière en suspension dans l'effluent, de la durée de vie et de la maintenance des lampes UV ainsi que du coût énergétique de fonctionnement. Les traitements conventionnels des stations d'épuration actuelles n'abattent que 90 % des substances totales présentes entre l'entrée et la sortie du procédé de traitement [2, 34]. Ces derniers se retrouvent donc dans les effluents et sont rejetés dans l'environnement. Il devient crucial de faire appel à des procédés complémentaires intégrés en aval des stations d'épuration. De nouvelles techniques émergentes, appelées procédés d'oxydations avancées, donnent des résultats prometteurs pour traiter efficacement ces polluants persistants.

I-3. Les Procédés d'Oxydation Avancée (POAs)

Ces dernières années, diverses technologies de dépollution des eaux ont été mises au point. Parmi ces technologies figurent les procédés d'oxydation avancés (POA). Les processus font l'objet de nombreuses recherches scientifiques pour les appliquer à l'échelle industrielle. Le concept de processus d'oxydation avancés a été défini par Glaze et al (1987) [35] comme un processus qui conduit à la génération de radicaux libres très réactifs aux polluants organiques.

Les processus (POA) permettent d'éliminer et d'oxyder des polluants organiques difficiles à traiter par les méthodes de traitement conventionnelles, comme les boues activées et la biofiltration. Ce sont des techniques de la dernière génération développées dans ce domaine. Leur but est la minéralisation totale des polluants en CO_2 , H_2O et en composés inorganiques. Si la charge polluante est trop élevée pour une minéralisation totale, elles visent au moins la dégradation des polluants en composés moins toxiques et si possible moins concentrés. Les procédés d'oxydation physico-chimiques permettent la destruction des polluants cibles et non la séparation ou le changement de phase comme la séparation des matières ou les procédés de transfert [36].

Les procédés d'oxydation avancée (POA) sont des procédés reposant sur la génération d'espèces réactives de l'oxygène (ROS) et plus particulièrement sur la génération de radicaux hydroxyles (HO^\bullet). La mise au point de POA pour le traitement de l'eau contaminée par des matières organiques résistantes aux traitements biologiques est une tentative de tirer parti de la non-sélectivité et de la rapidité des réactions aux $^\bullet\text{OH}$. Le radical hydroxyle est en outre une

espèce radicale dont le pouvoir oxydant est très élevé par rapport aux autres oxydants conventionnels utilisés pour le traitement de l'eau (tableau I-2).

Les procédés d'oxydation avancée (POA) sont répertoriés en quatre catégories :

- 1- POA basés sur la photolyse (UV, UV/H₂O₂),
- 2- POA basés sur l'ozonation (O₃, O₃/UV, O₃/H₂O₂, O₃/H₂O₂/UV),
- 3- POA basés sur la réaction de Fenton (Fe²⁺/H₂O₂, Fe²⁺/H₂O₂/UV, Fe³⁺/H₂O₂/UV, électro-Fenton),
- 4- POA basés sur l'utilisation de semi-conducteurs (ex : ZnO/UV) : photocatalyse.

D'autres processus peuvent également être classés comme POA, comme la sonolyse ou la radiolyse [36]. L'oxydation chimique par le persulfate est aussi une méthode récemment utilisée pour la dégradation des polluants organiques. Ce procédé est basé sur la génération directe de radicaux sulfate (SO₄^{•-}), qui à leur tour peuvent générer des radicaux hydroxyle (-HO[•]). Les principaux POA sont représentés dans la figure I-2

Tableau I- 2. Potentiels normaux d'oxydoréduction des principaux oxydants utilisés dans le domaine du traitement des eaux.

Couple redox	Potentiel (V/ENH)	Réf
$\cdot\text{OH} + e^- \rightarrow \text{OH}^-$	2,87	[37]
$\text{SO}_4^{\cdot-} + e^- \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$	2,60	[38]
$\text{SO}_5^{\cdot-} + e^- \rightarrow \text{SO}_5^{2-}$	1,10	[38]
$\text{HSO}_5^- + 2\text{H}^+ + 2e^- \leftrightarrow \text{HSO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O}$	1,82	[38]
$\text{HSO}_5^- + \text{H}^+ + 2e^- \leftrightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	1,75	[38]
$\text{SO}_5^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2e^- \leftrightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{OH}^-$	1,22	[39]
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2e^- \leftrightarrow 2\text{SO}_4^{2-}$	2,01	[39]
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{H}^+ + 2e^- \leftrightarrow 2\text{HSO}_4^-$	2,12	[39]
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- \leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1,78	[37]
$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2e^- \leftrightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	20,8	[37]
$\text{O}_3 + 2\text{H}_2\text{O} + 2e^- \leftrightarrow \text{O}_2 + 2\text{HO}^-$	1,24	[37]

Dans ce travail, on s'intéressera plus particulièrement à la photocatalyse hétérogène ainsi qu'à l'oxydation chimique par le persulfate. En effet, ces procédés ont montré leur efficacité dans la dégradation de contaminants organiques tels que les antibiotiques, et se révèlent être des alternatives prometteuses.

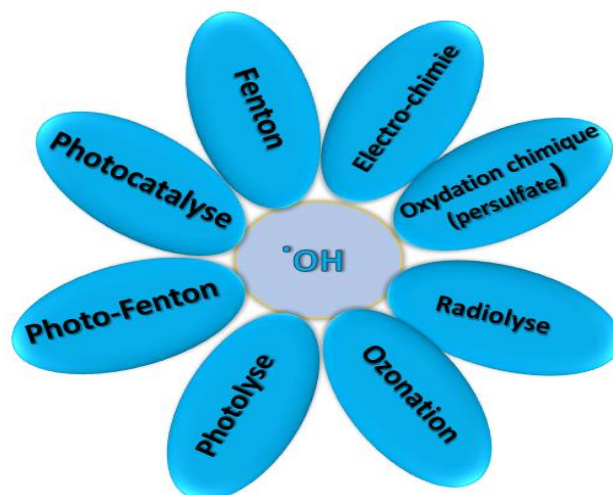


Figure I- 1. Les procédés d'oxydation avancée.

I-3.1. La photocatalyse hétérogène

Parmi les différentes POA, les processus photocatalytiques hétérogènes peuvent efficacement réduire un large éventail de polluants à la température et à la pression ambiantes sans générer de produits intermédiaires nocifs [40]. Le terme photocatalyse désigne la combinaison de la photochimie et de la catalyse. Elle est donc l'action d'une substance nommée « photocatalyseur » qui augmente, sous l'action de la lumière, la vitesse d'une réaction chimique thermodynamiquement possible sans intervenir dans l'équation bilan de la réaction.

En 1972, Fujishima et Honda ont mis en évidence le principe de la photocatalyse sur la réaction de séparation de l'eau en hydrogène et oxygène par TiO_2 [41], ouvrant ainsi un nouveau champ de recherche dans le domaine de la photocatalyse hétérogène. Depuis lors, de nombreux travaux ont été consacrés à la compréhension du phénomène photocatalytique et de ses applications dans le domaine de la dépollution de l'eau.

I-3.2. Mécanisme de photocatalyse pour semiconducteur

Dans un procédé photocatalytique idéal, les polluants organiques sont minéralisés en dioxyde de carbone (CO_2), eau (H_2O) et acides minéraux en présence de particules de ZnO , par exemple. Les réactions photocatalytiques sont initiées lorsque la particule de ZnO absorbe des photons avec des énergies supérieures à celle de son énergie de bande interdite de gap électronique du semi-conducteur. Ainsi les électrons sont excités et passent de la bande de valence pleine (V_B) à la bande de conduction (C_B), laissant un vide appelé trou ($h_{V_B}^+$) (hole en

anglais) et un électron (e_{CB}^-) à la surface de la particule ZnO. On a donc la création pairs électrons/trous (Eq. (I-1)) [42]. Il est à noter que les trous photogénérés dans la bande de valence se recombineront avec les électrons photo-excités dans la bande de conduction et se dissiperont sous forme de chaleur (Eq. (I-2)). La présence d'oxygène en tant que capteurs d'électrons conduit à la formation des radicaux superoxydes (Eq. (I-3)).

La réaction de (h_{VB}^+) avec OH^- (Eq. (I-4)) peut entraîner la formation de radicaux hydroxyles. Le radical hydroxyle est un oxydant non sélectif extrêmement fort ($E^0 = +2.80$ V) qui conduit à une minéralisation partielle ou complète des matières organiques (Eq. (I-5)). De plus, le potentiel oxydant élevé du trou dans le photocatalyseur permet également l'oxydation directe de la matière organique en produits intermédiaires réactifs comme indiqué à l'équation (I-6). Les radicaux superoxydes par la suite on subit une protonisation qui a produit un radical hydroperoxyde (HOO^\bullet), puis H_2O_2 (Eqs. (I-7), (I-8), (I-9)). Il convient aussi de noter que les radicaux (HOO^\bullet) se comporte comme des inhibiteurs de la réaction de recombinaison électron-trous.



Les processus généraux du mécanisme de photocatalyse sont illustrés dans la figure I-2

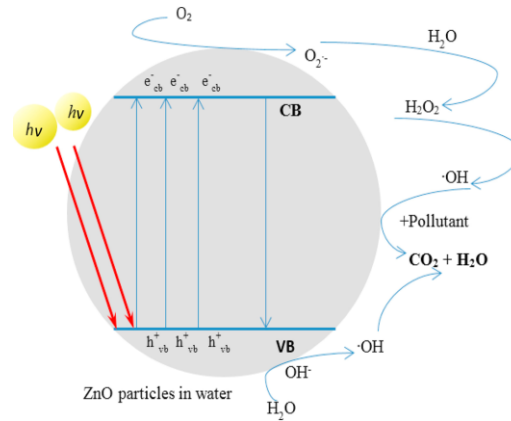


Figure I- 2. Représentation schématique du mécanisme de photocatalyse pour l'oxydation de polluants organiques.

I-3-3. Paramètres affectant le procédé photocatalytique

I-3-3-1. Modèle cinétique

Dans la littérature, diverses lois cinétiques sont généralement utilisées pour décrire l'évolution de la cinétique de dégradation d'une molécule photodégradée. Pour représenter les vitesses de dégradation de polluants, les cinétiques mises en jeu sont décrites à partir de relations mathématiques basées sur la chimie ou le rayonnement [43]. Actuellement, il n'existe pas de loi cinétique universelle pour représenter le taux de dégradation des polluants organiques en fonction du flux de photons et de la concentration des polluants [44]. Le modèle de Langmuir-Hinshelwood suppose que l'adsorption-désorption des molécules est une étape rapide par rapport à la réaction chimique. L'adsorption-désorption n'est donc pas une étape limitante du schéma réactionnel. Ce modèle suppose que le nombre de sites d'adsorption à la surface du matériau est fixe et que chaque site ne peut adsorber qu'une seule espèce (adsorption monocouche). De plus, l'interaction entre les espèces adsorbées est négligée, ce qui permet de considérer une énergie d'adsorption constante [45]. Langmuir-Hinshelwood suit une réaction de quasi premier ordre avec le taux de décomposition photocatalytique (r) défini par :

$$r = \frac{dC(t)}{dt} = C k_{obs}(t) \quad (I-11)$$

Où k_{obs} est la constante de vitesse observée et $C(t)$ est la concentration des réactifs au temps t .

Lorsque la concentration est très faible, la constante de vitesse apparente (k_{app}) peut être déterminée à partir du modèle simplifié de Langmuir-Hinshelwood, comme indiquée la relation ci-dessous :

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = C k_{app} t \quad (I-12)$$

Où C_0 est la concentration initiale de la substance avant photocatalyse. Par conséquent, l'ajustement linéaire entre $\ln(C_0/C)$ et le temps d'irradiation illustre le taux de décomposition photocatalytique.

Par ailleurs, le modèle L-H en photocatalyse a fait l'objet de plusieurs critiques car il ne prend pas en compte l'intensité du flux lumineux dont dépend le taux de dégradation photocatalytique. En outre, la linéarisation de ce type de loi de vitesse L-H est particulièrement affectée par de faibles concentrations pour lesquelles il existe également une erreur expérimentale plus élevée.

I-4. Optimisation du ZnO comme photocatalyseur

I-4-1. Propriétés de l'oxyde de zinc

L'oxyde de zinc possède une bande interdite directe d'environ 3,4 eV à 300 K. Une autre caractéristique importante du ZnO est sa forte liaison excitonique d'environ 60 meV [46]. C'est un excellent oxyde semi-conducteur qui possède d'excellentes propriétés électriques, mécaniques et optiques intéressantes, avec une bonne activité photocatalytique. De plus, tel que rapporté par Liang et coll [47], le coût de production de ZnO est jusqu'à 75 % inférieur à celui des nanoparticules de TiO_2 et Al_2O_3 . Les avantages du ZnO par rapport au TiO_2 ont conduit à proposer leur utilisation dans les photocatalyses hétérogènes, selon Herrmann et al [48].

I-4-2. Propriétés structurales

Dans des conditions normales de température et de pression, le ZnO se cristallise dans la structure de la Wurtzite. Cette structure est une pile de couches doubles compactes (Zn et O), le long de l'axe [0001] également appelé l'axe c. Chaque atome de Zinc (en site tétraédrique) est entouré de quatre atomes d'oxygène et inversement. La coordinence 4 est typique des liaisons covalentes de type sp^3 . Cependant la liaison O-Zn possède également un caractère fortement ionique en raison de la forte électronégativité de l'atome d'oxygène. Les molécules d'oxyde maintiennent donc, dans une certaine mesure, leur individualité, contrairement à ce que l'on attendrait d'un cristal purement ionique ou purement covalent [49, 50].

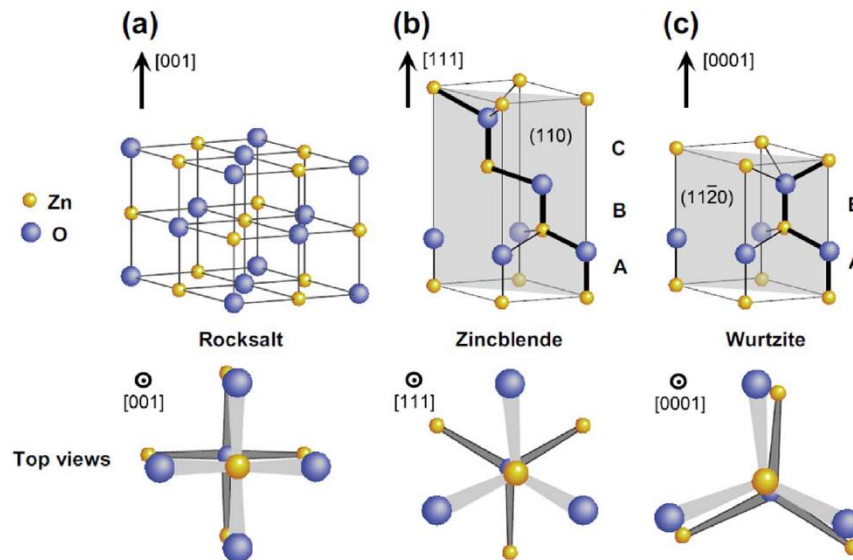


Figure I-3. Représentation des structures cristallines en ZnO : (a) du cubic rocksalt (B1), (b) du zincblende cubique (B3) et (c) de la wurtzite hexagonale (B4)49.[51].

En outre, sa structure en wurtzite n'est pas centro-symétrique. Le ZnO cristallisé sous cette forme à la propriété d'être un matériau polaire le long de son axe c. La face zinc (Zn) est notée par convention (0001) ou (+c) alors que la face oxygène (O) est notée (000-1) ou (-c). La structure polaire du ZnO, liée à sa structure wurtzite, entraîne l'apparition d'une polarisation macroscopique même en l'absence de déformation. Le ZnO a donc une polarisation non nulle le long de l'axe c, appelée polarisation spontanée, de valeur $-0,05 \text{ C.m}^{-2}$ [50]. A cette polarisation spontanée s'ajoute une polarisation piézoélectrique si le matériau est sous contrainte (ce qui est le cas, par exemple, dans le cas des structures à puits quantiques). Il convient également de noter que la présence de ce champ électrique interne (spontané et piézoélectrique) est à l'origine d'un effet Stark quantique confiné qui réduit l'efficacité radiative dans le quantum alors polaire [51]. Le champ électrique interne provoque une séparation spatiale des électrons et des trous. Les recombinaisons sont alors moins probables et la lumière émise est décalée vers de grandes longueurs d'onde [51, 52].

La figure I-3 montre les structures cristallines du ZnO. L'oxyde de zinc est généralement un semi-conducteur intrinsèquement de type n avec la présence de défauts intrinsèques tels que la vacance en oxygène (V_O), des interstitiels de zinc (Zn_i) et des vacance en zinc (V_{Zn}) qui vont altérer ses caractéristiques optiques et comportement électrique [53]. Il est observé qu'un V_O plus élevé peut produire plus de porteurs de charge électronique [54]. Des études précédentes ont révélé que le ZnO de type n peut être facilement obtenu par la voie des dopages intrinsèques ou extrinsèques[49].

I-4-3. Propriétés électro-optiques

La structure des bandes et les états électroniques de ZnO wurtzite ont été calculés par plusieurs approches théoriques et expérimentale [50]. La figure I-4 (a) montre le calcul de la structure de la bande en utilisant l'approximation de densité locale (*Local Density Approximation (LDA)*) et en incorporant des pseudo-potentiels corrigés par auto-interaction atomique (SIC-PP)[21, 55].

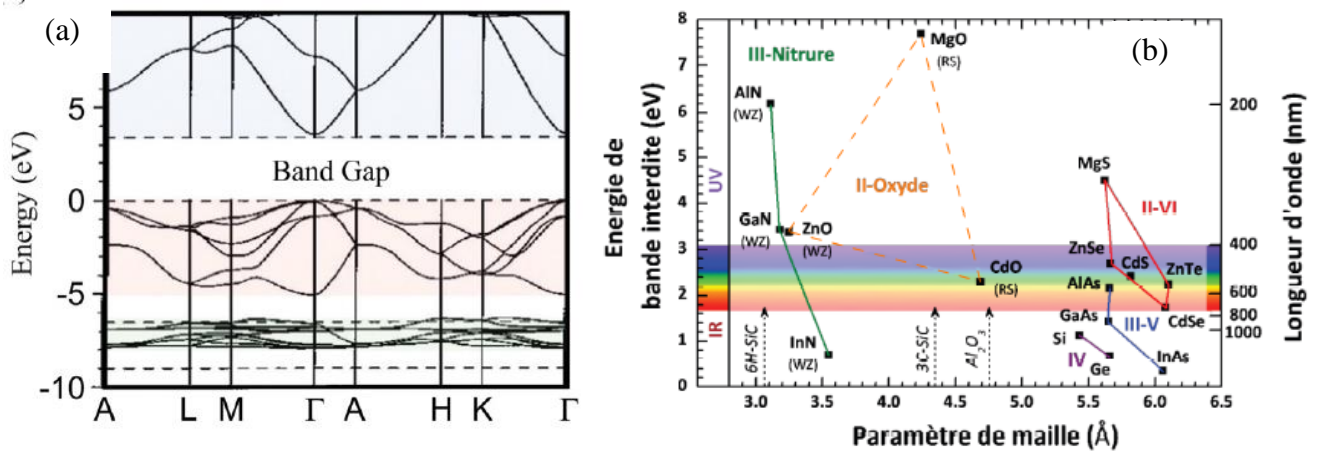


Figure I- 4- Diagramme de bande théorique du ZnO en structure Wurtzite. (b) Énergie de Gap du ZnO et de divers semiconducteurs en fonction de leur paramètre de maille [21, 55].

Dans la bande de valence, les bandes situées entre -10 et -5 eV correspondent aux niveaux Zn 3d, tandis que les 6 bandes supérieures de -5 eV à 0 eV sont principalement des orbitales O2p. Les deux premières bandes de la bande de conduction (CB) correspondent à des niveaux de Zn4s. La valeur de l'écart de bande de gap obtenue à partir de ce calcul a été évaluée à 3,77 eV [21, 48, 55]. Les propriétés optiques et électriques de la wurzite monocristalline sont présentées au Tableau I-3.

De ce fait, le ZnO a été utilisé spécifiquement dans les appareils électroniques de forte puissance, comme les appareils à émission de champ. En outre, le ZnO modifié a également été utilisé comme électrode conductrice transparente pour plusieurs types de dispositifs optoélectroniques [42].

Tableau I- 2. Propriétés optiques et électriques de la ZnO wurzite [42].

Propriété	Valeur
Bande de gap	3,2-3.7 eV (direct)
Énergie de liaison d'exciton	60 meV
Masse effective des électrons (M*)	0,24-0,30 m _e
Masse effective du trou (mh*)	0,45-0,60 m _e
Mobilité de Hall d'électrons à 300 K pour n-type (me)	200 cm ² V ⁻¹ S ⁻¹
Mobilité de Hall d'électrons à 300 K pour type p	5-50 cm ² V ⁻¹ S ⁻¹
Indice de réfraction (nw, ne)	2,008, 2,029
Concentration intrinsèque du support (n)	<10 ⁶ cm ⁻³
Dopage de support de fond	n-type: 10 ²⁰ electron cm ⁻³ p-type: 10 ¹⁹ trous cm ⁻³
Optical transmission, T (1/a)	80-95%

I-4-4. L'améliorer de l'efficacité de photocatalyseur ZnO

Le désavantage principal du photocatalyseur de ZnO est sa large bande interdite, qui n'est active que sous rayonnement UV, ce qui limite son efficacité à utiliser la lumière visible. Ajouté à cela la recombinaison des paires photos générées de l'électron-trou, qui est un autre inconvénient majeur de la photocatalyse des semi-conducteurs [42, 48]. Cette recombinaison diminue le rendement quantique et provoque une perte d'énergie. Par conséquent, le processus de recombinaison (h⁺-e⁻) devrait être inhibé pour permettre un bon rendement photocatalytique [42].

Pour pallier ces inconvénients, les chercheurs ont mis au point plusieurs méthodes, telles que le dopage par des atomes métalliques et non-métalliques, le dopage par des métaux nobles, le couplage avec d'autres semi-conducteurs ou matériaux carbonés [42, 45, 48].

La réduction de l'écart de bande par dopage du ZnO peut être obtenue par trois approches principales, que sont illustrés sur la figure I-5.

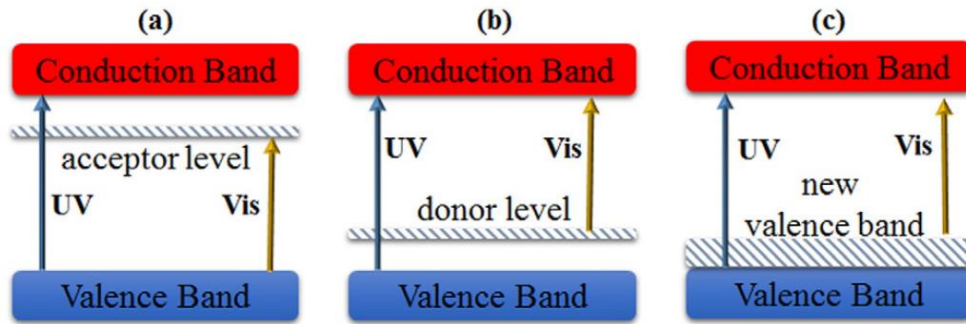


Figure I- 5. Représentation schématique des niveaux d'énergie du ZnO dopé : (a) niveau de l'accepteur, (b) niveau du donneur avec dopage métallique, (c) formation d'une nouvelle bande de valence par dopage non métallique.

Il est prouvé que le dopage métallique déplace le bord d'absorption du photocatalyseur semi-conducteur dans le domaine visible en utilisant moins de 10 % de cations [56]. L'interaction des états cationiques du métal avec la bande de valence ou de conduction du ZnO conduit à la création de niveaux intra-bande dans la bande interdite, ce qu'induit à une réduction de la bande de gap. La figure I-5 (a) montre un dopage de type p avec des ions métalliques comme accepteurs d'électrons, ce qui a pour effet d'introduire un niveau inférieur à la bande de conduction originale dans l'espace de bande. Par ailleurs, le dopage de type n des ions métalliques en tant que donneur d'électrons crée un niveau supérieur à la valence (voir figure I-5(b)). Ces nouveaux états sont capables d'absorber la lumière avec des longueurs d'onde plus longues. En fonction de l'électronégativité, de rayon ionique, le dopant métallique peut occuper des sites de substitution ou interstitiels dans le réseau ZnO. Bien que les états de niveau intermédiaire créés par le dopage des métaux étendent l'absorption de la lumière à la lumière visible, ils peuvent participer à l'inhibition de la recombinaison électro électron-trou [42, 57].

Dans le cas du dopage non-métallique, comme la montre la figure 5(c), le dopage crée un nouvel état de la bande de prévalence qui entraîne une réduction de la bande interdite en augmentant la valeur maximale de la bande de valence. Contrairement au dopage métallique, le dopage non métallique est moins susceptible de former des centres de recombinaison. Il est aussi plus efficace pour améliorer l'activité photocatalytique du ZnO sous lumière visible [42, 57].

I-4-4-1. Le dopage non métallique

Des études récentes ont démontré que les dopants non métalliques comme l'azote, le carbone, le soufre et le fluor peuvent modifier l'écart de la bande interdite de ZnO par substituant au V_O , ce qui entraîne une plus grande vacance d'oxygène à la surface des

nanoparticules. Plus précisément, C, F, O et N peuvent se propager à travers les interstices du réseau et se lier aux atomes par un processus d'oxydation grâce à leurs tailles extrêmement petites [48, 58].

La substitution des atomes d'oxygène du réseau par le dopage des non-métaux dans le réseau cristallin de ZnO a été largement étudiée. Les éléments de dopage ne doivent pas seulement nécessiter avoir une électronégativité inférieure à celle de l'oxygène, ils doivent aussi avoir un rayon atomique similaire à celui de l'atome d'O ; ces deux conditions sont des facteurs nécessaires à un dopage efficace. Les dopants, tels que C, N et S, peuvent former des niveaux d'énergie intermédiaires dans la bande interdite et donc augmenter les activités photocatalytiques dans la lumière visible [58].

I-4-4-2. Le dopage par des métaux

Récemment, des études ont montré les avantages de dopage de ZnO par les métaux, tels que les métaux alcalins, les métaux des terres rares, les métaux de transition et les métaux nobles. L'ajout de ces métaux dans la matrice de ZnO conduit à l'amélioration de l'efficacité photocatalytique [48, 58, 59].

➤ Dopage par des métaux de transition

Les métaux de transition et leurs cations possèdent une sous-couche d non remplie. Il est possible d'introduire facilement dans le réseau ZnO des métaux de transition ayant des rayons atomiques similaires à ceux du rayon atomique du Zn. De nombreux métaux de transition, dont le Fe [60], Co [2], Ni [60], Mn [60], Cr [5], V [60], Cu [60] ont été utilisés comme dopant de l'oxyde de zinc. Le décalage de la bande d'absorption vers le rouge est engendré par le transfert de charge émergent entre les électrons de la sous-couche d des métaux de transition et la BC ou la BV du ZnO [8, 9]. De plus, il est possible qu'un atome de métal, dans ces conditions, puisse générer un nouvel état électronique dans la bande interdite du ZnO, qui piège ensuite les électrons excités et inhibe la recombinaison de la paire e^-/h^+ [8, 9].

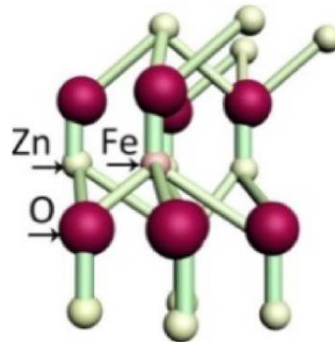


Figure I- 6. La structure cristalline du ZnO dopé au Fe [62].

Ainsi, la nature et la concentration de ces métaux de transition dopants sont les principaux facteurs affectant la performance photocatalytique du ZnO. Dans ce cas, l'incorporation d'ions métalliques comme le Fe^{3+} peut contribuer à une augmentation des défauts d'oxygène sur la surface de ZnO, ainsi qu'une augmentation de la densité de charge du ZnO, ce qui peut ensuite induire une meilleure performance des nanocatalyseurs [48, 59, 61]. La distribution de O, Zn et Fe dans le réseau de nanoparticules de ZnO dopé au Fe, illustrée dans figure I-6, des travaux de Wang et al [62].

➤ Le dopage par les métaux nobles

Le dopage par des métaux nobles modifie non seulement les sites réactifs des NP de ZnO, mais participe également comme co-catalyseur pour la photodégradation des polluants organiques. De plus, le métal noble (Cu, Ag, Au) peut piéger les électrons photogénérés et améliorer l'absorption lumineuse du ZnO par résonance plasmonique de surface (SPR). Les métaux nobles peuvent favoriser la séparation des paires d'électrons photo-induites par des trous électriques [48, 58]. En outre, une double couche de charge entoure les NPs de ZnO dopé avec les ions métalliques, ce qui favorise leur stockage d'électrons.

➤ co-dopants

La recombinaison rapide des paires d'électrons peut également être inhibée par la présence de co-dopants. Il a été démontré que l'efficacité de photodégradation des co-dopants ZnO est supérieure à celle du ZnO non dopé et du système ZnO simplement dopé. Ceci peut être dû au fait que les co-dopants piégeront simultanément l'électron photo généré de la bande de conduction de ZnO et réduisant ensuite le taux de recombinaison [48, 59, 61]. Par conséquent, la génération photo-induite de paires d'électron-trous se maintiendra, ce qui entraînera la production d'une grande quantité d'anions radicaux superoxyde hautement actifs $\text{O}_2^{\cdot-}$ et de radicaux hydroxyles ($\cdot\text{OH}$).

➤ Le dopage par des métaux des terres rares

Les métaux des terres rares (RE) sont de bons éléments dopants qui peuvent être utilisés pour modifier la structure électronique du ZnO et augmenter l'absorption de la lumière visible. Le dopage par des métaux RE forme un niveau d'impureté localisé dans la structure de la bande du ZnO et modifie la bande de ZnO. La structure électronique du ZnO est également affectée par le transfert de charge entre le BV ou BC du ZnO et les électrons 4f ou 5d des métaux RE [48, 58]. Bien que le dopage par RE présente certains avantages, cette dernière est limitée par la faible saturation des ions RE dans le réseau cristallin de ZnO en raison de la différence des rayons ioniques et d'un léger décalage entre les positions des ions RE et ZnO [48, 58, 63].

I-4-4-3. Le dopage avec d'autres métaux

Le dopage du ZnO par l'aluminium a fait l'objet de multiples études en raison de sa remarquable conductivité et de sa stabilité chimique. Le ZnO dopé à l'aluminium (AZO) est considéré comme un photocatalyseur parfait, car il est peu coûteux, non toxique, chimiquement et thermiquement stable et possède des concentrations élevées des porteurs de charges [58, 64]. La substitution de Zn par l'Al est prouvée par l'élargissement et un léger décalage vers le rouge des pics XRD [64, 65]. Des études ont montré que la teneur optimale en Al est de 4 % pour booster l'activité photocatalytique du ZnO. [65].

Le co-dopage de ZnO par l'aluminium et d'autres métaux a augmenté l'activité photocatalytique sous l'irradiation de lumière visible, selon Huo et al [66]. Leurs résultats ont révélé que le dopage des nanoparticules ZnO par Al et Y synthétisées par voie sol-gel améliore le rendement du photocatalyseur pour la dégradation des polluants organiques résistants.

I-4-4-4. Le couplage de semi-conducteurs

Le couplage de deux semi-conducteurs est une approche qui implique des oxydes métalliques semi-conducteurs couplés tels que M_xO_y/Me_zO_t (où M et Me représentent le type de métal et x, y, z, et t sont les états d'oxydation dans ces oxydes métalliques) [58]. Les nanocomposites sont privilégiés dans plusieurs applications, en particulier pour la photocatalyse, en raison de leur meilleure absorption de la lumière, ainsi que leur inhibition à la recombinaison photoinduite de paires d'électrons-trous. Lin et Chiang [67], ont montré que l'augmentation de la séparation de charge était due à une durée de vie prolongée des porteurs de charge par transfert d'électrons entre les bandes de conduction des nanocomposites,

entraînant un plus grand nombre d'électrons impliqués dans une réaction de photodégradation. Ces caractéristiques sont attribuées à une structure de niveau d'énergie par paliers dans le composite. Une autre étude similaire de Nur et al [68] a également montré que l'on peut obtenir des photocatalyseurs très actifs en couplant deux semi-conducteurs ayant des écarts de bande différents.

I-4-4-5. Comparaison des photocatalyseurs ZnO dopés

Comme nous l'avons vu à la section (I-4-4), la stratégie de dopage est une bonne approche pour améliorer l'activité photocatalytique des nanostructures de ZnO dans le visible. La modification de la morphologie des nanoparticules, la génération de divers défauts tels que les vacances en oxygène, la dislocation et la déformation cristalline sont des caractéristiques générales du processus de dopage. Ces défauts peuvent améliorer de manière significative l'activité photocatalytique du ZnO avec un dopage approprié [42, 48, 67].

La concentration des éléments dopants est un facteur clé pour améliorer l'activité photocatalytique de ZnO sous lumière visible, qui dépend du procédé de préparation et du rayon ionique des dopants. Le dopage métallique ne modifie pas la position de la bande de conduction et de valence de ZnO [58, 59], mais créer de nouveaux niveaux d'énergie intra-bande, qui sont souhaités dans certaines applications telles que la génération de trous avec de hauts pouvoirs d'oxydation [48]. Par contre, le dopage non-métallique conduit à une modification des positions de bande de valence et de conduction [48, 58]. De plus, cela peut être utilisé dans la protection de ZnO contre la photocorrosion. Le dopage par les métaux inhibe aussi la croissance des cristallites de ZnO, ce qui entraîne la formation de particules plus petites et de cristallites ayant une surface spécifique plus grande [48, 58]. Les principaux effets du dopage sur l'activité photocatalytique du ZnO dopé sous lumière visible sont illustrés à la figure I-7.

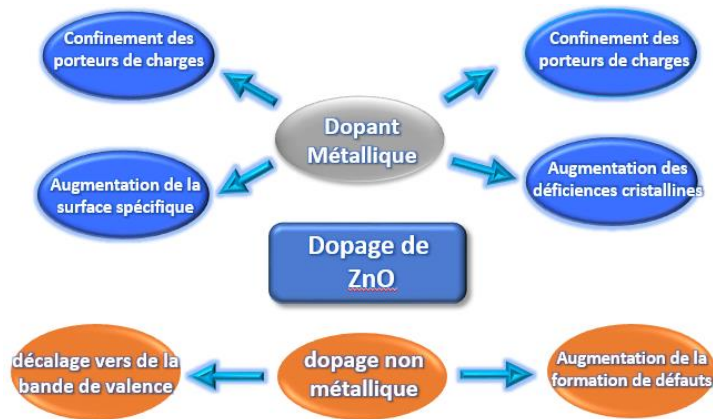


Figure I- 7. Les effets du dopage des métaux et des non-métaux sur l'activité du photocatalyseur ZnO sous la lumière visible.

I-5. Les radicaux $\cdot\text{OH}$

Le radical hydroxyle ($\cdot\text{OH}$) est une espèce radicalaire qui possède un très fort pouvoir oxydant, idéal pour être utilisé pour le traitement de l'eau. En solution acide son potentiel standard d'oxydoréduction (E°) est de 2,8 V (ENH) par rapport à l'électrode normale à hydrogène [37]. Néanmoins en solution neutre, ce potentiel (E°) est de 1,8 V. Alors, que les radicaux $\cdot\text{OH}$ existant sous leur forme conjuguée O^\cdot ($\text{pK}_a(\cdot\text{OH}/\text{O}^\cdot)=11,9$) dans un milieu fort alcalin, qui réagissant beaucoup plus lentement que $\cdot\text{OH}$ [37, 69].

L'électron célibataire du radical se trouve sur une orbitale $2\pi_x$ ou $2\pi_y$. Cette liaison est polaire de longueur 97 pm. Le moment dipolaire est orienté de O vers H et évalué expérimentalement à 1,6 D, ce qui correspond à des charges partielles sur les atomes de $\delta = 0,34$, cette liaison est donc ionique [69].

Le radical hydroxyle est également accepteur de deux liaisons hydrogène, grâce à ses doublets libres sur l'atome d'oxygène. L'intensité de cette interaction est estimée à 14-15 kJ/mole. Ceci montre que le radical peut établir de fortes liaisons hydrogènes qui entraînent une solvatation importante comparable à celle de l'eau. La diffusion du radical est faible et elle a été estimée par simulation entre $2,3 \cdot 10^{-7}$ et $2,8 \cdot 10^{-7} \text{ dm}^2/\text{s}$. Ce sont des espèces très réactives avec une demi-vie de 10^{-9} secondes [37, 70].

Le maximum de l'absorption dans l'UV a été observé à 235 nm avec $\epsilon=600 \text{ dm}^3 \cdot \text{mole}/\text{cm}$. Cette caractéristique de radical le rend très difficile à détecter par des méthodes directes d'observation par manque de sensibilité et aussi à cause des perturbations induites par les milieux complexes [35, 71].

I-5-1. Mode d'action du radical hydroxyle ($\cdot\text{OH}$)

Les réaction d'oxydation par des radicaux $\cdot\text{OH}$ peut être décrite en trois phase [35, 69].

1. La phase d'initiation

Cette phase se déroule selon l'un des trois mécanismes qui seront détaillés plus tard.

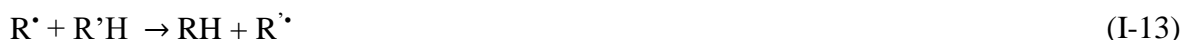
❖ La formation d'un ou plusieurs radicaux organiques $\text{R}\cdot$, par addition sur une liaison non saturée

❖ L'arrachement d'un atome d'hydrogène.

❖ Le transfert d'un électron.

2. La phase de propagation

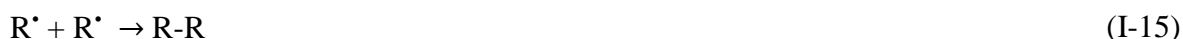
Les radicaux $\text{R}\cdot$ formés réagissent avec d'autres molécules organiques ou avec le dioxygène dissous dans la solution.



La décomposition des radicaux organiques $\text{ROO}\cdot$ conduit à des formes oxydées avec ou sans rupture de liaison carbone-carbone, ainsi qu'à la formation de peroxyde d'hydrogène et de radicaux comme les radicaux pyroxyles $\text{RO}\cdot$ et hydroperoxyde ($\text{HO}_2\cdot / \text{O}_2\cdot^-$) [34, 57, 69].

3. La phase de terminaison

La phase de terminaison comporte soit deux radicaux, soit un radical et un oxydant ou réducteur selon les réactions suivantes ;



I-5-2. Mode d'action réactionnel des radicaux hydroxyles

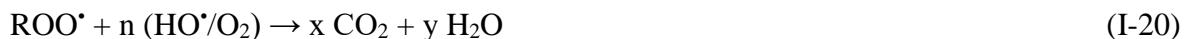
Les POA sont principalement à base de radicaux hydroxyles $\cdot\text{OH}$, le réactif non sélectif le plus important et responsable de l'oxydation de tout composé organique ou organométallique selon l'un des 3 mécanismes suivants :

1. Arrachement d'un atome d'hydrogène

Les radicaux hydroxyle peuvent oxyder les composés organiques par arrachement d'atome d'hydrogène sur des chaînes hydrocarbonées saturées, sur lesquelles des sites radicalaires sont créés et où le dioxygène dissous pourra ensuite réagir. Ce processus mène à la rupture homolytique d'une liaison carbone-hydrogène [35, 36, 45].



La réaction du radical libre R[•] avec l'oxygène moléculaire se poursuit pour produire le radical peroxyde ROO[•], déclenchant une séquence réactionnelle de dégradation par oxydation et menant ainsi à la minéralisation complète de la substance organique polluante selon les réactions suivantes :

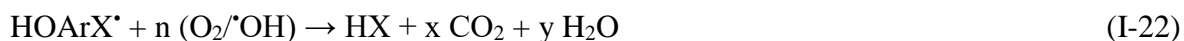


2. La réaction par addition électrophile sur des liaisons non saturées

Les radicaux hydroxyles attaquent des régions à haute densité d'électrons et s'additionnent donc sur les liaisons insaturées des composés aromatiques, les doubles liaisons des oléfines. De plus, ces radicaux peuvent attaquer les cycles aromatiques dans les positions occupées par des halogènes conduisant à la génération des phénols correspondants [72].



Le radical ainsi formé réagit avec l'oxygène moléculaire dissous pour donner le radical peroxyde [36, 72], ce qui provoque une séquence de réactions de dégradation qui peut par la suite engendrer la minéralisation de la substance organique polluante :



3. Transfert d'électrons (oxydo-réduction)

Les réactions d'oxydation conduisent à l'ionisation de la molécule et engendrent des radicaux organiques qui réagissant avec l'oxygène, donnent des radicaux pyroxylés, déclenchant en retour une dégradation oxydative en chaîne qui conduit à la minéralisation du composé de départ [73]:



I-5-3. Action cinétique de la réaction avec le radical hydroxyle ([•]OH)

La connaissance de la constante cinétique de réaction est un élément essentiel et fondamental pour déterminer l'efficacité des POAs. Il existe des données cinétiques pour les réactions entre [•]OH et les substrats organiques dans l'eau (Tableau I-4), mais il manque des constantes cinétiques pour l'oxydation des polluants environnementaux.

À partir de ce tableau, on peut observer que le radical hydroxyle réagit plus rapidement sur les composés insaturés tels que les aromatiques, que sur les composés aliphatiques tels que les acides organiques (aliphatiques) qui sont des sous-produits d'oxydation. La réaction est également plus rapide sur les composés aromatiques à groupes activateurs (-HO, -NH₂) que sur ceux à groupes désactivateurs (-COHO, -NO₂) [35, 42]. Le mode d'action le plus dominant du radical hydroxyle sur les alcools et les acides aliphatiques est celui de l'élimination d'un atome

d'hydrogène porté par le carbone lié au groupe alcool. En effet, l'effet inductif du groupe alkyle stabilise le radical formé [35, 45, 69].

Tableau I- 3. Quelques valeurs de constantes de vitesse de réactions de $\cdot\text{OH}$ avec des composés minéraux et organiques [35, 42, 43, 69, 74].

Composé	$k_{\cdot\text{OH}}$ ($\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$)
Méthane	$1,1 \times 10^8$
Méthanol	$9,7 \times 10^8$
Méthyle <i>amine</i>	$4,2 \times 10^9$
Acétone	$1,1 \times 10^8$
Benzène	$7,8 \times 10^9$
Phénol	14×10^9
Phtalates	$4,0 \times 10^9$
Trichlorobenzène	$4,0 \times 10^8$
Acide oxalique	$1,4 \times 10^7$
Acide formique	$1,3 \times 10^8$
H ₂ O ₂	$2,7 \times 10^7$
Fe ²⁺	$3,2 \times 10^8$

I-6. Inhibition des espèces réactives

I-6-1. Système photocatalytique

Pour mieux comprendre le rôle des espèces radicalaires photogénérées et le mécanisme de réaction impliquée dans l'oxydation photocatalytique, qui font intervenir soit des mécanismes directs entre le trou positif (h^+), électrons (e^-) et le substrat adsorbé sur le semi-conducteur soit des réactions indirectes via un radical photogénéré en particulier superoxyde ($\text{O}_2^{\cdot-}$) et les radicaux hydroxy $\cdot\text{OH}$ ainsi que le substrat adsorbé sur les particules, des inhibiteurs spécifiques peuvent être utilisés pour mieux comprendre l'intervention de chacune de ces espèces. Les inhibiteurs les plus utilisés dans la littérature sont, l'oxalate d'ammonium ($(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$) comme piègeur des trous (hole scavenger)[75], benzoquinone (BQ) pour les radicaux superoxyde [76, 77] et dichromate de potassium et persulfate de potassium $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ou $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, ils sont considérés comme des piègeurs d'électron (scavenger for electrons) [78].

I-6-2. Identification des radicaux sulfate et hydroxyle

I-6-2-1 Résonance paramagnétique électronique (RPE)

La spectroscopie par résonance magnétique a été largement utilisée pour identifier les radicaux libres ou les spins d'électrons non appariés, pour les réactions impliquant la génération des radicaux hydroxyle et sulfate par les processus d'oxydations avancés (POA). La spectroscopie par résonance paramagnétique électronique (RPE) ou par résonance de spin électronique (RSE) a été utilisée pour la détection et la quantification des radicaux hydroxydes. Ainsi, un piège à spin (nitron ou composé nitroso) est utilisé pour détecter les radicaux libres dont la durée de vie est trop courte. Le piègeur à spin le plus utilisé est le 5,5-diméthyl-pyrroline N-oxyde (DMPO) réagissant avec les radicaux hydroxydes et sulfate pour former un produit adduit (DMPO-HO[•] et DMPO-SO₄^{•-}) stable et marquant qui peut être détecté par le technique EPR [79].

I-6-2-2 Testes de piégeage a base des alcools (Scavenging tests)

Dans le cas d'une activation de PMS, le radical hydroxyle et le radical sulfate sont générés dans la solution. Le radical peroxymonosulfate (SO₅^{•-}) peut également être généré, mais son activité reste négligeable par rapport aux radicaux hydroxy et sulfate. Dans le but de distinguer si le radical hydroxyle ou le radical sulfate est l'espèce radicale dominante, des alcools comme l'éthanol (EtHO), le méthanol (MeHO) et l'alcool tert-butyle sont utilisés. Cette approche est classée comme une méthode de détection chimique dans laquelle les scientifiques se basent sur la différence entre les vitesses de réaction des alcools avec les espèces HO[•] et SO₄^{•-}. Le Tableau I-5 présente différentes constantes de vitesses entre les radicaux (HO[•] et SO₄^{•-}) et certains alcools.

L'ajout d'alcool aux systèmes de dégradation va entraîner une compétition avec le composé organique pour réagir avec les espèces radicalaires, ce qui devrait entraîner une diminution du taux de dégradation. L'EtHO, qui est un alcool contenant de l'hydrogène en position alpha, est capable de piéger les deux radicaux sulfate et le radical hydroxyle. Le tert-butanol ne contient pas d'hydrogène en position α , possède une plus grande affinité pour piéger la radicaux hydroxyle ($3.8 \times 10^8 - 7,6 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) que avec les radicaux sulfate ($4,0 \times 10^5 - 9,1 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) [76, 81]. En effet, la constante de vitesse de réaction de l'TBA avec le radical hydroxyle est environ 1000 fois supérieure à celle observée avec le radical sulfate [76]. En

conséquence que, le TBA est généralement considéré comme un piègeur des radicaux hydroxyles, tandis que l'EtHO piège à la fois le radical hydroxyle et le radical sulfate avec des constantes de vitesse assez proches. Dans le cas de l'utilisation de PMS, la différence entre les taux de dégradation en présence de MeOH ou d'EtOH et de TBA représente donc la présence d'un radical sulfate.

Tableau I- 4. Constantes cinétiques de la réaction entre les radicaux $\cdot\text{OH}$ et $\text{SO}_4^{\cdot-}$ et quelques alcools[80].

Alcool		Constante de vitesse ($\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$)	
		Radical sulfate	Radical hydroxyle
Anisole	$\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$	4×10^9	$7,8 \times 10^9$
Acide benzoïque	$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$	$1,2 \times 10^9$	$4,2 \times 10^9$
Méthanol	CH_3HO	$3,2 \times 10^8$	$9,7 \times 10^8$
Nitrobenzene	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	$<10^6$	$(3-3,9) \times 10^9$
Ethanol	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	$(1,6-7,7) \times 10^7$	$(1,2-2,8) \times 10^9$
Propanol	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$	6×10^7	$2,8 \times 10^9$
Tert-butanol	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$	$(4-9,1) \times 10^5$	$(3,8-7,6) \times 10^8$

Dans une autre étude, les auteurs ont élucidé la contribution des espèces de dioxygène singulier en effectuant le test de piégeage dans un système à base de PMS. Ils ont observé l'absence d'efficacité des piègeurs (TBA et EtOH) pour l'inhibition de la dégradation, ce qui indique que l' $\cdot\text{OH}$ et le $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ne sont pas les espèces active responsable de la dégradation. La présence de l'oxygène singulet est mise en évidence par l'utilisation d'azoture de sodium (constante de vitesse = $2 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$). La contribution des radicaux anions superoxyde est révélée par l'utilisation de p-benzoquinone comme piègeur (constante de vitesse = $0,9-1 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) [76, 77].

Par ailleurs, Plusieurs auteurs ont rapporté que le méthanol est utilisé comme inhibiteur des radicaux $\text{HO}\cdot$ et des trous de catalyseur. Ainsi, l'ajout de méthanol au système photocatalytique nous permet d'étudier la contribution des radicaux $\cdot\text{OH}$ et des trous [82, 83]. Cependant, l'isopropanol réagit plus rapidement avec les radicaux $\cdot\text{OH}$ et il a été largement utilisé pour distinguer l'oxydation directe du polluant par les trous de l'oxydation indirecte par les radicaux $\cdot\text{OH}$ [82, 83].

I-7. La chimie des radicaux sulfates

Les techniques de traitement des eaux usées avancées avec oxydation chimique qui permet une efficacité de traitement remarquable sont très recherchées. Ces dernières années, un nouveau oxydant chimique a été introduit par Anipsitakis et Dionysiou pour la dégradation des contaminants organiques [79]. Cet oxydant inorganique est un anion peroxymonosulfate (HSO_5^-) qui a été principalement utilisé dans la synthèse de produits chimiques organiques [84].

L'anion peroxymonosulfate est un dérivé de l'acide de Caro ou acide peroxosulfurique (H_2SO_5) qui a été décrit en premier par Heinrich Caro [85]. L'acide de Caro est un acide très réactif et puissant qui se dissocie rapidement dans l'eau à pH neutre. Le sel de potassium du peroxymonosulfate est stable sous forme de sel triple ($2\text{KHSO}_5\text{-KHSO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4$) [86], représenté sur la figure I-8. Ce sel est commercialisé par Evonik et DuPont sous les marques Carocat et Oxone respectivement. L'oxane est préparée par une réaction de la solution de H_2O_2 avec de l'oléum et un composé alcalin de potassium. L'oxane est sous forme d'une poudre blanche, très stable, non-toxique, bon marché et facilement soluble dans l'eau ($> 250 \text{ g/L}$ à 20°C) [87].

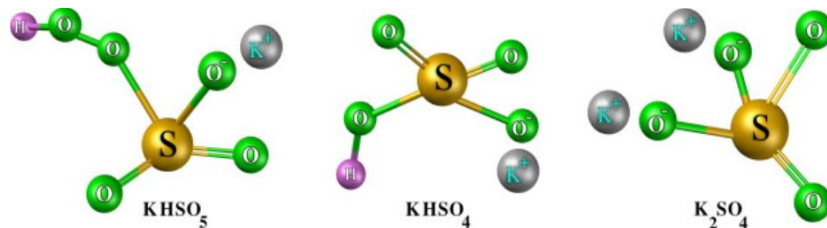


Figure I- 8. La structure moléculaire du sel d'oxone [91].

Le PMS reste stable à un pH inférieur à 6 et à pH = 12. La stabilité minimale de PMS est observée à un pH de 9 dans lequel les concentrations de HSO_5^- et SO_5^{2-} sont égales ($\text{pK}_{a2} = 9,4$). Tandis que le PMS est hydrolysé en H_2O_2 à $\text{pH} < 1$ [87].

Le PMS est un oxydant asymétrique avec un potentiel redox de 1.82 V basé sur l'équation (I-24). Il peut oxyder partiellement certains composés organiques.



Bien que le PMS soit thermodynamiquement un oxydant fort, sa réaction directe avec la majorité des polluants est trop lente. En revanche, l'activation du peroxymonosulfate (PMS) ou du persulfate (PS) par le clivage de la liaison peroxy, provoque la génération de radicaux $\text{SO}_4^{\bullet-}$ qui sont des oxydants plus puissants, pouvant dégrader davantage de composés ($E^0 = 2,6 \text{ V/ENH}$) [87]. Contrairement au PMS, le PS ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) est un oxydant symétrique, constitué de deux groupes de SO_3^- . Les ions persulfate se trouvent sous forme de sels de sodium et de potassium [88].

Plusieurs méthodes d'activation du PMS existent dans la littérature, ces méthodes se divisent en deux grandes catégories qui sont l'activation par des catalyseurs en phase homogène et hétérogène. D'autres auteurs ont proposé des méthodes sur la combinaison des oxydations avancées comme l'utilisation de lumière ultraviolette, visible et ultrasons.

I-7-1. Activation du PMS par des catalyseurs hétérogènes

L'utilisation de catalyseurs homogènes présente certains inconvénients. En général, la récupération des catalyseurs homogènes est très difficile et leur séparation nécessite des étapes supplémentaires qui ne sont pas souvent techniquement ou économiquement réalisables. En plus, les quantités stoechiométriques de catalyseurs pour l'activation de PMS, peuvent être élevées, surtout dans le traitement des eaux usées à haute résistance. Par conséquent, les résidus dans les effluents sont à considérer comme un problème secondaire. De plus, les espèces de métaux de transition sont très dépendantes du pH puisqu'elles forment les précipités d'hydroxyde à pH alcalin et les espèces hydratées à pH acide qui réduisent la disponibilité des catalyseurs [79].

Par contre, les catalyseurs en phase solide sont aisément séparables de la phase liquide et de ce fait sont moins nocifs pour l'environnement. L'activation du PMS se produit à la proximité immédiate de l'interface de catalyseur. En général, le PMS est activé pour produire à la fois $\text{SO}_4^{\bullet-}$ et $\cdot\text{OH}$ lorsque sa liaison peroxyde (-O-O-) est clivée de manière homolytique en acceptant un électron du métal de transition (M) par exemple (suivant les équations (I-25) et (I-26)).



Comme le $\text{SO}_4^{\bullet-}$ a une courte durée de vie, le polluant cible doit se situer dans la limite de diffusion du $\text{SO}_4^{\bullet-}$ pour que la réaction d'oxydation soit efficace. Le métal de transition oxydé peut être ramené à son état d'oxydation d'origine par un procédé de réduction d'un électron par PMS (Eq I-27), cela passe par la production d'un radical peroxymonosulfate ($\text{SO}_5^{\bullet-}$, +1,1 V vs. NHE) qui est une espèce transitoire relativement moins oxydante, mais qui sert à régénérer le catalyseur [38].



Le radical peroxymonosulfate est plus réactif que l'oxygène moléculaire et peut également réduire certains métaux de transition. Les ions de métaux de transition oxydés peuvent également être régénérés en oxydant directement les matières organiques par des réactions de dismutation [89]. Le mécanisme d'activation hétérogène du PMS est présenté schématiquement en figure I-9 [89].

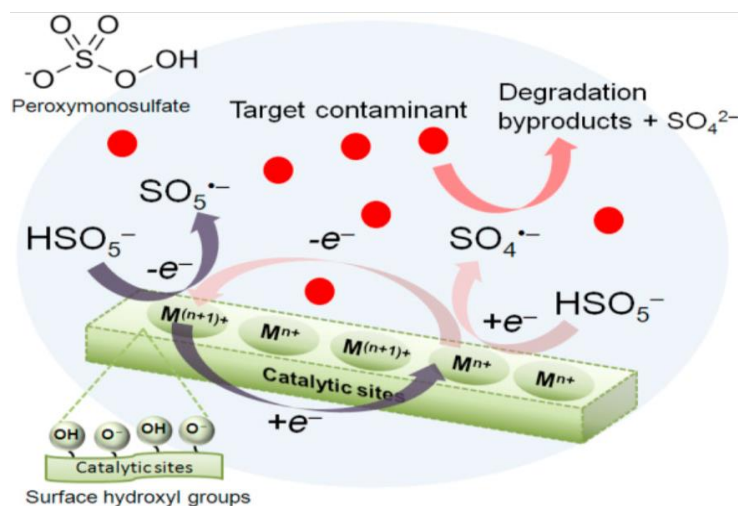


Figure I- 9. Le mécanisme d'activation hétérogène du PMS [94].

I-7-2. Catalyseurs hétérogènes à base de métaux de transition

I-7-2-1. L'oxyde Cobalt

Cinq types d'oxyde de cobalt ont été répertoriés : CoO , CoO_2 , $\text{CoO}(\text{HO})$, Co_2O_3 et Co_3O_4 [90]. Parmi eux, le CoO , le Co_2O_3 et le Co_3O_4 ont été étudiés pour l'activation du PMS pour la décomposition de différents polluants. Ces oxydes peuvent être utilisés avec différents supports tels que les matériaux à base de carbone et les zéolithes ou simplement comme nanoparticules. Cependant, les nanoparticules de Co_3O_4 présentent d'excellentes performances pour l'activation du PMS, cela peut être dû à la présence de $\text{Co}(\text{II})$ et $\text{Co}(\text{III})$ dans la structure moléculaire. Par ce fait, plusieurs travaux de recherche ont été réalisés dans la perspective d'utiliser Co_3O_4 comme catalyseur hétérogène pour l'activation de PMS.

Bien que les nanoparticules du Co_3O_4 présentent une bonne activité catalytique, elles peuvent facilement s'agglomérer pendant la réaction catalytique, ce qui réduit leurs performances catalytiques [91]. Les oxydes de cobalt et le Co métallique peuvent être fixés sur différents matériaux afin d'améliorer l'activité catalytique (figure I-10). Les catalyseurs sur support renforcent en outre la stabilité des catalyseurs et augmentent leur réutilisabilité en

conséquence. Il convient de signaler que les catalyseurs supportés peuvent faciliter la séparation du catalyseur de la solution [79, 91].

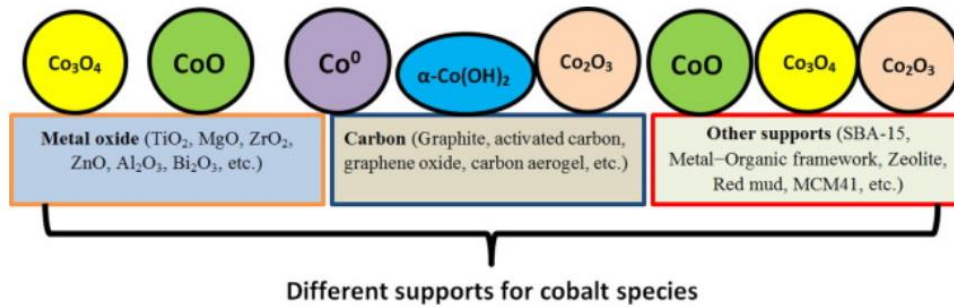


Figure I- 10. Les supports utilisés pour la fixation des différentes espèces de cobalt [79,91].

I-7-2-2. Les propriétés de l'oxyde de cobalt

I-7-2-2-1. Propriétés structurales

La structure cristalline spinelle représente la famille de composés de formule générale AB_2O_4 , A étant un cation divalent et B un cation trivalent. La maille primitive est cubique et contient 8 unités formulaires. Les ions oxygène forment un empilement compact cfc (cubique à faces centrées) où les cations divalents occupent un huitième des sites tétraédriques et les cations trivalents occupent la moitié des sites octaédriques, comme représenté sur la figure I-11(a). Du fait de la différence de charge et de taille des ions situés dans les sites tétraédriques et octaédriques, l'empilement cubique est légèrement distordu, comme illustré dans la figure I-11(b) pour la structure de Co_3O_4 idéal. Les octaèdres occupés sont liés entre eux par des arêtes et forment un sous-réseau tridimensionnel. Les octaèdres inoccupés qui forment un réseau 3D identique au précédent sont ensuite percés par des tunnels formés par les octaèdres inoccupés. Les tétraèdres, isolés les uns des autres, sont situés à l'intersection des tunnels et partagent des sommets avec les octaèdres.

La phase Co_3O_4 idéale cristallise dans une structure de type spinelle $\text{Co}^{2+}\text{Co}^{3+}2\text{O}_4$ avec un paramètre de maille $a_{\text{cub.}} = 8,084 \text{ \AA}$. Elle peut être décrite dans le groupe d'espace Fd-3m où les atomes d'oxygène occupent les sites 32e, les ions Co^{2+} les sites tétraédriques 8a et les ions Co^{3+} les sites octaédriques 16d. Deux origines, en 16c et 8a, sont généralement utilisées pour décrire la position des atomes. Les positions atomiques dans la structure sont répertoriées dans le Tableau I-6

Tableau I- 5. Positions de Wyckoff des sites cristallographiques dans la structure spinelle (groupe d'espace $Fd-3m$), selon l'origine choisie

Site	Positions de Wyckoff Origine en 8a			Positions de Wyckoff Origine en 16c		
8a	0	0	0	1/8	1/8	1/8
8b	1/2	1/2	1/2	3/8	3/8	3/8
16c	1/8	1/8	1/8	0	0	0
16d	5/8	5/8	5/8	1/2	1/2	1/2
32e	x	x	x	x	x	x
48f	x	0	0	x	1/8	1/8

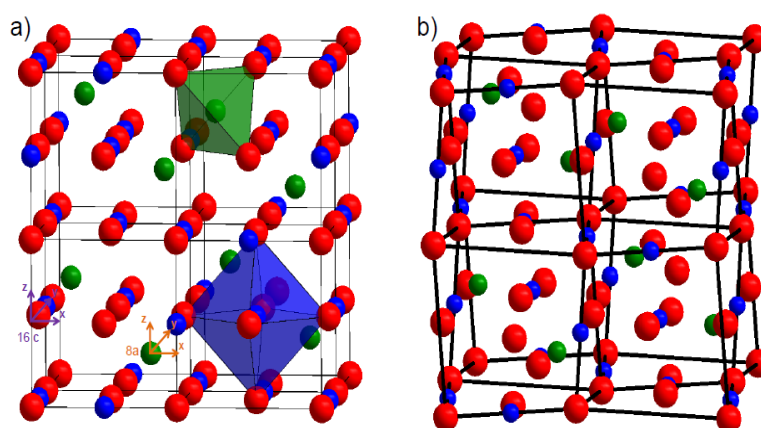


Figure I- 11. a) Structure spinelle constituée d'un empilement cfc idéal d'atomes d'oxygène (en rouge). Les cations divalents occupent un huitième des sites tétraédriques (vert) et les cations trivalents se situent dans la moitié des sites octaédriques (bleu). b) Structure du spinelle Co_3O_4 idéal.

I-7-2-2. Propriétés optoélectroniques

En tant que matériau semi-conducteur de type p, le Co_3O_4 a fait l'objet de nombreuses études. Leurs spectres d'absorption est caractérisé par deux bandes d'absorption dont l'une est située dans l'Ultra-Violet (UV). La première bande d'absorption située à 400 nm est attribuée à un transfert de charges interatomiques (anion-cation) « mixte », des orbitales O^{2-} ($2p^6$) vers les orbitales Co^{2+} ($3d^7$) et aussi vers les orbitales Co^{3+} ($3d^6$) [92, 93]. La présence de la bande d'absorption vers 700 nm peut être expliquée par le transfert de charges inter-atomiques (cation-cation) entre les orbitales $d(t_2g)$ du cation Co^{3+} en site octaédrique et les orbitales $d(t_2)$ du cation Co^{2+} en site tétraédrique.

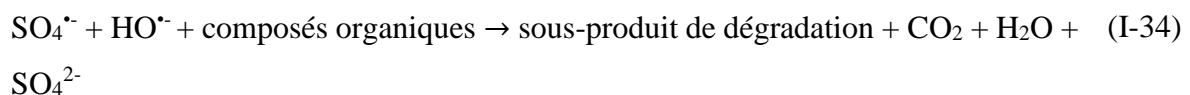
Le Co_3O_4 est un semi-conducteur à un gap direct, des valeurs proches et inférieures à 1.5 eV, sont ainsi généralement associées à un transfert de charges $\text{Co}^{3+} (d^7) \rightarrow \text{Co}^{2+} (d^8)$ alors que des valeurs proches et inférieures à 2 eV [92], observées pour le gap de plus haute énergie sont associées à des transferts de charges $\text{O}^{2-} (2p^6) \rightarrow \text{Co}^{2+} (3d^7)$ de $\text{O}^{2-} (2p^6) \rightarrow \text{Co}^{3+} (3d^6)$ [92, 93].

I-7-2-3. Autres métaux de transition

Outre que les oxydes de cobalt et de fer, les oxydes de cuivre et de manganèse à l'échelle nanométrique ont aussi été étudiés pour l'activation du PMS. Les oxydes de manganèse de taille nanométrique (MnO , Mn_3O_4 , MnO_2 , Mn_2O_3) et leurs composés avec d'autres matériaux sont intéressants pour les chercheurs du fait de leur stabilité, leur faible coût, leur haute efficacité et leur caractère multivalence, sans compter le caractère écologique [79].

I-7-3. Activation du PMS par irradiation UV

Récemment, les UV ont été appliqués avec efficacité pour la décomposition du PMS pour la production de radicaux sulfate et hydroxyle. Dans cette approche, différentes formes d'énergie peuvent être utilisées, comme les UV thermiques et les ultrasons. L'application du rayonnement UV est peu coûteuse et non toxique pour l'activation du peroxyde par clivage de liaison peroxyde du PMS [79, 94]. L'énergie du rayonnement UV varie de 300 kJ/Einstein dans le rayonnement UV-A à 1200 kJ/Einstein dans le UV sous vide. Le persulfate a un maximum d'absorption à 215 nm avec $\epsilon = 220 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ [94]. Le procédé UV/PMS peut dégrader les polluants organiques soit directement par photolyse, soit indirectement par les radicaux sulfate et hydroxyle [94, 95], comme suit :



I-7-4. Activation du PMS par ultrasons

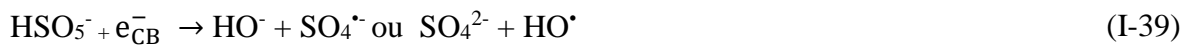
Un autre moyen d'activation du PMS est l'utilisation d'ultrasons (US) qui a été rapportée par quelques chercheurs. Les ultrasons dont les fréquences sont comprises entre 20 et 1000 kHz

produisent des phénomènes de cavitation qui se traduisent par la nébulisation, la croissance et la désagrégation des bulles dans un liquide. Ces bulles, qui se désagrègent, ont une température et une pression élevées (10 atm). Dans cette condition, des radicaux libres peuvent être produits en solution. L'irradiation US s'est avérée capable d'activer des oxydants tels que le peroxyde d'hydrogène, le persulfate et récemment le peroxymonosulfate [96].



I-7-5. Application photocatalytique dans l'activation du PMS

Le PMS comme oxydant peut être appliqué comme accepteur d'électrons dans le procédé photocatalytique. Les radicaux sulfate et hydroxyle peuvent ainsi être produits à partir de processus décrit par Eq (I-37) [97]. Le radical peroxymonosulfate ($\text{SO}_5^{\cdot-}$) est produit quand le trou généré (h^+) réagit avec le PMS Eq (I-39). Pendant ce temps, le $\text{SO}_5^{\cdot-}$ peut réagir avec lui-même et produire un radical sulfate à base d'équation [79, 97].



La figure I-12 représente le mécanisme de photocatalyse en présence de PMS comme accepteur d'électrons.

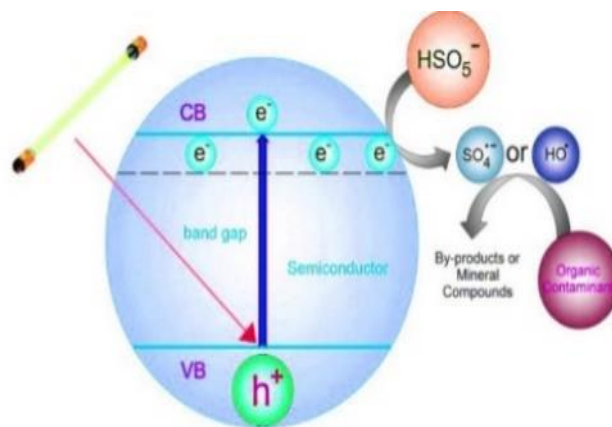


Figure I- 12. Le mécanisme photocatalytique d'activation du PMS

I-7-6. Catalyseurs au carbone non-métallique

Les catalyseurs à base de carbone non métallique tels que le charbon actif (CA), l'oxyde de graphène (GO), l'oxyde de graphène réduit (rGO) et les nanotubes de carbone (CNT) offrent une solution potentielle au problème de la lixiviation du métal résiduel de processus de dégradation.

Les catalyseurs à base de graphène sont considérés comme de bons candidats à la catalyse parce qu'ils présentent les caractéristiques suivantes ; 1) une surface spécifique élevée de $2600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (qui est au moins 2 fois supérieure à celle des surfaces spécifiques moyennes des NTC et des CA), 2) une bonne conductivité électrique, et 3) une excellente mobilité des électrons pour la réaction d'oxydoréduction en raison de la haute densité des électrons sp^2 [89]. Il a été rapporté que les rGO ($I_D/I_G > 1,4$) avec des arêtes de surface en forme de zigzag, contiennent de fortes densités de fractions actives redox avec des électrons des liaisons π mobiles, ce qui suggère que l'augmentation de la densité des défauts pourrait avoir un effet favorable sur l'activation du PMS [89, 98]. Le groupe cétonique en surface de rGO (figure I-13) peut avoir des réactions de transfert d'électrons avec PMS pour produire $\text{SO}_4^{\cdot-}$ et $\text{SO}_5^{\cdot-}$. Les sites catalytiques actifs pour le rGO sont les groupes fonctionnels oxygénés tels que les groupes cétoniques et les groupes quinoïdes nucléophiles, riches en électrons et capables d'intervenir dans des réactions redox [89, 98].

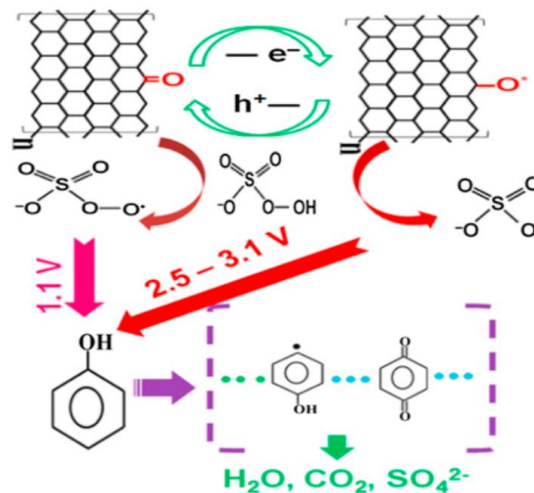


Figure I- 13. Le mécanisme d'activation du PMS par le rGO pour la dégradation du phénol [94]

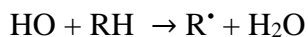
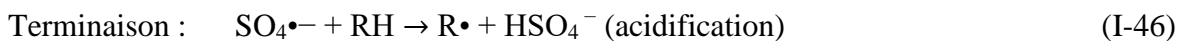
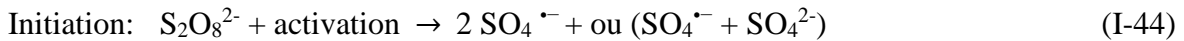
L'activation hétérogène du PMS par les groupes fonctionnels oxygénés du rGO a été proposée comme suit ;



I-7-7. Les radicaux sulfates

Les procédés avancés d'oxydation à base de radicaux sulfate (SR-POA) attirent de plus en plus l'attention comme solution efficace à la dégradation des micropolluants organiques récalcitrants dans les systèmes aqueux. Doté d'une forte capacité d'oxydation (potentiel standard = 2.60 V par rapport à une électrode à hydrogène standard), le radical sulfate est capable d'oxyder les micropolluants organiques en CO₂ et H₂O [89].

Quand le radical SO₄^{•-} est en contact avec des composés organiques, il peut induire une série de réactions radicalaires en chaîne menant à l'oxydation ou la minéralisation du composé organique comme présenté ci-dessous [79, 97]:

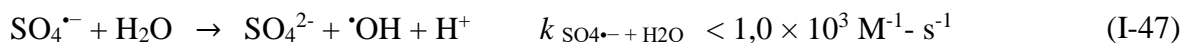


I-7-8. Comparaison entre les radicaux hydroxyles et sulfates

Le SO₄^{•-} est un oxydant puissant avec un potentiel redox standard de 2,60 V vs. NHE, comparable au potentiel redox standard de l'HO[•] qui est de (2,80 V vs. NHE) mais légèrement inférieur à celui de F₂ qui est de (+3,03 V vs. NHE) [37, 70]. En comparaison avec [•]OH (t_{1/2} = < 1 μs), le SO₄^{•-} a une durée de vie plus longue de (t_{1/2} = 30-40 μs) permettant un excellent transfert de masse et un contact plus long avec le polluant cible [38, 69].

La réactivité du SO₄^{•-} est indépendante du pH tandis que celle de [•]OH dépend du pH (l'efficacité d'élimination de la réaction à base d'HO[•] diminue avec l'augmentation du pH) [69, 74]. À des pH proches de la neutralité (les plus répandus dans le système aquatique), le SO₄^{•-} pourrait être plus réactif que le [•]OH puisque le potentiel redox du SO₄^{•-} est supérieur à celui du [•]OH (E° = 2,60 – 3,10 V et 1,90 – 2,70 V, respectivement) [38, 74, 89]. La réaction entre le SO₄^{•-} et la molécule organique est très rapide, elle est de seconde ordre 10⁵ à 10⁹ M⁻¹ s⁻¹. Alors que la vitesse de réaction de [•]OH est entre 10⁶ et 10¹¹ M⁻¹ s⁻¹ [38, 74, 89]. Du fait que la sélectivité la plus élevée du SO₄^{•-} par rapport à [•]OH, le SO₄^{•-} peut être utilisé pour attaquer directement des groupes fonctionnels spécifiques (qui peuvent donner lieu à des caractéristiques

d'écotoxicité moléculaire du polluant) par des réactions de transfert électronique [89]. Au contraire, une quantité plus élevée de $\cdot\text{OH}$ est nécessaire pour attaquer un groupe fonctionnel spécifique parce que $\cdot\text{OH}$ réagit de manière non sélective par une série de réactions impliquant le transfert d'électrons, l'addition électrophile ou radicalaire et l'extraction d'hydrogène [34, 57, 69]. Comme le $\text{SO}_4^{\cdot-}$ est électrophile, il réagit favorablement avec les groupes donneurs d'électrons tels que les groupes amino ($-\text{NH}_2$), hydroxyle ($-\text{HO}$), alcoxy ($-\text{OR}$), π électrons présents sur les molécules aromatiques, et autres composés organiques qui contiennent des liaisons insaturées [38, 69, 79]. La réaction du $\text{SO}_4^{\cdot-}$ avec les groupes attracteurs d'électrons tels que les substitués nitro ($-\text{NO}_2$) et carbonyle ($\text{C}=\text{O}$) est généralement plus lente. Le radical hydroxyle peut être généré à partir de la réaction redox dépendante du pH comme suit ;



A $\text{pH} < 9$, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ est le radical réactif dominant alors qu'à $\text{pH} > 9$, HO^{\cdot} devient le radical réactif dominant [89, 94].

I-8. Effet des constituants de l'eau

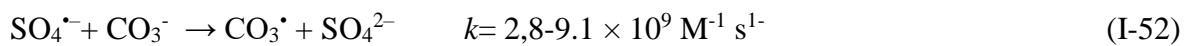
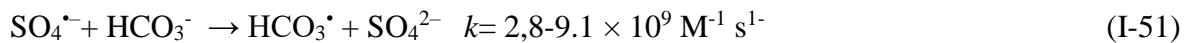
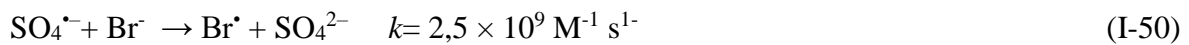
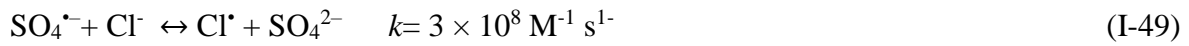
La performance des procédés d'oxydation avancés dépend principalement de la génération de radicaux réactifs puissants tels que : $\cdot\text{OH}$ et $\text{SO}_4^{\cdot-}$, dans la cas de la photocatalyse hétérogène, l'adsorption de la molécule étudiée à la surface de catalyseur utilisée. Par conséquent l'application de ces procédés va dépendre largement des différents constituants présents dans l'eau à traiter.

L'ajout d'anions inorganiques a été décrit comme ayant un effet inhibiteur sur la dégradation des composés organiques en raison de l'effet de piégeage des espèces réactives par ces ions comme le montre le tableau suivant :

Tableau I- 6. Quelques valeurs de constantes de vitesses de réaction de HO[•] et SO₄^{•-} avec des ions inorganique [89].

	Réaction	k (M ⁻¹ s ⁻¹)
HCO₃⁻	$\text{HCO}_3^- + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{HO}^- + \text{HCO}_3^\bullet$	$8,5 \times 10^6$
	$\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{\bullet-} \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+ + \text{CO}_3^{\bullet-}$	$9,1 \times 10^6$
H₂PO₄⁻	$\text{H}_2\text{PO}_4^- + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{HO}^- + \text{H}_2\text{PO}_4^\bullet$	2×10^4
	$\text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{SO}_4^{\bullet-} \rightarrow \text{HPO}_4^- + \text{HPO}_4^{\bullet-}$	5×10^4

Cependant, le SO₄^{•-} est plus influencé par les espèces anioniques (en particulier les halogénures) dans l'eau que le [•]OH. Par exemple, le SO₄^{•-} réagit avec les anions de l'eau tels que le Cl⁻, Br⁻ CO₃²⁻/HCO₃⁻, forment des radicaux plus faibles [34, 89], comme les montres les resctions suivants :



Il faut noter que les radicaux sulfates sont capables d'oxyder les ions chlorure dans toutes les conditions en ions chlore Cl₂^{•-}, alors que la réaction avec les radicaux hydroxyle ne se produit que dans un milieu acide [34, 89].

I-9. Conclusion

Ce premier chapitre décrit le cadre de cette étude et les enjeux majeurs d'un point de vue environnemental, écologique et sanitaire. Un usage intensif de l'eau à des fins domestiques, industrielles et agricoles augmente la contamination de l'eau par les polluants et altère sa qualité. Malgré les normes en vigore, les processus d'assainissement conventionnels n'offrent pas de solution de traitement efficace contre les polluants dits bio-récalcitrants qui satisfont aux exigences du développement durable. Cela conduit inévitablement à la mise en place de procédés complémentaires en aval des procédés de traitement conventionnels.

Cette étude montre le potentiel de la photocatalyse hétérogène dans les procédés d'oxydation avancée pour assainir les eaux usées de ces micropolluants persistants. Ainsi que les procédés d'oxydation avancée basée sur le radical SO₄^{•-} se révèlent être également des techniques efficaces pour la décontamination de l'eau.

Dans cette perspective, nous avons exploré plusieurs méthodes de génération de radicaux sulfate à partir d'ions persulfate (UV, irradiation de lumière visible, ultrasonifications, Co_3O_4 et le Graphene pour la dégradation des micropolluants persistants.

Références bibliographies

- [1] L. Aldaco-Manner, R. Mohtar, K. Portney, Analysis of four governance factors on efforts of water governing agencies to increase water reuse in the San Antonio Region, *Science of The Total Environment*, 647 (2019) 1498-1507.
- [2] C. Teodosiu, A.-F. Gilca, G. Barjoveanu, S. Fiore, Emerging pollutants removal through advanced drinking water treatment: A review on processes and environmental performances assessment, *Journal of Cleaner Production*, 197 (2018) 1210-1221.
- [3] A.M. Gorito, A.R. Ribeiro, C.M.R. Almeida, A.M.T. Silva, A review on the application of constructed wetlands for the removal of priority substances and contaminants of emerging concern listed in recently launched EU legislation, *Environmental Pollution*, 227 (2017) 428-443.
- [4] A. Gogoi, P. Mazumder, V.K. Tyagi, G.G. Tushara Chaminda, A.K. An, M. Kumar, Occurrence and fate of emerging contaminants in water environment: A review, *Groundwater for Sustainable Development*, 6 (2018) 169-180.
- [5] N.H. Tran, M. Reinhard, K.Y.-H. Gin, Occurrence and fate of emerging contaminants in municipal wastewater treatment plants from different geographical regions-a review, *Water Research*, 133 (2018) 182-207.
- [6] Z. Tousova, P. Oswald, J. Slobodnik, L. Blaha, M. Muz, M. Hu, W. Brack, M. Krauss, C. Di Paolo, Z. Tarcai, T.-B. Seiler, H. Hollert, S. Koprivica, M. Ahel, J.E. Schollée, J. Hollender, M.J.F. Suter, A.O. Hidasi, K. Schirmer, M. Sonavane, S. Ait-Aissa, N. Creusot, F. Brion, J. Froment, A.C. Almeida, K. Thomas, K.E. Tollefsen, S. Tufi, X. Ouyang, P. Leonards, M. Lamoree, V.O. Torrens, A. Kolkman, M. Schriks, P. Spirhanzlova, A. Tindall, T. Schulze, European demonstration program on the effect-based and chemical identification and monitoring of organic pollutants in European surface waters, *Science of The Total Environment*, 601-602 (2017) 1849-1868.
- [7] K. Noguera-Oviedo, D.S.J.J.o.h.m. Aga, Lessons learned from more than two decades of research on emerging contaminants in the environment, 316 (2016) 242-251.
- [8] B. Li, X. Hu, R. Liu, P. Zeng, Y.J.E.E.S. Song, Occurrence and distribution of phthalic acid esters and phenols in Hun River Watersheds, 73 (2015) 5095-5106.
- [9] D.J. Lapworth, N. Baran, M.E. Stuart, K. Manamsa, J. Talbot, Persistent and emerging micro-organic contaminants in Chalk groundwater of England and France, *Environmental Pollution*, 203 (2015) 214-225.
- [10] Z. Xing, L. Chow, A. Cook, G. Benoy, H. Rees, B. Ernst, F. Meng, S. Li, T. Zha, C.J.A.o.e.c. Murphy, toxicology, Pesticide application and detection in variable agricultural intensity watersheds and their river systems in the maritime region of Canada, 63 (2012) 471-483.
- [11] W. Li, L. Gao, Y. Shi, J. Liu, Y.J.E.S.P. Cai, Impacts, Occurrence, distribution and risks of antibiotics in urban surface water in Beijing, China, 17 (2015) 1611-1619.
- [12] C. Monneret, What is an endocrine disruptor, *Comptes Rendus Biologies*, 340 (2017) 403-405.

- [13] H.A. Duong, N.H. Pham, H.T. Nguyen, T.T. Hoang, H.V. Pham, V.C. Pham, M. Berg, W. Giger, A.C.J.C. Alder, Occurrence, fate and antibiotic resistance of fluoroquinolone antibacterials in hospital wastewaters in Hanoi, Vietnam, 72 (2008) 968-973.
- [14] H.M. Kuch, K. Ballschmiter, Determination of Endocrine-Disrupting Phenolic Compounds and Estrogens in Surface and Drinking Water by HRGC-(NCI)-MS in the Picogram per Liter Range, *Environmental Science & Technology*, 35 (2001) 3201-3206.
- [15] J.L. Wilkinson, P.S. Hooda, J. Swinden, J. Barker, S.J.S.o.t.T.E. Barton, Spatial distribution of organic contaminants in three rivers of Southern England bound to suspended particulate material and dissolved in water, 593 (2017) 487-497.
- [16] R.J. Williams, A.C. Johnson, J.J. Smith, R.J.E.s. Kanda, technology, Steroid estrogens profiles along river stretches arising from sewage treatment works discharges, 37 (2003) 1744-1750.
- [17] C. Wicks, C. Kelley, E.J.G. Peterson, Estrogen in a karstic aquifer, 42 (2004) 384-389.
- [18] O. Braga, G.A. Smythe, A.I. Schäfer, A.J. Feitz, Fate of Steroid Estrogens in Australian Inland and Coastal Wastewater Treatment Plants, *Environmental Science & Technology*, 39 (2005) 3351-3358.
- [19] M. Cargouet, D. Perdiz, A. Mouatassim-Souali, S. Tamisier-Karolak, Y.J.S.o.t.T.E. Levi, Assessment of river contamination by estrogenic compounds in Paris area (France), 324 (2004) 55-66.
- [20] N. Dorabawila, G.J.J.o.h.m. Gupta, Endocrine disrupter—estradiol—in Chesapeake Bay tributaries, 120 (2005) 67-71.
- [21] P.V.L. Reddy, K.-H. Kim, B. Kavitha, V. Kumar, N. Raza, S. Kalagara, Photocatalytic degradation of bisphenol A in aqueous media: A review, *Journal of Environmental Management*, 213 (2018) 189-205.
- [22] E.C.J.O.J.o.t.E. Communities, Directive 2008/105/EC of the European Parliament and of the Council of 16 December 2008 on environmental quality standards in the field of water policy, amending and subsequently repealing Council Directives 82/176/EEC, 83/513/EEC, 84/156/EEC, 84/491/EEC, 86/280/EEC and amending Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council, (2008) 84.
- [23] W.C.E.J.G.d. Guidance, Common implementation strategy for the Water Framework Directive (2000/60/EC), (2009).
- [24] J. Robles-Molina, B. Gilbert-López, J.F. García-Reyes, A.J.S.o.t.T.E. Molina-Díaz, Monitoring of selected priority and emerging contaminants in the Guadalquivir River and other related surface waters in the province of Jaén, South East Spain, 479 (2014) 247-257.
- [25] C.J.U.N.E.P. Annex, Geneva, of the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants, 29 (2002).
- [26] J.C. Sousa, A.R. Ribeiro, M.O. Barbosa, M.F.R. Pereira, A.M.J.J.o.h.m. Silva, A review on environmental monitoring of water organic pollutants identified by EU guidelines, 344 (2018) 146-162.
- [27] P.C. von der Ohe, V. Dulio, J. Slobodnik, E. De Deckere, R. Kühne, R.-U. Ebert, A. Ginebreda, W. De Cooman, G. Schüürmann, W.J.S.o.t.T.E. Brack, A new risk assessment approach for the prioritization of 500 classical and emerging organic microcontaminants as potential river basin specific pollutants under the European Water Framework Directive, 409 (2011) 2064-2077.

- [28] B. Abdelkader, M. Abdelhak, K. Abdeslam, M. Ahmed, Z. Brahim, Estimation of Pollution Load of Domestic Sewage to Oued Bechar (SW Algeria) and its Impact on the Microbiological Quality of Groundwater, *Procedia Engineering*, 33 (2012) 261-267.
- [29] H. Aksas, S. Boughrara, K.J.A.J.o.C. Louhab, Environmental Impact of Algerian Cement Factories on Fauna and Flora, 29 (2017).
- [30] A.J.A.C. Cameron, Dairy: Outlook to 2022-23, 8 (2018) 120.
- [31] S. Igoud, F. Soahi, A. Sebti, N. Mansouri, A.J.I.J.o.R.E.R. Chouikh, Potential of Renewable Energies Generated from Organic Waste in Algeria, 3 (2013) 109-113.
- [32] M.N. Ait-Aoudia, E.J.H.I. Berezowska-Azzag, Water resources carrying capacity assessment: The case of Algeria's capital city, 58 (2016) 51-58.
- [33] M.N. Ait-Aoudia, E. Berezowska-Azzag, Algiers water issue: Key indicators for a diagnosis of water resources carrying capacity, 10th World Congress on water resources and environment (ERWA 2017), 2017.
- [34] O.M. Rodriguez-Narvaez, J.M. Peralta-Hernandez, A. Goonetilleke, E.R. Bandala, Treatment technologies for emerging contaminants in water: A review, *Chemical Engineering Journal*, 323 (2017) 361-380.
- [35] W.H. Glaze, J.-W. Kang, D.H. Chapin, The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation, (1987).
- [36] S.A. Fast, V.G. Gude, D.D. Truax, J. Martin, B.S.J.E.P. Magbanua, A critical evaluation of advanced oxidation processes for emerging contaminants removal, 4 (2017) 283-302.
- [37] W.M. Haynes, CRC handbook of chemistry and physics, CRC press 2014.
- [38] T.N. Das, R.E. Huie, P. Neta, Reduction Potentials of $\text{SO}_3^{\bullet-}$, $\text{SO}_5^{\bullet-}$, and $\text{S}_4\text{O}_6^{\bullet 3-}$ Radicals in Aqueous Solution, *The Journal of Physical Chemistry A*, 103 (1999) 3581-3588.
- [39] M. Spiro, The standard potential of the peroxosulphate/sulphate couple, *Electrochimica Acta*, 24 (1979) 313-314.
- [40] Y. Abdollahi, A.H. Abdullah, Z. Zainal, N.A.J.I.J.o.C. Yusof, Photodegradation of m-cresol by Zinc Oxide under Visible-light Irradiation, 3 (2011) 31.
- [41] A. Fujishima, K.J.n. Honda, Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode, 238 (1972) 37.
- [42] K.M. Lee, C.W. Lai, K.S. Ngai, J.C. Juan, Recent developments of zinc oxide based photocatalyst in water treatment technology: A review, *Water Research*, 88 (2016) 428-448.
- [43] W.B. DeMore, S.P. Sander, D. Golden, R.F. Hampson, M.J. Kurylo, C.J. Howard, A. Ravishankara, C. Kolb, M. Molina, *Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Stratospheric Modeling*. Evaluation No. 12, (1997).
- [44] E.M. Janssen, E. Marron, K.J.E.S.P. McNeill, Impacts, Aquatic photochemical kinetics of benzotriazole and structurally related compounds, 17 (2015) 939-946.

- [45] B. Liu, X. Zhao, C. Terashima, A. Fujishima, K.J.P.C.C.P. Nakata, Thermodynamic and kinetic analysis of heterogeneous photocatalysis for semiconductor systems, 16 (2014) 8751-8760.
- [46] R. Yogamalar, R. Srinivasan, A. Vinu, K. Ariga, A.C. Bose, X-ray peak broadening analysis in ZnO nanoparticles, Solid State Communications, 149 (2009) 1919-1923.
- [47] S. Liang, K. Xiao, Y. Mo, X. Huang, A novel ZnO nanoparticle blended polyvinylidene fluoride membrane for anti-irreversible fouling, Journal of Membrane Science, 394-395 (2012) 184-192.
- [48] C.B. Ong, L.Y. Ng, A.W. Mohammad, A review of ZnO nanoparticles as solar photocatalysts: Synthesis, mechanisms and applications, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 81 (2018) 536-551.
- [49] Ü. Özgür, V. Avrutin, H. Morkoç, Chapter 16 - Zinc oxide materials and devices grown by MBE, in: M. Henini (Ed.) Molecular Beam Epitaxy, Elsevier, Oxford, 2013, pp. 369-416.
- [50] Ü. Özgür, Y.I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho, H.J.J.o.a.p. Morkoç, A comprehensive review of ZnO materials and devices, 98 (2005) 11.
- [51] A. Dal Corso, M. Posternak, R. Resta, A. Baldereschi, Ab initio study of piezoelectricity and spontaneous polarization in ZnO, Physical Review B, 50 (1994) 10715-10721.
- [52] C. Morhain, T. Bretagnon, P. Lefebvre, X. Tang, P. Valvin, T. Guillet, B. Gil, T. Taliercio, M. Teisseire-Doninelli, B. Vinter, C. Deparis, Internal electric field in wurtzite quantum wells, Physical Review B, 72 (2005) 241305.
- [53] S.B. Zhang, S.H. Wei, A. Zunger, Intrinsic n-type versus p-type doping asymmetry and the defect physics of ZnO, Physical Review B, 63 (2001) 075205.
- [54] N. Boukos, C. Chandrinou, A. Travlos, Zinc vacancies and interstitials in ZnO nanorods, Thin Solid Films, 520 (2012) 4654-4657.
- [55] D. Vogel, P. Krüger, J. Pollmann, Ab initio electronic-structure calculations for II-VI semiconductors using self-interaction-corrected pseudopotentials, Physical Review B, 52 (1995) R14316-R14319.
- [56] M.R.D. Khaki, M.S. Shafeeyan, A.A.A. Raman, W.M.A.W. Daud, Application of doped photocatalysts for organic pollutant degradation - A review, Journal of Environmental Management, 198 (2017) 78-94.
- [57] X. Chen, S. Shen, L. Guo, S.S. Mao, Semiconductor-based Photocatalytic Hydrogen Generation, Chemical Reviews, 110 (2010) 6503-6570.
- [58] K. Qi, B. Cheng, J. Yu, W. Ho, Review on the improvement of the photocatalytic and antibacterial activities of ZnO, Journal of Alloys and Compounds, 727 (2017) 792-820.
- [59] M.M. Ba-Abbad, A.A.H. Kadhum, A.B. Mohamad, M.S. Takriff, K. Sopian, Visible light photocatalytic activity of Fe³⁺-doped ZnO nanoparticle prepared via sol-gel technique, Chemosphere, 91 (2013) 1604-1611.
- [60] J.E.J.P.V.D.o.T.F. Mahan, by John E. Mahan, pp. 336. ISBN 0-471-33001-9. Wiley-VCH, January . Physical vapor deposition of thin films, (2000) 336.

- [61] Y. Cherifi, A. Chaouchi, Y. Lorgoilloux, M. Rguiti, A. Kadri, C.J.P. Courtois, A.o. Ceramics, Electrical, dielectric and photocatalytic properties of Fe-doped ZnO nanomaterials synthesized by sol gel method, 10 (2016) 125-135.
- [62] D. Zhu, T. Hu, Y. Zhao, W. Zang, L. Xing, X. Xue, High-performance self-powered/active humidity sensing of Fe-doped ZnO nanoarray nanogenerator, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 213 (2015) 382-389.
- [63] M. Khatamian, A. Khandar, B. Divband, M. Haghghi, S.J.J.o.M.C.A.C. Ebrahimiasl, Heterogeneous photocatalytic degradation of 4-nitrophenol in aqueous suspension by Ln (La^{3+} , Nd^{3+} or Sm^{3+}) doped ZnO nanoparticles, 365 (2012) 120-127.
- [64] J.-D. Wang, J.-K. Liu, Q. Tong, Y. Lu, X.-H. Yang, High Degradation Activity and Quantity Production of Aluminum-Doped Zinc Oxide Nanocrystals Modified by Nitrogen Atoms, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53 (2014) 2229-2237.
- [65] J.-C. Sin, S.-M. Lam, I. Satoshi, K.-T. Lee, A.R. Mohamed, Sunlight photocatalytic activity enhancement and mechanism of novel europium-doped ZnO hierarchical micro/nanospheres for degradation of phenol, *Applied Catalysis B: Environmental*, 148-149 (2014) 258-268.
- [66] J. Huo, L. Fang, Y. Lei, G. Zeng, H. Zeng, Facile preparation of yttrium and aluminum co-doped ZnO via a sol-gel route for photocatalytic hydrogen production, *Journal of Materials Chemistry A*, 2 (2014) 11040-11044.
- [67] C.-C. Lin, Y.-J. Chiang, Preparation of coupled ZnO/SnO₂ photocatalysts using a rotating packed bed, *Chemical Engineering Journal*, 181-182 (2012) 196-205.
- [68] F.T. Johra, W.-G. Jung, RGO-TiO₂-ZnO composites: Synthesis, characterization, and application to photocatalysis, *Applied Catalysis A: General*, 491 (2015) 52-57.
- [69] G.V. Buxton, C.L. Greenstock, W.P. Helman, A.B.J.J.o.p. Ross, c.r. data, Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}/\text{O}^-$ in aqueous solution, 17 (1988) 513-886.
- [70] K.-i. Okamoto, Y. Yamamoto, H. Tanaka, M. Tanaka, A.J.B.o.t.C.S.o.J. Itaya, Heterogeneous photocatalytic decomposition of phenol over TiO₂ powder, 58 (1985) 2015-2022.
- [71] R.D. Nelson Jr, D.R. Lide Jr, A.A. Maryott, Selected values of electric dipole moments for molecules in the gas phase, *National Standard Reference Data System*, 1967.
- [72] R. Androzzi, V. Caprio, A. Insola, R.J.C.t. Marotta, Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery, 53 (1999) 51-59.
- [73] A.R. Ribeiro, O.C. Nunes, M.F. Pereira, A.M.J.E.i. Silva, An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched Directive 2013/39/EU, 75 (2015) 33-51.
- [74] G.P. Anipsitakis, D.D. Dionysiou, Degradation of Organic Contaminants in Water with Sulfate Radicals Generated by the Conjunction of Peroxymonosulfate with Cobalt, *Environmental Science & Technology*, 37 (2003) 4790-4797.

- [75] Y. Zhang, N. Zhang, Z.-R. Tang, Y.-J. Xu, Graphene Transforms Wide Band Gap ZnS to a Visible Light Photocatalyst. The New Role of Graphene as a Macromolecular Photosensitizer, *ACS Nano*, 6 (2012) 9777-9789.
- [76] D. Tang, G. Zhang, S.J.J.o.c. Guo, i. science, Efficient activation of peroxymonosulfate by manganese oxide for the degradation of azo dye at ambient condition, 454 (2015) 44-51.
- [77] C. Qi, X. Liu, J. Ma, C. Lin, X. Li, H.J.C. Zhang, Activation of peroxymonosulfate by base: implications for the degradation of organic pollutants, 151 (2016) 280-288.
- [78] W. Li, D. Li, Y. Lin, P. Wang, W. Chen, X. Fu, Y. Shao, Evidence for the Active Species Involved in the Photodegradation Process of Methyl Orange on TiO₂, *The Journal of Physical Chemistry C*, 116 (2012) 3552-3560.
- [79] F. Ghanbari, M. Moradi, Application of peroxymonosulfate and its activation methods for degradation of environmental organic pollutants: Review, *Chemical Engineering Journal*, 310 (2017) 41-62.
- [80] C. Liang, H.-W.J.I. Su, E.C. Research, Identification of sulfate and hydroxyl radicals in thermally activated persulfate, 48 (2009) 5558-5562.
- [81] G.P. Anipsitakis, D.D.J.E.s. Dionysiou, technology, Radical generation by the interaction of transition metals with common oxidants, 38 (2004) 3705-3712.
- [82] A. Amine-Khodja, A. Boulkamh, C.J.A.c.B.e. Richard, Phototransformation of metobromuron in the presence of TiO₂, 59 (2005) 147-154.
- [83] W. Li, D. Li, Y. Lin, P. Wang, W. Chen, X. Fu, Y.J.T.J.o.P.C.C. Shao, Evidence for the active species involved in the photodegradation process of methyl orange on TiO₂, 116 (2012) 3552-3560.
- [84] M.B. Ali, A. Barras, A. Addad, B. Sieber, H. Elhouichet, M. Férid, S. Szunerits, R. Boukherroub, Co₂SnO₄ nanoparticles as a high performance catalyst for oxidative degradation of rhodamine B dye and pentachlorophenol by activation of peroxymonosulfate, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 19 (2017) 6569-6578.
- [85] L.A.C. Teixeira, J.P.M. Andia, L. Yokoyama, F.V. da Fonseca Araújo, C.M.J.M.E. Sarmiento, Oxidation of cyanide in effluents by Caro's Acid, 45 (2013) 81-87.
- [86] S. Waclawek, K. Grübel, M.J.S.A.P.A.M. Černík, B. Spectroscopy, Simple spectrophotometric determination of monopersulfate, 149 (2015) 928-933.
- [87] B.J.C.R. Meunier, Metalloporphyrins as versatile catalysts for oxidation reactions and oxidative DNA cleavage, 92 (1992) 1411-1456.
- [88] S. Yang, P. Wang, X. Yang, L. Shan, W. Zhang, X. Shao, R.J.J.o.H.M. Niu, Degradation efficiencies of azo dye Acid Orange 7 by the interaction of heat, UV and anions with common oxidants: persulfate, peroxymonosulfate and hydrogen peroxide, 179 (2010) 552-558.
- [89] W.-D. Oh, Z. Dong, T.-T. Lim, Generation of sulfate radical through heterogeneous catalysis for organic contaminants removal: Current development, challenges and prospects, *Applied Catalysis B: Environmental*, 194 (2016) 169-201.

- [90] P. Hu, M. Long, Cobalt-catalyzed sulfate radical-based advanced oxidation: A review on heterogeneous catalysts and applications, *Applied Catalysis B: Environmental*, 181 (2016) 103-117.
- [91] J. Deng, S. Feng, K. Zhang, J. Li, H. Wang, T. Zhang, X. Ma, Heterogeneous activation of peroxymonosulfate using ordered mesoporous Co₃O₄ for the degradation of chloramphenicol at neutral pH, *Chemical Engineering Journal*, 308 (2017) 505-515.
- [92] K.J. Kim, Y.R. Park, Optical investigation of charge-transfer transitions in spinel Co₃O₄, *Solid State Communications*, 127 (2003) 25-28.
- [93] M.A. Langell, M.D. Anderson, G.A. Carson, L. Peng, S. Smith, Valence-band electronic structure epitaxy on CoO(100), *Physical Review B*, 59 (1999) 4791-4798.
- [94] T. Olmez-Hanci, C. Imren, I.k. Kabda, I. Arslan-Alaton, Application of the UV-C photo-assisted peroxymonosulfate oxidation for the mineralization of dimethyl phthalate in aqueous solutions, *Photochemical & Photobiological Sciences*, 10 (2011) 408-413.
- [95] F.J. Beltran, *Ozone-UV radiation-hydrogen peroxide oxidation technologies*, 2003.
- [96] X. Zou, T. Zhou, J. Mao, X. Wu, Synergistic degradation of antibiotic sulfadiazine in a heterogeneous ultrasound-enhanced Fe⁰/persulfate Fenton-like system, *Chemical Engineering Journal*, 257 (2014) 36-44.
- [97] M. Ahmadi, F. Ghanbari, M. Moradi, Photocatalysis assisted by peroxymonosulfate and persulfate for benzotriazole degradation: effect of pH on sulfate and hydroxyl radicals, 2015.
- [98] H. Sun, S. Liu, G. Zhou, H.M. Ang, M.O. Tadé, S. Wang, Reduced Graphene Oxide for Catalytic Oxidation of Aqueous Organic Pollutants, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 4 (2012) 5466-5471.

Chapitre II

Synthèses des nanomatériaux et techniques expérimentales

Dans ce deuxième chapitre, nous consacrerons une partie à la description des nanomatériaux et leurs méthodes d'élaboration, ensuite nous décrirons les protocoles mis en œuvre pour la synthèse des nanomatériaux étudiés. La seconde partie sera dédiée à la présentation des différentes techniques de caractérisations utilisées en vue de déterminer leurs propriétés physico-chimiques. La dernière partie sera consacrée à l'exposition des techniques et méthodes d'évaluation de l'efficacité catalytique des matériaux étudiés.

II-1. Les nanomatériaux

La « nanoscience » est l'étude des phénomènes et la manipulation des matériaux aux échelles atomiques, moléculaire et macromoléculaire, où les propriétés diffèrent significativement de celles à plus grande échelle, alors que les « nanotechnologies » regroupent tout ce qui touche à la conception, la caractérisation, la production et l'application de structures, dispositifs et systèmes par contrôle de la forme et de la taille à l'échelle nanométrique. Les nanomatériaux s'avère être l'un des domaines les plus prometteurs et les plus attractifs pour le développement des nanotechnologies au cours de ce siècle [1] .

Les propriétés physiques et chimiques des matériaux à l'échelle nanométrique (généralement de l'ordre de 1 à 100 nm) sont d'un intérêt exceptionnel et d'une importance croissante pour les applications technologiques futures. Les nanosciences et les nanotechnologies peuvent être définies comme étant les sciences et les technologies des systèmes nanoscopiques. Le préfixe « nano » se réfère au nanomètre ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$). Les systèmes considérés ont une ou plusieurs de leurs dimensions comprises entre 1 et quelques centaines de nanomètres. Lorsque les particules ont des dimensions de l'ordre du nanomètre ou au-dessus, on les appelle nanoparticules. Les nanosciences et les nanotechnologies étudient, manipulent et exploitent les propriétés de systèmes de dimensions de l'ordre de quelques atomes, comme les nanoparticules[2].

II-1-2. Nano-objets

Les nanomatériaux synthétisés constituent la prochaine génération de matériaux intelligents et ont des applications vastes et variées. Ils constituent les briques élémentaires des matériaux du futur. Ils peuvent être constitués d'un assemblage d'atomes tels qu'un cluster, d'une nanoparticule métallique ou du stade élémentaire d'une combinaison minérale, etc.

Souvent il pourra s'agir d'une molécule spécifiquement synthétisée dans le but d'obtenir une propriété particulière : optique, magnétique, électrique, mécanique, chimique (catalyse, séparation), etc.

La taille, la forme et la morphologie des nanomatériaux déterminent leurs propriétés. Cependant, la majorité des études se sont axées sur le contrôle de ces facteurs. La nanotechnologie est aujourd'hui un domaine révolutionnaire de la science avec ses prouesses scientifiques et sa rigueur qui va bien au-delà des frontières des visionnaires [1, 2].

II-1-3. Diverses classes de nanomatériaux

Il existe de nombreux types de nanoparticules (molécules simples, amas atomiques, nanotubes, nanofils, cellules, nanocristaux, etc.), aux propriétés physiques et chimiques très diverses. Les nanomatériaux se présentent sous la forme de nanomatériaux à une dimension (p. ex. films de surface), à deux dimensions (p. ex. fibres) ou à trois dimensions (p. ex. particules). Ils peuvent exister sous forme simple, fusionnée, agrégée ou agglomérée avec des formes sphériques, tubulaires et irrégulières. Les types courants de nanomatériaux comprennent les nanotubes, les dendrimères, les points quantiques et les fullerènes.

Pour les nanomatériaux, il existe plusieurs classifications proposées basées sur les éléments suivants .

- Les nanomatériaux nanostructurés sont classés selon Siegel [3] par leurs dimensionnalité (dimension 0, 1, 2 ou 3 de la phase ou des phases nanométriques selon qu'il s'agit respectivement de particules dispersées, de baguettes, de couches planes, ou de nanograins assemblés en volumes).
- Dans le cas des nanocomposites, Niihara [3] distingue les composites intragranulaires, intergranulaires ou mixtes (dans ces trois cas, nous faisons référence à la distribution d'une phase nanométrique minoritaire par rapport à une phase majoritaire micrométrique), et en outre les composites entre deux phases nanométriques pour lesquelles il peut exister ou non une percolation.

II-1-4. Moyens d'élaboration des nanomatériaux

Fondamentalement, la synthèse des nanomatériaux repose sur deux grandes approches de base, à savoir les voies *top-down* et *bottom-up* [2, 4, 5].

La Stratégie descendante nommée : « Top-Down », qui regroupe les méthodes physiques consistant à transformer un matériau massif en petites particules de taille nanométrique. Les

nanoparticules sont miniaturisées par réduction de taille de métaux ou d'oxyde métallique. Par exemple, la mécanosynthèse et la lithographie. Les particules ainsi synthétisées présentent généralement une grande disparité en tailles et en formes. Ces méthodes ne permettent pas le contrôle de la composition chimique.

La stratégie opposée, dite ascendante ou « Bottom-Up », concerne les méthodes chimiques. Ces méthodes font appel à des processus physico-chimiques à l'échelle atomique ou moléculaire afin d'obtenir des nanostructures simples ou élaborées en grande quantité. Les nanomatériaux sont construits atome par atome, molécule par molécule ou agrégat par agrégat. Cela consiste à préparer un matériau aux propriétés bien définies (optique, magnétique, mécanique, chimique, etc.) à partir du niveau élémentaire. Ces méthodes sont également moins exigeantes en énergie que les précédentes et permettent un meilleur contrôle de la taille, de la composition et de la forme.

II-1-4-1. Élaboration par voie physique

La mise au point des NPs par des méthodes physiques s'effectue le plus souvent à partir d'une phase vapeur. L'extraction de la vapeur saturée est effectuée lors de la mise sous fusion ou sous bombardement ionique d'une surface d'un matériau appelé cible suivie d'une croissance des particules et pour certaines techniques d'une condensation des espèces. Des vapeurs saturées peuvent se développer de manière homogène en phase gazeuse ou hétérogène au contact de la surface. En général, les méthodes utilisées pour développer des nanoparticules de ZnO alliées et/ou dopées physiquement sont le dépôt physique en phase vapeur (PVD) [6, 7].

Les méthodes de dépôt physique en phase vapeur sont un ensemble de méthodes de dépôt de couches minces qui comprennent l'évaporation thermique [6, 7], la pulvérisation et l'ablation par laser. L'évaporation thermique consiste à évaporer une cible à l'aide d'un système de chauffage à gaz inerte. Par contre, la technique d'ablation laser elle consiste à éjecter des particules de haute énergie cinétique sous la forme d'une plume de plasma sur la cible à l'aide d'un faisceau laser UV à impulsion [8]. La pulvérisation cathodique est réalisée par le bombardement ionique d'une cible polarisée avec un plasma [9] (figure II-1).

Les techniques de dépôt sous vide couvrent la surface d'un substrat par des atomes ou des molécules arrachés. Les atomes ou molécules adhèrent à la surface soit par un milieu passif (vide ou atmosphère), ou par un milieu actif (plasma, gaz réactif) et se développent ensuite de façon homogène.

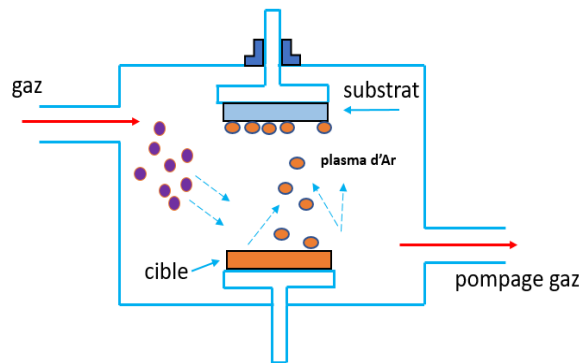


Figure II- 1. Principe de dépôt par pulvérisation cathodique.

Cependant, les méthodes décrites ci-dessus ont l'inconvénient d'être énergivores, puisqu'elles nécessitent des températures ($>450^{\circ}\text{C}$) et généralement des installations sophistiquées comme les systèmes à vide. Un autre inconvénient est lié à la toxicité élevée des gaz précurseurs, qui sont par ailleurs corrosifs, inflammables et/ou explosifs.

II-1-4-2. Élaboration par voie chimique

Les méthodes d'élaboration par voie chimique ont l'avantage d'être plus simples à mettre en œuvre, moins coûteuses et plus adaptables à l'environnement de scale-up. Ils sont particulièrement riches par le grand nombre de variétés morphologiques obtenues que par la souplesse et la polyvalence des procédés mis en œuvre. Cela permet de faire varier un grand nombre de paramètres pour influencer la taille et la forme des particules. Les méthodes chimiques de production des nanoparticules d'oxyde de zinc sont principalement la méthode de précipitation, la synthèse hydrothermique ou solvothermique, l'hydrolyse forcée dans un milieu polyol et la méthode sol-gel qui sera utilisée dans ce travail.

II-1-4-2-1. Dépôt en phase vapeur

La déposition en phase vapeur (illustrée sur la figure II-2) est un procédé utilisé pour produire des matériaux solides de haute pureté et de haute performance, comme des films minces multicouches, nanotubes, nanofilaments, et NPs [10]. En général, cette technique peut être classée en deux catégories : le dépôt physique en phase vapeur (PVD) et le dépôt chimique en phase vapeur (CVD). La CVD est un procédé chimique utilisé pour produire une substance de haute pureté et de haute performance. Les CVD impliquent une décomposition thermique ou une réaction chimique d'espèces en phase gazeuse, qui se produit à température élevée, allant de 500 à 1000°C .

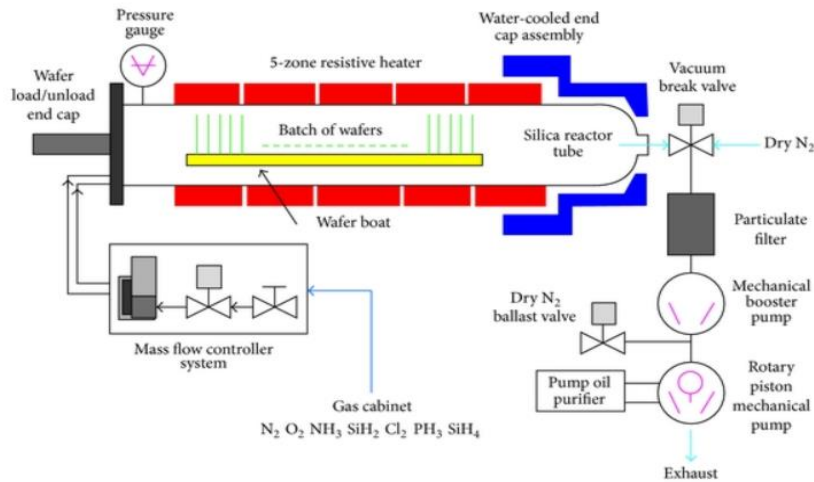


Figure II- 2. Schéma d'un dépôt chimique en phase vapeur (CVD).

II-1-4-2-2. Méthode synthèse par Co-précipitation

La co-précipitation (figure II-3) est considérée comme l'une des méthodes en phase liquide les plus facile à mise en œuvre. Les avantages sont la rentabilité, les rendements de production élevés et la facilité de manipulation. Les nanoparticules d'oxyde de zinc, peuvent être préparées par ce procédé de co-précipitation, en utilisant des solutions aqueuses ainsi que d'autres solvants. La réaction de précipitation consiste généralement à ajouter une base à une solution d'un sel de zinc. L'oxyde de zinc pourrait ainsi être préparé en ajoutant du KOH à une solution aqueuse d'acétate de zinc [11]. Les paramètres contrôlés sont la concentration des réactifs, la vitesse d'addition des réactifs, et la température de la réaction. La taille et la forme de ces nanoparticules dépendent fortement des contre-ions utilisés, de la concentration cationique, de l'acidité (pH) et de la force ionique de la solution.

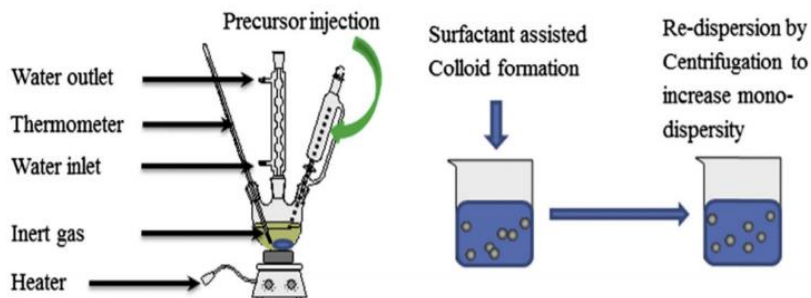


Figure II- 3. Synthèse de nanoparticules par la méthode co-précipitations.

II-1-4-2-3. Méthode Solvothermale et hydrothermale

Pour la synthèse de nanoparticules par voie la solvothermique (figure II-4 (a)), réalisée en présence de solvants tels que : la triméthylamine ou le dymethylformamide à une

température supérieure à leur température d'ébullition. La séparation des nanoparticules obtenues par cette méthode se fait par décantation et appartient soit à la famille des chalcopyrites telles que CIS ou CIGS, soit à celle des chalcogénures tels que ZnS, SnS et In₂S₃ [1, 10].

Les nanoparticules par voie hydrothermale (figure II-4 (b)) sont synthétisées dans un solvant, de l'eau à une température supérieure à 100°C et à des pressions supérieures à 1 atm. Ce procédé de synthèse est basé sur l'utilisation de solutions aqueuses pour dissoudre, à haute température et à haute pression, des substances (oxydes ou sulfures) pratiquement insolubles dans des conditions normales. Ainsi la synthèse de certains matériaux difficilement accessibles par des moyens conventionnels est possible par la méthode hydrothermale [12]. En effet, ce dernier a l'avantage de ne pas éliminer les interactions faibles telles que les liaisons hydrogène ou Van Der Waals. Ces liaisons sont incorporées dans l'assemblage des précurseurs moléculaires pour jouer un rôle essentiel dans la formation du réseau.

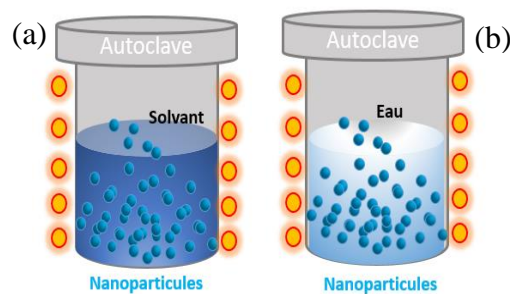


Figure II- 4. Synthèse de nanoparticules par la méthode (a) solvothermale et (b) hydrothermale.

II-1-4-2-4. La méthode sol-gel

II-1-4-2-4-1. Généralités sur le sol-gel

La première polymérisation sol-gel a été réalisée par Ebelmen, qui décrit dès 1845 « la conversion en verre solide de l'acide silicique exposé à l'air humide ». Cependant, le commencement de la polymérisation sol-gel date des années 1930 avec l'utilisation pour la première fois, par la firme allemande Schott, d'un procédé sol-gel pour fabriquer des récipients en verre. Le principe du procédé sol-gel, autrefois appelé « chimie douce » [2].

Le principe du procédé sol-gel, autrefois appelé « chimie douce », repose sur l'utilisation d'une succession de réactions d'hydrolyse-condensation, à température modérée, pour préparer des réseaux d'oxydes, qui peuvent être à leur tour traités thermiquement. La formation du réseau d'oxyde a lieu en solution à une température proche de l'ambiante. Ce procédé est un procédé de conversion en solution d'alcoxydes métalliques, tels que les alcoxydes de silicium,

zirconium, aluminium, titane.... Bien qu'il soit possible d'utiliser des dérivés autres que les alcoxydes (par exemple les chlorures), ils sont de loin les plus utilisés en raison de leur réactivité modérée et de leur grande modularité. En effet, le choix du groupe alkyle permet de moduler la réactivité de l'alcoxyde en fonction des propriétés finales envisagées pour le matériau [1, 2].

II-1-4-2-4-2. Caractéristiques de Procédé sol-gel

L'élaboration de ces matériaux à partir de cette technique correspond à la transformation d'un système liquide appelé « sol » (suspension de particules colloïdales de 1 à 1000 nm au sein d'un liquide) vers un état colloïdal appelé « gel ». Le sol est la dispersion d'un précurseur organométallique ou d'un sel métallique dans un solvant organique (alcool : éthanol, méthanol...)

Le processus de transformation du "sol" au "gel" se déroule en trois étapes successives. La réaction commence par l'hydrolyse (action de l'eau) conduisant à la formation de groupes M-OH (M : métal). La polycondensation qui suit cette réaction forme un réseau covalent de liaisons tridimensionnelles M-O-M (liaisons Van Der Waals). La gélification, c'est-à-dire le passage du sol au gel à température ambiante, d'où l'expression "chimie douce", est le résultat de ces deux réactions. Ce gel peut avoir un caractère rigide comme le gel de silice ou un caractère élastique comme la gélatine. Grâce à la viscosité des sols et des gels, il est possible de produire directement des matériaux de grande pureté et homogènes de formes diverses, tels que des poudres, des fibres ou des couches minces.

Deux voies de synthèse sol-gel sont possibles en fonction de la nature des précurseurs (organiques, inorganiques) et des solvants [2, 8, 13].

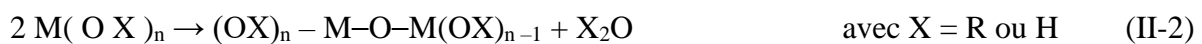
- **Voie inorganique ou colloïdale :** issue de sels métalliques (chlorures, nitrates, oxychlorures, halogénures...) dissous dans une solution aqueuse. Cette méthode peu coûteuse est rarement utilisée en raison de sa difficulté à la contrôler. Elle reste privilégiée pour la production de matériaux céramiques.
- **Voie métallo-organique ou polymérique :** issue d'alcoxydes, d'acétates ou de carboxylates de métaux en solutions organiques. Cette méthode coûteuse permet de contrôler facilement la granulométrie.

Malgré qu'il soit possible de réaliser la polymérisation sol-gel à partir de précurseurs autres que les alcoxydes (p. ex. à partir d'halogénures), ceux-ci faisant l'objet de 95 % des travaux décrits dans la littérature, nous allons nous limiter ici à leur étude. La polymérisation sol-gel peut être "hydrolytique", c'est-à-dire qu'elle nécessite l'addition d'eau et comporte donc

une ou plusieurs étapes d'hydrolyse ou, au contraire, elle peut être "non hydrolytique" quand elle est réalisée sans eau. Le cas des gels hydrolytiques est de loin le plus important et le plus répandu.

II-1-4-2-4-3. Mécanismes réactionnels

Le procédé sol-gel comprend dans ce cas au moins une étape d'hydrolyse avant polymérisation. La réaction peut être décrite en deux étapes : hydrolyse de l'alcoxyde (équation II-1), puis condensation (équation II-2) :



Les différentes étapes de transformation de l'oxyde d'alcoxyde métallique de formule $M(OR)_n$, où M représente un atome de métal ou un métalloïde de valence n et R une chaîne alkyle, sont présentées comme suit :

✓ Réaction d'hydrolyse de l'alcoxyde (cas où $X = H$)

Pour permettre aux alcoxydes de se condenser à température ambiante, l'hydrolyse des groupes OR est une étape d'activation nécessaire pour générer des groupes hydroxyle OH.

Cette réaction d'hydrolyse est représentée par l'équation II-3.



La réaction commence lorsque de l'eau ou de l'alcool est ajouté en la solution, par une substitution nucléophile sur l'atome M avec le transfert du proton et enfin le départ du groupe partant comme indiqué sur la figure II-5

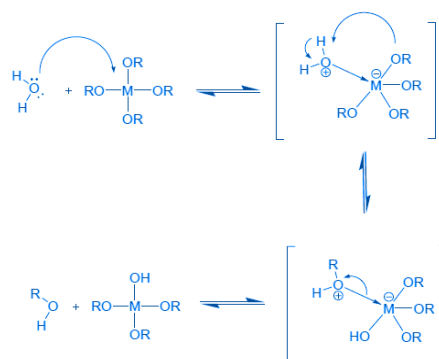


Figure II- 5. Mécanisme d'hydrolyse des alcoxydes métalliques $M(OR)_n$.

✓ Réaction de condensation (cas où $X = M$)



Cela permet de libérer les petites molécules (eau ou alcool) et de construire des molécules plus grosses. La formation de grosses molécules se fait par polymérisation. Il est à noter que la

réaction de condensation a lieu seulement après l'hydrolyse, la condensation forme un pont « métaloxane » (métal-oxygène-métal : M-OM). Cette étape se fait par deux mécanisme concurrentiel possibles, l'alcoxolation et l'oxolation [2, 14].

✓ Sol-gels non hydrolytiques

Par leur réactivité élevée, les alcoxydes de métaux de transition peuvent être condensés, en l'absence d'eau, par un procédé d'élimination de type alcène. Ce procédé nécessite toutefois généralement un chauffage et il permet d'obtenir directement du xérogel ou, dans certains cas, de l'oxyde. Le processus de polymérisation du sol-gel peut être résumé comme le montre la figure II-6. La solution contenant les monomères conduit au sol qui se gélifie pour donner un solide. Le gel évolue ensuite au cours du vieillissement, avant l'évaporation possible du solvant conduisant au xérogel [14].

✓ Facteurs réactionnels

Plusieurs paramètres doivent être pris en considération lors de la synthèse des matériaux. Ces différents paramètres influencent le processus des réactions chimiques précédemment détaillées et modifient la structure finale et donc les propriétés du matériau. Certaines caractéristiques peuvent également être modifiées pendant le dépôt, le séchage et le recuit du matériau. Ces paramètres sont la température, pH/Catalyseurs, nature et concentration du précurseur et solvant

✓ Mise en forme par procédé sol-gel

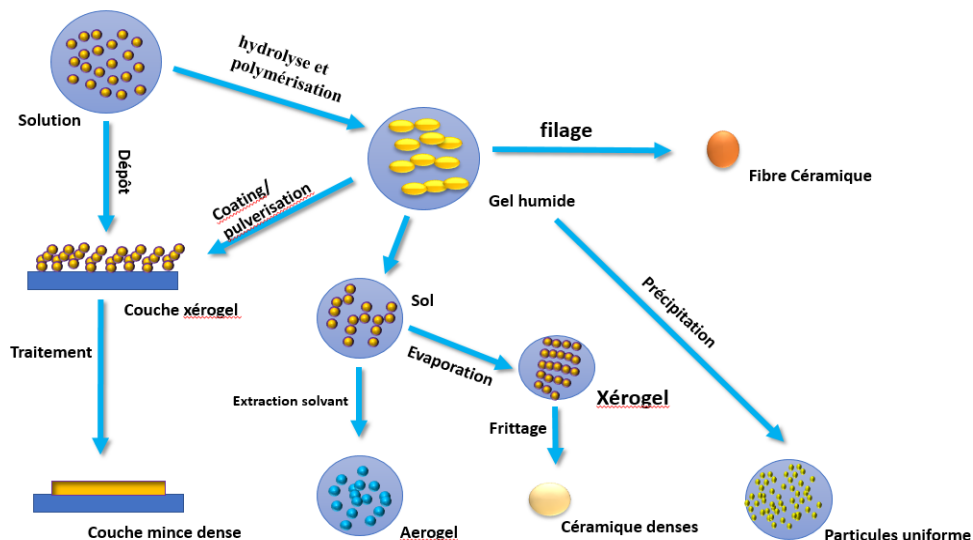


Figure II- 6. Diversité des matériaux sol-gel et leurs mises en forme.

Le processus sol-gel nous permet d'obtenir des matériaux de haute qualité à basse température, ayant une composition homogène et de grande pureté. Néanmoins, le procédé de synthèse conduit à des formats très diversifiés. À partir d'une même solution, en fonction de la

méthode de séchage du gel utilisé, le matériau final peut prendre différentes formes : matériaux solides (monolithes de verre ou de céramique), poudres, aérogels (séchage supercritique), fibres, composites, gels poreux, membranes ou couches fines (figure II-6)

II-1-5. Le mode opératoire de synthèse du ZnO pur, dopé et co-dopé

Les nanoparticules de ZnO pur et dopé ont été synthétisées en utilisant le procédé sol-gel. L'acétate de zinc ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\geq 98\%$, Aldrich) et l'acide oxalique dihydraté ($\text{HO}_2\text{CCO}_2\text{H}$, Aldrich) ont été utilisés comme des précurseurs [13, 15], les mélanges ($n_{\text{Zn}} / n_{\text{OX}}$) ont été préparés dans de l'éthanol en faisant fixer les rapports molaire 1: 2.

La solution d'acide oxalique (A) a été préparée par la dissolution de l'acide oxalique dihydraté dans 50 ml d'éthanol sous agitation magnétique pendant 30 minutes à une température de 45 ± 5 °C. La solution d'acétate de zinc (B) a été préparée en dissolvant de ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) dans 80 ml l'éthanol sous agitation magnétique dans un bain-marie à 70 ± 5 °C sous reflux pendant 30 minutes.

La solution (A) a été ajoutée lentement goutte à goutte à la solution (B) sous agitation magnétique, ce qui conduit à la formation d'un gel blanc. Le mélange obtenu est agité pendant 3 heures.

Les échantillons de ZnO dopé en Fe^{3+} et Al^{3+} ont été synthétisés aussi dans les mêmes conditions opératoires que les non dopés. Les nitrate d'aluminium ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\geq 99,8\%$, Aldrich) et nitrate du fer ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\geq 99\%$, Aldrich) ont été utilisés comme précurseurs d'aluminium et du fer. Les solutions de nitrate d'aluminium et de fer ont été préparées séparément dans 20 ml de l'éthanol et ajoutées par la suite à la solution (B). avec les teneurs molaires $n_{\text{Fe}^{3+}} = 0,05$ et $n_{\text{Al}^{3+}} = 0,01$ et $0,03$.

Le pH final du mélange réactionnel est maintenu à $\text{pH} = 2$ par l'addition de la quantité requise d'acide chlorhydrique et d'ammoniaque (1,0 M)

Le gel résultant a été séché dans une étuve à 80 °C pendant 20 heures, puis calciné à 400 °C pendant 2 h. Le procédé est représenté sur l'hologramme de la figure II-7.

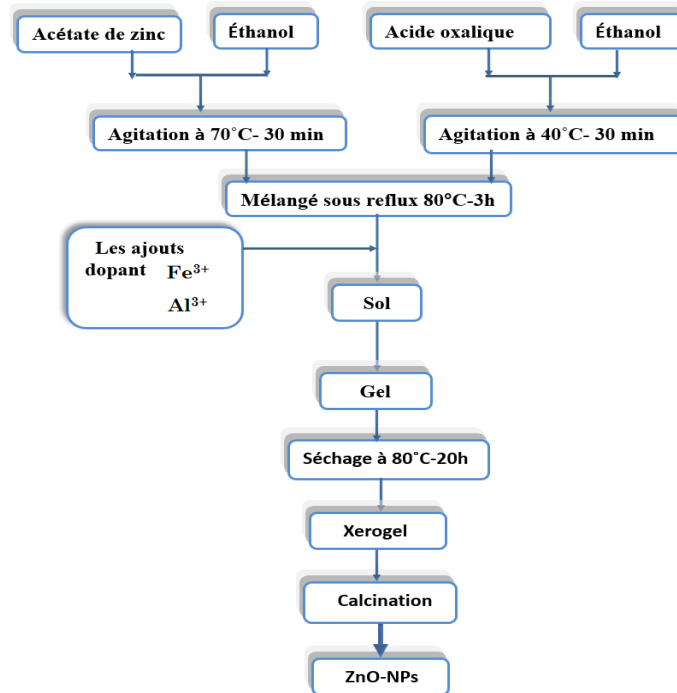


Figure II- 7. Représentation schématique du protocole sol-gel pour la synthèse de nanocatalyseurs du ZnO, ZnO dopé et Co-dopé en fer et aluminium.

II-1-5-1. Cycle de calcination de la poudre

Pour avoir des poudres bien cristallisées et pures, nous avons choisies une température de calcination d'après l'analyse par ATD/ATG de Chapitre III section (III-1). Cette étape nous a permis d'éliminer toutes traces de fonction organique (résidu d'acide oxalique, éthanol) et de vapeur d'eau. Ce recuit thermique réalisé dans un four tubulaire, en utilisant des creusets en céramique supportant des températures élevées. Ce four est constitué d'éléments chauffants et de programmeurs de température. Ces derniers assurent une température uniforme dans le four pouvant atteindre 1100 °C. Dans ces conditions, les nanopoudres d'aérogels obtenues sont recuites pendant 2 heures sous air à 400 °C. Ce palier est atteint avec une vitesse de montée de 10 °C/min. Le traitement thermique réalisé est présenté sur la figure II-8.

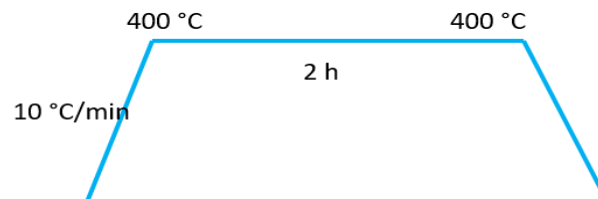


Figure II- 8. Le cycle de calcination.

II-1-6 Oxyde de graphène réduit (rGO)

II-1-6-1. Le graphène

Le graphène, est un matériau révolutionnaire de forme hexagonale bidimensionnelle du carbone élémentaire, a suscité un vif intérêt dans la recherche de ses propriétés optiques, électroniques, thermiques et mécaniques.

Le graphène est un cristal constitué d'un simple plan d'atomes de carbone répartis régulièrement sur un réseau hexagonal en forme de nid d'abeille. Il constitue la brique élémentaire de nombreuses autres formes (allotropes) du carbone : ainsi le graphite de nos mines de crayon ou des réacteurs nucléaires est un empilement régulier de feuilles de graphène ; les fullerènes et les nanotubes de carbone – découverts respectivement en 1985 et 1991 [17].

Le graphène est un réseau hexagonal monocouche de carbone avec une hybridation sp^2 . La longueur de liaison du réseau hexagonal du graphène (distance carbone-carbone ; d_{cc}) est de $1,42 \text{ \AA}$, tandis que deux atomes de carbone se trouvent dans une cellule unitaire avec une constante de réseau $a_0 = \sqrt{3} d_{cc} = 2,46 \text{ \AA}$. La structure peut être considérée comme deux sous-réseaux triangulaires interpénétrés composés des atomes A et B [18-20], comme indiqué dans (figure II-9).

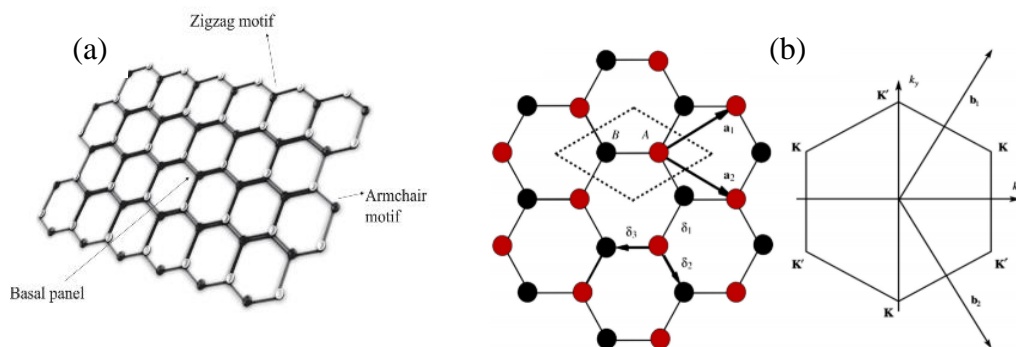


Figure II- 9. Structures en graphène pur (a), Le réseau direct (à gauche) et le réseau réciproque (à droite) du graphène. La maille élémentaire contient 2 atomes de carbone (b)

Ce matériau en carbone le plus mince présente des caractéristiques uniques telles qu'une surface spécifique exceptionnellement élevée (jusqu'à $2630 \text{ cm}^2/\text{g}$), une mobilité intrinsèque des électrons (jusqu'à $200\,000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$), un module de Young (jusqu'à $1,0 \text{ TPa}$), une conductivité thermique (jusqu'à 5000 W/mK), une transmission optique (jusqu'à $97,7\%$), une stabilité chimique et un effet Hall quantique à la température ambiante [17]. De plus, le graphène est 200 fois plus résistant que l'acier, ce qui en fait l'un des matériaux les plus solides jamais testés [17, 21].

En raison de ses caractéristiques exceptionnelles, le graphène est utilisé dans un large éventail d'applications, notamment dans la lutte contre la pollution photonique, électronique,

biomédicale et environnementale, comme biocapteur, comme support de la substance pour les médicaments et pour le stockage d'énergie.

II-1-6-2. Synthèse d'oxyde de graphène

Actuellement, deux méthodes principales sont utilisées pour la production du graphène à l'échelle du feuillet individuel : l'exfoliation mécanique, et les méthodes chimiques dites top-down (exfoliation chimique et réduction d'oxyde de graphène) ou bottom-up (auto-assemblage de précurseurs moléculaires, chauffage d'un cristal de carbure de silicium) [22].

L'exfoliation mécanique est la première méthode à avoir été utilisée pour obtenir du graphène. Il a été isolé pour la première fois en 2004 par Andre Geim et Konstantin Novoselov, par exfoliation mécanique du graphite massif au moyen d'un ruban adhésif. L'identification de ses propriétés leur a valu le prix Nobel de physique en 2010 [23]. Les techniques d'obtention du graphène les plus utilisées sont, le clivage micromécanique, le dépôt chimique en phase vapeur (CVD), la croissance épitaxiale sur un substrat de SiC, la réduction des feuillets de graphite oxydé et plus récemment c'est le pyrolyse à partir de la biomasse [22]. Les rendements de synthèse très faibles et/ou les coûts de production élevés limitent cependant l'utilisation potentielle de ces techniques pour la synthèse du graphène à grande échelle. Cependant, la voie chimique est la technique la plus adaptée pour une application à grande échelle des matériaux composites.

II-1-6-2-1. Exfoliation chimique

Il s'agit là aussi de séparer les feuillets de graphène d'un graphite massif mais par voie chimique. Pour obtenir du graphène à partir d'oxyde de graphite, il faut d'abord exfolier le produit en vrac, puis réduire les feuilles individuelles en graphène. Il est alors possible de disperser les feuillets de graphène dans un solvant aqueux à l'aide d'ultrasons. Une étape de réduction permet enfin d'obtenir des feuilles de graphène en solution, généralement un mélange monocouche et multicouche. Le graphène ainsi obtenu n'est pas totalement réduit et présente de nombreux défauts structuraux, dont les liaisons sp^3 , qui rendent le matériau moins efficace [22, 24]. Ce processus d'exfoliation est suivi d'une réduction du GO à l'aide d'un agent chimique (figure II-10).

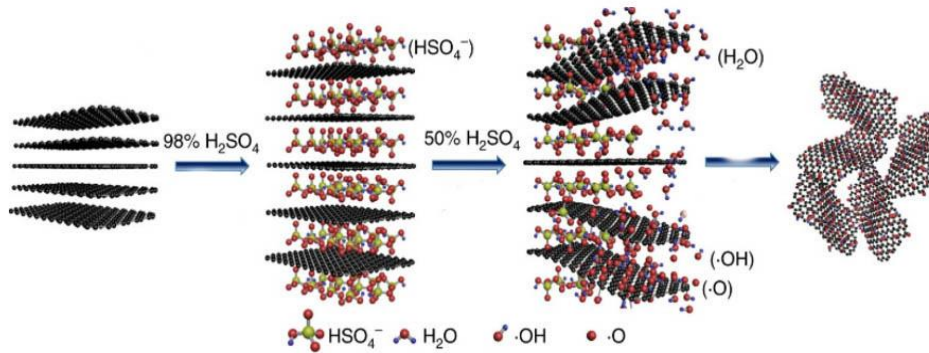


Figure II- 10. Préparation de l'oxyde de graphène réduit par oxydation du graphite.

II-1-6-2-2. Oxyde de graphite

Benjamin Brodie, en 1859, dans une étude visant à mesurer le poids atomique du carbone, réalisa quelques-unes des premières expériences sur la réactivité chimique du graphite. Il a remarqué que le graphite pouvait être fortement oxydé en l'exposant à plusieurs reprises à un mélange d'acide nitrique et de chlorate de potassium pendant plusieurs jours. A la fin de ses expériences, il a obtenu "...une substance d'une couleur jaune clair, constituée de microplaques transparentes et brillantes." [22, 25]. Il a par la suite évalué de nombreuses propriétés de ce qu'il appelait "l'acide graphique", que nous appelons aujourd'hui oxyde de graphite. Près d'un siècle plus tard, Hummers et Offeman ont mis au point une synthèse d'oxydes de graphite beaucoup plus sûre en utilisant un mélange de graphite, de nitrate de sodium, d'acide sulfurique et de permanganate de potassium [22, 24, 26]. La méthode Hummers reste la méthode privilégiée pour la production d'oxyde de graphite en laboratoire. La présence de nitrate de sodium, entraîne la formation de gaz toxiques, notamment le NO₂ et le N₂O₄, ce qui fait de cette méthode une approche expérimentale relativement dangereuse [17, 22]. Dans cette perspective, Marcano et al. ont proposé une synthèse GO alternative, en utilisant le KMnO₄ comme seul oxydant dans un mélange d'acide sulfurique concentré (H₂SO₄) et d'acide phosphorique (H₃PO₄). Cette dernière présente un taux d'oxydation plus important que celui préparé par la méthode Hummers. Il est important de noter, cependant que l'utilisation du NaNO₃ comme co-oxydant favorise l'oxydation du plan basal de la structure graphitique, ce qui facilite l'exfoliation en oxyde de graphène [17, 22].

La poudre GO est une poudre hygroscopique jaune clair. Sa structure et ses propriétés dépendent de la méthode de synthèse adoptée et de la nature du graphite de départ. En général, un oxyde de graphite est constitué de plusieurs feuilles d'oxyde de graphène empilées (>8), avec un espacement entre les feuilles de 7 à 11 Å dû à l'intercalation des molécules d'eau et à la greffe

de nombreux groupes oxygénés [17, 22, 24, 26]. Comme le montre dans la figure II-11. La feuille GO est constituée d'un réseau hexagonal de carbone ayant à la fois des atomes de carbone hybrides sp^2 et sp^3 . Les atomes de carbone sont liés à divers groupes oxygénés soit sur les bords de la feuille (principalement les groupes carbonyle et carboxyle), soit dans le plan (principalement hydroxyle et époxydes) [22]. Ces fonctions oxygénées facilitent sa dispersion dans des solvants adéquats. Cependant, la présence de ces fonctions limite la résistance thermique du matériau ainsi que sa conductivité électronique, ce qui limite son utilisation dans les systèmes en général [20]. Pour pallier cet inconvénient, un traitement réducteur de l'oxyde de graphène est nécessaire pour éliminer ces groupes oxygénés et restaurer la structure sp^2 du graphène. Trois types de traitement sont possibles : la thermodésorption par recuit thermique, ou la réduction chimique, ou une combinaison des deux.

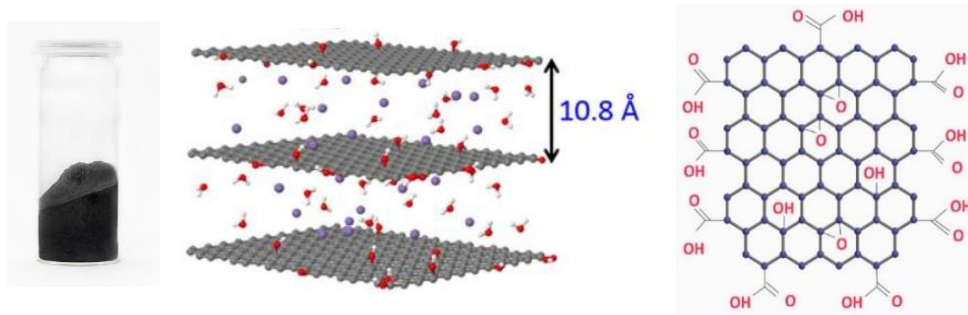


Figure II- 11. Structure schématique de l'oxyde de graphène

Dans cette thèse, on a utilisé une poudre d'oxyde de graphène (GO) provient de Graphenea (Espagne). Il est à noter que l'oxyde de graphène est élaboré par la méthode Hummers et Offeman modifiée.

II-1-6-2-3. La réduction chimique d'Oxyde de graphène

Le GO a deux caractéristiques importantes :

Il peut être produit à partir de graphite bon marché en tant que matière première par des méthodes chimiques rentables et à haut rendement.

Il est très hydrophile et peut former des colloïdes aqueux stables, ce, que permettant de faciliter la mise au point de mécanisme de réduction, qui sont tous deux importants pour l'utilisation à grande échelle du graphène. La réduction est un sujet clé dans la recherche et les applications pour GO.

Tableau II- 1. Réduction de GO par quelques agents chimiques

Agent réducteur	Rapport molaire C/O	Conductivité (S m⁻¹)	Ref
NaBH₄	4,8	82	[27]
NH₃BH₃	9,8	19300	[28]
Aluminium hydride			[29]
LiAlH₄	-	12	[29]
HI/TFA	30400	11,5	[30]
HBr	$2,3 \times 10^{-2}$	3,9	[31]
Agents réducteurs contenant du soufre			
Thiourea dioxide/NaOH/cholate	3205	5,8	[32]
Thiourea dioxide/NH₃	290	6,0	[33]
Méthodes de réduction avec mécanismes "proposés" Agents réducteurs contenant de l'azote			
L'hydrazine	2420	14	[34]
Phenylhydrazine	4700	9,5	[35]
p-phénylène diamine [36]	15000	8,0	
Agents réducteurs contenant de l'oxygène			
Ethanol	$1,8 \times 10^{-4}$	6,0	[37]
Métal – acide			
Zn/NaHO		8,6	[38]
Acide aminé			
L-Lysine		8,5	[39]
Extraits de plantes			
C. sinensis peel			[40]
Microorganismes	3033	6,0	[41]
Levure de boulanger / NADPH	43	5,9	[41]

Par des observations expérimentales, la transformation de l'oxyde de graphène en graphène est souvent indiquée par un changement de couleur du mélange réactionnel de brun (d'oxyde de graphène) à noir (de graphène) et une augmentation de l'hydrophobicité/agrégation du produit par l'élimination des groupes contenant de l'oxygène. D'après des analyses plus approfondies, la diminution de la teneur en oxygène élémentaire (souvent représentées par une

augmentation du rapport C/O) et l'augmentation de la conductivité du graphène indiquent souvent l'efficacité d'une méthode de réduction donnée [17, 20, 24].

Pour le GO, le milieu réactionnel le plus utilisé est l'eau, et il existe différentes façons de disperser le GO dans l'eau, notamment par sonication et agitation mécanique. La dispersibilité du GO dans l'eau est généralement de l'ordre de 1 à 4 mg/mL. Le GO peut également être dispersé dans des solvants organiques [20]. Une dispersion colloïdale stable de GO, quel que soit le milieu de dispersion, est plus réactive à un traitement en présence d'un réducteur chimique permettant ainsi l'obtention du rGO. Le degré de réduction et le niveau de restauration du réseau π -conjugué du GO dépendent du pouvoir réducteur de l'agent chimique utilisé [20, 22]. Quelques exemples de réduction de GO par différents réducteurs chimiques sont rassemblés sur le Tableau II-1.

Le réducteur le plus populaire jusqu'à présent pour GO est l'hydrazine [42]. Le mécanisme de réduction a été proposé pour au moins un des groupes de fonctions du GO, comme le montre la figure II-12.

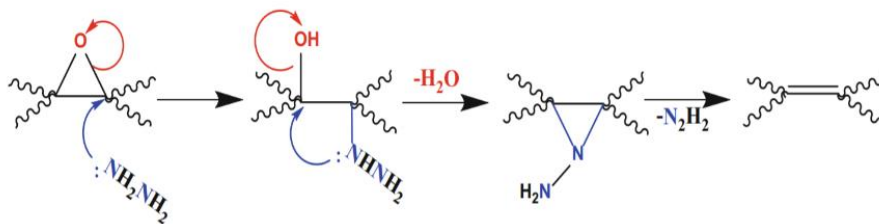


Figure II- 12. Mécanisme de réaction proposé pour la réduction de GO par l'hydrazine [44] .

Ce procédé de production d'oxyde de graphène réduit est une voie synthétique plus douce que le procédé thermique et nécessite peu de matériau. Il est également facile à mettre en œuvre pour une production à grande échelle. D'autre part, le rGO obtenu par cette méthode présente moins de défauts structuraux et des feuilles plus grandes que celles préparées par thermodésorption des groupes oxygénés.

II-1-6-3. Le procédé expérimental

Dans une procédure classique, GO (100 mg) était introduit dans un ballon à fond rond de 250 mL avec de l'eau (100 mL), ce qui a donné une dispersion jaune-brun inhomogène. La dispersion a été soniquée jusqu'à ce qu'il devienne clair. On a ensuite ajouté de l'hydrate d'hydrazine (1,00 mL, 32,1 mmol) et la solution a été chauffée dans un bain d'huile à 80 °C pendant 12 heures sous un condenseur de refroidissement par l'eau, puis le GO réduit s'est progressivement précipité en un solide noir. Ce dernier est séparé par filtrée à travers sur un

entonnoir en verre fritté, puis lavé plusieurs fois à l'eau (5×100 mL) et au méthanol (5×100 mL) et séché avec un flux continu d'air.

II-1-7. Synthèses des nanocomposites (rGO/C₃O₄)

Les nanocomposites sont des matériaux hybrides, qui combinent les propriétés individuelles des matériaux constitutifs pour obtenir des propriétés de synergies et de nouvelles propriétés. L'oxyde de graphène réduit joue un rôle très important dans la composition des catalyseurs composites bifonctionnels étudiés au cours des dernières années. Le GO peut être facilement dispersé dans l'eau pour produire des dispersions stables par sonication [20, 43]. Les nanoparticules GO sont connues pour être un bon support pour la dispersion des nanoparticules semi-conductrices ou métalliques (NP) en raison de leurs groupes fonctionnels comme les groupements hydroxyle, carbonyle et époxy, cela favorise la formation d'une interaction forte avec l'oxyde, dans la plupart des cas par nucléation hétérogène de ce dernier [20, 43, 44]. En effet, sa conductivité électronique élevée permet de surmonter la barrière énergétique rencontrée dans le cas de l'utilisation de matériaux catalytiques semi-conducteurs et s'opposant à la mobilité des électrons, limitant ainsi l'activité catalytique [43, 45]. En plus de cela, la structure bidimensionnelle du rGO et sa surface spécifique élevée facilitent l'accès aux sites actifs [20, 22]. Les nanoparticules fixées sont également utiles pour augmenter l'espacement entre les deux couches du GO ou du rGO à l'état solide et pour éviter l'agrégation des feuilles GO ou rGO. En plus, lorsque la taille des nanoparticules de métal/oxyde métallique est comprise entre quelques nanoparticules et environ 100 nanomètres, les nanoparticules de métal/oxyde métallique peuvent facilement être décorées sur les feuilles GO ou rGO.

Les hybrides graphène/nanoparticules peuvent être préparés par différentes méthodes de synthèse, ces techniques se présentent en deux catégories principales en fonction des morphologies structurales des hybrides ; (1) nanoparticules décorées sur graphène ou ses dérivés et (2) nanoparticules enrobées de graphène ou de ses dérivés. Les nanocomposites peuvent être générés en fixant divers types de nanoparticules à la surface de feuilles de graphène par des méthodes *in situ* (p. ex., en faisant croître les nanoparticules à la surface du graphène) et *ex situ* (p. ex., en fixant des nanoparticules préformées sur la surface du graphène)

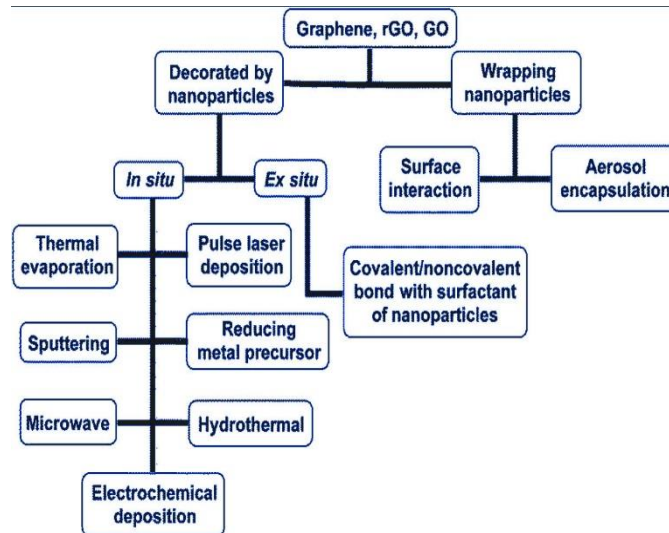


Figure II- 13. Aperçu de diverses techniques de synthèse pour les nanocomposites à base de Graphene .[22

II-1-7-1. Le procédé expérimental de synthèse de nanocomposite rGO/Co₃O₄

Dans cette étude, les nanocomposites rGO-Co₃O₄ ont été synthétisés à l'aide d'une méthode de préparation simple, peu coûteuse et en une seule étape basée sur la réduction concomitante de GO et (CoCl₂, ≥ 97 %, Aldrich) avec le borohydrure de sodium (NaBH₄, ≥ 96 %, Aldrich) comme agent de réduction à température ambiante [46]. Les nanocomposites rGO-Co₃O₄ à différents rapports ont été préparés par la variation des quantités du GO et du CoCl₂.

Pour la synthèse du rGO-Co₃O₄, on a ajouté 50 mg de CoCl₂ à 5 mL d'une solution de 1 mg/mL de GO en suspension dans de l'eau Milli-Q. Le mélange qui en résulte a été soniqué pendant 90 min. Ensuite, 5 mL de solution aqueuse de borohydrure de sodium à 0,1 M a été ajouté au mélange à la température ambiante. Un précipité noir s'est formé spontanément. Le nanocomposite est récupéré par centrifugation à 4 500 tr/min pendant 20 min à 20 °C. Puis, le précipité a été lavé plusieurs fois à l'eau Milli-Q et séché à l'étuve à 40 °C pendant 24 heures.

➤ Synthèse des nanoparticules Co₃O₄

Pour la comparaison, nous avons synthétisé des nanoparticules de Co₃O₄ par la réduction chimique du CoCl₂ par du NaBH₄ [27]. L'élaboration se fait par l'ajout d'une solution aqueuse de 5 ml de NaBH₄ (0,1 M) à une solution aqueuse de 5 ml de CoCl₂ (50 mg) dans l'eau Milli-Q à température ambiante. Le précipité noir formé des nanoparticules a été récupéré par centrifugation, puis lavé plusieurs fois par l'eau Milli-Q et séché dans l'étuve à 40°C pendant 24 heures.

➤ Synthèse de l'oxyde de Graphene réduit

La réduction de l'oxyde de graphène a été effectuée par l'utilisation de borohydrure de sodium (NaBH_4 , $\geq 96\%$, Aldrich) comme agent réducteur [27, 46], dans un premier temps, une suspension homogène d'oxyde de graphène est préparée par dispersion de l'oxyde de graphite dans l'eau ultra pure (1 mg/mL) sous ultrasons pendant 90 min. Par la suite, une solution de (0,1 M) de borohydrure de sodium a été ajoutée à la suspension. L'ensemble a été soniqué pendant 3 heures. L'oxyde de graphène réduit est finalement récupéré par centrifugation, lavé plusieurs fois à l'eau ultra pure et séché à l'étuve dans 40°C pendant 24 heures.

II-2. Méthodes de caractérisation physico-chimique

Dans cette partie, nous présentons les différentes techniques utilisées lors de la thèse pour la caractérisation des nanomatériaux élaborés, qui sont aussi bien des outils classiques de la chimie du solide (microscopie électronique à transmission) que des outils classiques de la chimie moléculaire (spectroscopies infrarouge et UV-visible).

II-2-1. Analyse thermique différentielle et gravimétrie (ATD-ATG)

La thermogravimétrie est une analyse quantitative qui consiste à mesurer la variation de masse d'un échantillon soumis à un traitement thermique sous atmosphère contrôlée. Cette technique a été utilisée dans ces travaux afin d'évaluer la stabilité thermique des nanomatériaux synthétisés [20, 43]. Les mesures ont été réalisées avec un appareil SETARAM LabSysE.

II.2.2. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est la technique la plus utilisée pour étudier les matériaux cristallins. Cette technique non destructive est basée sur les interactions des atomes composants l'échantillon avec des radiations de courte longueur d'onde (rayons X). Elle permet à la fois l'identification du réseau cristallin des matériaux étudiés ainsi que les arrangements atomiques, la position des atomes, paramètre de maille, distance inter-réticulaire, taille et forme des domaines cohérents, etc [1, 24, 43].

Dans notre étude, les analyses par DRX ont été réalisées à l'aide d'une diffraction des rayons X (XRD) à température ambiante à l'aide du diffractomètre à anode tournante Smartlab de Rigaku, équipé d'une anode en cuivre Cu ($K\alpha$) de rayonnement ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) et $P = 9 \text{ kW}$. Le 2θ varie de 15° à 80° et la vitesse de balayage était de $0,5^\circ/\text{min}$ à un pas de $0,01^\circ$.

II-2-3. Spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge (FT-IR) (en anglais, Fourier Transform Infrared Spectroscopy), est une méthode d'analyse qui permet d'identifier certaines liaisons chimiques au sein d'un matériau. Cette technique est basée sur l'interaction entre un rayonnement

électromagnétique infrarouge et le moment dipolaire d'une entité moléculaire présente dans le matériau, les analyses FTIR ont été réalisées avec un spectromètre infrarouge ThermoScientific FTIR instrument (Nicolet 8700) avec une résolution de 6 cm^{-1} . En utilisant des pastilles de KBr de poudre pressée, préparé par le mélange de 1 mg de matériaux à analyser avec de la KBr en poudre (100 mg) dans un mortier d'agate. Le mélange a été pressé dans sous forme d'une pastille sous une charge de 10 tonnes pendant 2 à 4 minutes.

II-2-4. Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique optique non destructive pouvant analyser rapidement une large gamme de matériaux de taille microscopique et de collecter un grand nombre de spectres de haute résolution en une seule mesure. L'analyse Raman est considérée comme étant une technique de choix pour l'étude des propriétés structurales des matériaux carbonés. La spectroscopie Raman est une technique de spectroscopie basée sur la diffusion inélastique de la lumière monochromatique par la matière. Cette méthode consiste à focaliser une onde monochromatique de fréquence élevée (UV-visible-PIR) sur un échantillon, et d'observer à l'aide d'un réseau dispersif les fréquences émises autour de la fréquence d'excitation [20].

Pour l'analyse Raman, les échantillons ont été préparés par dispersion dans de l'éthanol par sonication, les mesures de spectroscopie micro-Raman ont été effectuées sur un système Horiba Jobin Yvon Lab Ram HR micro-Raman combiné avec une diode laser de 473 nm qui a servi de source d'excitation. La lumière visible est focalisée par un objectif 100 fois. La lumière diffusée est captée par le même dispositif dans une configuration de rétrodiffusion, dispersée par un monochromateur de longueur focale de 1800 mm et détectée par une caméra CCD.

Pour les spectres Raman enregistrés sur les supports carbonés dans une région spectrale entre 200 et 2000 cm^{-1} ont été décomposés en plusieurs bandes correspondant à différents modes de vibrations de phonons à l'aide du logiciel LabSpec 6. Ces vibrations de phonons donnent lieu à plusieurs bandes :

- La bande G (ou bande Graphite) située généralement autour de 1590 cm^{-1} correspond aux liaisons des carbones sp^2 dans un réseau de carbone conjugué.
- La bande D (ou bande Diamant) observée généralement autour de 1300 cm^{-1} n'est observée qu'en présence de défauts correspondant au signal des carbones sp^3 présents dans un cristal de carbone comme le diamant. Pour les nanotubes de graphite ou de carbone, cette bande correspond aux atomes de carbone sp^3 présents dans la structure en carbone sp^2 du nanotube ou de la feuille de graphène empilé [22, 43].

Les ratios d'intensité des bandes D et G permettent d'évaluer de manière qualitative le greffage sur la structure graphitique, voire de dénombrer le nombre de feuillets contenus dans les empilements [20, 47].

II-2-5. Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS)

La spectrométrie photo électronique X ou spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X (X-Ray Photoelectron Spectroscopy XPS) est une méthode physique d'analyse des surfaces pour connaître des informations quantitatives et qualitatives d'une surface modifiée (profondeur d'analyse = 0,5-10 nm). La méthode est basée sur l'ionisation des niveaux du noyau et l'émission d'un photoélectron, elle décrit des états finaux mono-ionisés.

Les nanomatériaux ont été déposés sous forme de film mince sur une plaquette de silicium de type p (100) par drop casting de 50 L de suspension préparée dont l'éthanol et l'élimination de l'éthanol a été faite par séchage du substrat sur une plaque chauffante à 70 °C à l'air. Les mesures par spectroscopie photoélectronique aux rayons X (XPS) ont été effectuées à l'aide d'un spectromètre ESCALAB 220 XL à générateurs sous vide avec une source monochromatique Al K α (1 486,6 eV) et un analyseur sphérique fonctionnant en mode CAE (énergie constante) (CAE=100 eV pour le spectre du contrôle et CAE = 40 eV pour celui dans le spectre haute résolution), en utilisant le mode de la lentille électromagnétique. L'angle entre les rayons X incidents et l'analyseur est de 58°. L'angle de détection des photoélectrons est à 30°. Les résultats ont été exploités à l'aide du logiciel Casa XPS [17, 20].

II-2-6. UV-Visible

Les propriétés d'absorption optique d'un matériau peuvent être étudiées par spectroscopie d'absorption UV-Visible. Cette technique de spectroscopie mettant en jeu des photons dont les longueurs d'onde sont dans le domaine de l'ultraviolet (200 nm–400 nm), du visible et jusqu'au proche de l'infrarouge (750 nm -1400 nm). Soumises à un rayonnement dans cette gamme de longueurs d'onde, les molécules subissent des transitions électroniques. Cette analyse permet de déterminer diverses propriétés macroscopiques et/ou microscopiques telles que le coefficient d'absorption, le coefficient de réflexion/transmission, l'énergie de transition (énergie de gap optique d'un semi-conducteur), l'indice de réfraction optique, les spectres de rotation-vibration moléculaire et l'épaisseur d'une couche mince sans les endommager.

Dans cette étude, les analyses par la spectroscopie UV-Vis ont été réalisées avec un spectrophotomètre Safas Bio-UVmc² dans des cuvettes de quartz avec un trajet optique de 10 mm. Dans gamme de longueurs d'onde est de 200-800 nm équipé d'une sphère d'intégration.

Les cellules utilisées sont en quartz et ont un parcours optique de 1 cm. Les mesures ont été réalisées à l'aide de solution aqueuse avec une concentration de matériau (1 mg/mL)

La technique a été utilisée pour l'étude des propriétés électronique des oxydes de graphène présentant différents degrés de réduction, ainsi que la largeur énergétique associée à sa bande interdite "Eg", appelée gap énergétique. La technique consiste en l'absorption de la lumière par un échantillon excité par des photons $h\nu$ ($h\nu \geq E_g$), suivi par le passage d'électrons d'un état électronique fondamental à un état électronique excité.

II-2-7. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est une méthode de caractérisation qui permet de visualiser la morphologie des particules et la topographie sur une surface assez large et représentative. La technique repose principalement sur la détection de signaux émergents provenant d'une zone proche de la surface de l'échantillon sous l'impact d'un faisceau d'électrons accélérés. Les signaux sont recueillis pour former des images significatives de la surface de l'échantillon à observer ou pour effectuer une microanalyse chimique de surface. La caractérisation nécessite que la surface de l'échantillon soit électroniquement conductrice, pour éviter l'accumulation graduelle de charges pendant l'analyse, rendant l'observation impossible [20].

L'appareil utilisé dans cette étude est un microscope Philips XL'30. L'échantillon est déposé sur un support en aluminium recouvert d'une pastille autocollante à base de graphite

II-2-8. Microscopie électronique en transmission (MET)

La microscopie électronique à transmission nous permet de visualiser l'aspect structural à l'échelle nanométrique, l'arrangement local des pores pour les matériaux poreux, la taille et la forme pour les nanoparticules métalliques ainsi que leur dissémination à la surface du support. Dans le microscope électronique à transmission (TEM), un faisceau d'électrons accéléré à plusieurs centaines de kV traverse un échantillon de faibles épaisseurs (< 100 nm). L'interaction entre l'électron et la matière permet de visualiser le matériau analysé à fort grossissement et de déterminer sa morphologie et leurs dimensions structurales. Par l'utilisation de lentilles électromagnétiques, une partie plus ou moins grande de ces électrons, ainsi que ceux qui n'ont pas subi de déviation, peut être recombinaison pour former une image. Ces électrons transmis peuvent être également utilisés pour l'analyse chimique des matériaux car beaucoup d'entre eux subissent un processus de diffusion inélastique, émettant ainsi un quanta de rayons X caractéristiques [20].

Notre étude a été menée à l'aide d'un microscope électronique à transmission de type CM 30 Philips fonctionnant à 300 kV et équipé d'un détecteur EDX (Energy Dispersive Xray Spectroscopy). Les images TEM à haute résolution (HRTEM) ont été enregistrées sur le FEI Tecnai G2-20 twin fonctionnant à 200 kV. Une très petite quantité de la poudre à étudier est déposée sur une grille de cuivre de 3 mm de diamètre recouverte d'une très mince membrane de carbone. Les clichés enregistrés ont été traités avec le logiciel ImageJ afin d'extraire les zones d'intérêt et de calculer les distributions de tailles des particules.

II-2-9. Spectroscopie d'émission optique de plasma couplée par induction (ICP – OES)

La spectroscopie d'émission optique de plasma couplée par induction a été utilisée afin de déterminer la composition atomique volumique des matériaux. La technique consiste à prélever 10 mg de la poudre catalytique, qui sont dissous dans un mélange d'acide (4 mL de HNO₃ concentré et 4 mL de HCl (37%). Ce mélange poudre/acide a été inséré dans un réacteur est chauffé aux micro-ondes, pendant 30 minutes. Pour assurer une minéralisation et une solubilisation complète des métaux. La minéralisation totale de l'échantillon permet d'obtenir la composition chimique globale du matériau.

La quantification des métaux, présents au sein de l'échantillon, a été déterminée par un spectromètre d'émission à plasma à couplage inductif (ICP-OES) (Varian, vue axiale VistaPro). La longueur d'onde d'émission de chaque ion, dont la sélection est effectuée à l'aide d'un spectromètre est une signature de l'élément. L'intensité du signal détectée est proportionnelle à la concentration de l'élément dont la mesure quantitative est réalisée à partir d'étalons.

II-2-10. Résonance paramagnétique électronique (RPE)

La spectroscopie à haute résolution est une méthode essentielle pour étudier la structure moléculaire ou cristalline des matériaux, les réactions chimiques, mais encore des problèmes en physique, en chimie, en biologie et en médecine [20]. La RPE diffère des autres méthodes de spectroscopie du fait qu'elle ne s'applique qu'à des matériaux paramagnétiques, c'est-à-dire aux électrons non appariés (spins électroniques $S \neq 0$) : radicaux libres, ions paramagnétiques ou défauts paramagnétiques.

Cette technique généralement associée aux pièges électroniques et il est importante pour comprendre mécanismes de piégeage des porteurs et les mécanismes de conduction des semi-conducteurs et des isolants.

Dans cette étude, les expériences EPR ont été réalisées à l'aide d'un Bruker ELEXYS E580 fonctionnant en bande X. La modulation d'amplitude et la puissance des micro-ondes ont été fixées respectivement à 1 G et 2 mW. Des expériences de piégeage par spin ont été réalisées

en utilisant du DMPO (5,5-diméthyl-1-pyrroline N-oxyde) comme piège à spin fraîche. Le DMPO a été ajouté au mélange à une concentration de 3 mM. Les spectres EPR des résultats des expériences ont été modélisés à l'aide du progiciel winsim2002.

II-2-11. La mesure du potentiel Zêta

La technique la plus connue et la plus utilisée pour mesurer le potentiel zêta est l'électrophorèse, c'est-à-dire le mouvement des particules chargées en suspension dans un liquide sous l'influence d'un champ électrique. La mesure du potentiel zêta est fondée sur la technique optique de vélocimétrie laser Doppler, reposant sur la mesure du décalage en fréquence de faisceaux laser éclairant des particules très fines entraînées par un fluide. Cette technique permet de mesurer la vitesse de particules dans un fluide. Lorsque l'appareil applique un champ électrique dans la suspension contenant les particules chargées, celles-ci sont entraînées avec une certaine mobilité. Dans notre cas, le champ appliqué est alternatif afin d'éviter la polarisation des électrodes. La mobilité des particules est fonction de leur charge et de leur cortège ionique, et donc de leur potentiel zêta. Le potentiel Zêta est affecté par le pH, la conductivité, la concentration ionique

Dans cette étude, les mesures du potentiel zêta ont été effectuées à l'aide d'un Zeta-sizer Nano ZS (Malvern Instruments Inc. Worcestershire, UK). Les échantillons ont été dilués à 10 mg/mL et mesurés dans de l'eau Milli-Q à différents pH.

II-3. Évaluation de l'activité catalytique hétérogène

Dans ce travail de recherche, les propriétés d'oxydation avancée des matériaux synthétisés ont été étudiées dans un milieu aqueux. Dans cette partie, le protocole ainsi que les composants du système seront détaillés.

II-3-1. Protocole de la dégradation photocatalytiques

Les propriétés catalytiques des nanoparticules du ZnO dopée et co-dopée en fer et aluminium ont été évaluées pour la dégradation photocatalytique des polluants (RhB et phénol) dans une solution aqueuse. La réaction de dégradation photocatalytique a été effectuée dans une cuvette de quartz spectrométrique de 1 cm contenant 3 mL de polluant avec les concentrations 20 μ M RhB et 10 μ M du phénol. On a procédé à une étape d'adsorption des molécules du polluant en solution sur la surface du catalyseur avec une concentration 3 mg/mL. Il consiste à agiter le mélange dans l'obscurité pendant le temps nécessaire à l'équilibre d'adsorption du polluant.

L'irradiation à la lumière visible des solutions aqueuses de RhB et de phénol a été effectuée à l'aide d'une lampe à lumière visible (Spot Light Source 400-700 nm, L9566-03,

Hamamatsu, Japon), placée parallèlement à la cuvette, sous agitation à la température ambiante, en utilisant un filtre $\lambda = 420$ nm, pour empêcher la lumière dont la longueur d'onde est inférieure à 420 nm.

La cuvette en quartz a été directement transférée à des intervalles de temps d'irradiations régulières dans un spectrophotomètre UV-vis. La concentration du polluant a été déterminée en surveillant les variations de l'absorbance maximale de polluant par Spectrophotomètre Bio-UVmc² (Safas, Monaco) dans la gamme de longueurs d'onde 200-800 nm à température ambiante (25 °C). Toutes les expériences ont été réalisées en triple sauf indication contraire.

II-3-1-1. La source de lumières visible

Une lampe de lumières visible Spot Light Source 400-700 nm, L9566-03, Hamamatsu de puissance électrique de 3,5 W à une distance de 4.5 cm de diamètre 1 cm, en utilisant un filtre de longueur d'onde ≥ 420 nm, est disposée parallèlement au réacteur.



Figure II- 14. Source de lumière visible, Spot Light Source 400-700 nm, L9566-03,

II-3-1-2. Le radiometere

La puissance lumineuse de la lampe visible est régulièrement mesurée par un radiomètre PM600TM (CHOerent Inc, USA), l'irradiance a été fixée à 3,5 W/cm².



Figure II- 15. Radiomètre PM600TM Power Meter.

II-3-2. Système expérimentale de procédé d'activation (PMS/ultrason)

La dégradation de la matière organique par les procédés d'oxydation avancé, a été réalisée dans un tube en Pyrex. Une quantité donnée de PMS (2KHSO₅- KHSO₄-K₂SO₄) a été ajoutée à la solution aqueuse des polluants (RhB, BPA ou TC) avec les concentration initiale (20, 100 et 100 μ M) respectivement, suivie de l'addition d'une quantité de catalyseur en quantité

déterminée. Le mélange réactionnel a été soumis à une irradiation par ultrasons à 35 kHz (Fischer Bioblock Scientific, puissance : 240 W). L'évolution de la réaction de dégradation a été suivie par Spectrophotomètre Bio-UVmc² (Safas, Monaco) dans la gamme de longueurs d'onde 200-800 nm à température ambiante (25 °C). Toutes les expériences ont été réalisées en triple.

II-3-3. Système expérimentale du procédé d'activation du PMS

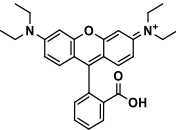
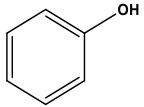
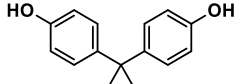
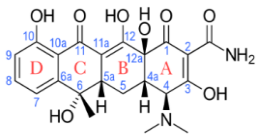
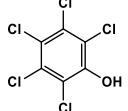
L'oxydation des polluants a été effectuée dans un réacteur en verre cylindrique conique de 50 ml à température ambiante (25°C). Le catalyseur a d'abord été ajouté à la solution et agité pendant 20 minutes, puis du monopersulfate (2KHSO₅· KHSO₄·K₂SO₄) a été ajouté à la solution. À chaque intervalle de temps, 1 ml de la solution a été prélevée à l'aide d'une seringue. Le suivi de la réaction de la dégradation a été réalisé par Spectrophotomètre Bio-UVmc² (Safas, Monaco). Toutes les expériences ont été réalisées en trois fois.

II-3-4. Système expérimentale du procédé de dégradation (PMS/Vis)

La dégradation des polluants organiques a été réalisée dans le même réacteur que précédemment. En respectant le même protocole déjà énoncé dans la section précédente. Une combinaison par irradiation de la lumière visible a été effectuée. En utilisant la lampe (Spot Light Source 400-700 nm, L9566-03, Hamamatsu, Japon) avec un filtre d'onde $\lambda \geq 420$.

II-3-4-1. Le polluants étudiés

Dans cette étude, nous nous sommes intéressés à la dégradation des différents catégories des polluants émergents pour d'évaluation de l'efficacité catalytique des nano-catalyseurs synthétisés ; la tétracycline pour les produits pharmaceutiques, plus précisément pour les antibiotiques. Pour les produits industriels des produits phénolique telles que : phénol, bisphénol A et pentachlorophénol, et aussi la rhodamine B.

Polluants	Structure	Masse molaire (g/mol)	λ_{\max} (nm)
Rhodanie B		479.01	554
Phénol		94.11	270
Bisphénol A		228.29	227-275
Tétracycline		444.43	355-271
Pentachlorophénol		266.33	220-300

Ces composés ont été choisis pour leur niveau de rémanence dans l'environnement et leurs effets probables sur les êtres vivants.

II-3-5. Méthodes analytiques

II-3-5-1. Analyse par HPLC

La concentration des polluants lors de la dégradation ont été déterminées en utilisant le système Shimadzu LC2010-HT (Shimadzu, Tokyo, Japan) VP équipé d'un détecteur avec de lecture UV/Vis : Données 3D, plage de longueurs d'onde 200-600 nm, résolution 1,2 nm. Le filtrage des solutions des polluants a été réalisées par le filtre Minisart RC (taille des pores 0,2 μm) pour éliminer le catalyseur. 40 μl d'échantillons filtrées ont été injectés directement sans dilution dans la colonne HPLC. La colonne utilisée pour la séparation chromatographique est une colonne C4 QS Uptisphere® 300 Å, 250×4,6 mm (Interchim, Montluçon, France) de 5 μm , chauffée à 40 °C. La phase mobile est un mélange d'éluant A (acide trifluoroacétique 0.1% dans H₂O) et d'éluant B (acide trifluoroacétique 0,1% dans CH₃CN) à un débit de 1 mL/min. Le gradient linéaire était de 0 à 80 % de l'éluant B en 30 minutes.

➤ Identification des intermédiaires par HPLC/UV

La revue de la littérature a permis d'identifier une liste d'intermédiaires formés lors du traitement des composés modèles par des procédés d'oxydation avancés. Les étalons commercialisés de ces intermédiaires sont analysés dans les mêmes conditions que celles utilisées pour le suivi de la dégradation des composés modèles. Les temps de rétention obtenus

avec les composés standards sont ensuite comparés à ceux obtenus lors de la dégradation des composés modèles. Cette méthode permet de poser des hypothèses d'identification, elle ne permet pas une identification de façon certaine. Les chromatogrammes des produit standards sont présentés dans l'annexe.

II-3-5-3. Chromatographiques de l'analyse LC-MS/MS

L'analyse des échantillons a été réalisée en chromatographie avec le système ACQUITY UPLC (USA) couplé à un Spectrométrie de masse haute définition SYNAPT G2-Si (USA). La séparation a été effectuée avec deux colonnes différentes adaptées.

La colonne C4 QS Uptisphere 300 Å, 5 µm, 250 × 4,6 mm (INTERCHIM) et Poroshell 120 EC-C18 (3,0×75 mm, taille des grains 2,7 µm,) et une phase mobile constituée du H₂O/ACN :95/5 (+0,1% TFA) à (t = 0) pour t = 30 min : H₂O/ACN:20/80 (+0,1% TFA), avec un pH (ajusté avec de l'acide formique) et de 20% d'ACN à un débit de 1 mL min⁻¹. Les aliquotes ont été prélevés à des intervalles de temps réguliers durant l'oxydation et après filtration (Minisart RC (taille des pores 0,2 µm)) pour séparer les particules des catalyseurs.

Les analyses en mode SCAN, SIM-SCAN et SIM ont été développées en utilisant l'ionisation par Electrospray ESI en mode positif pour les molécules des tétracycline et rhodamine B et en mode négative pour le phénol et le bisphénol A. L'azote gazeux de haute pureté a été utilisé comme gaz de collision et aussi en tant que gaz de nébulisation à Gaz de désolvantation 600 L/h / Nébuliseur 2,5 Bar. La température de la source a été maintenue à 350 °C.

Pour l'optimisation des paramètres, les échantillons prélevés pendant le traitement de l'oxydo-dégradation sont dilués puis sont directement injectés dans le spectromètre de masse en tandem avec un débit de phase mobile de 0,2 mL/min. La phase mobile est ajoutée pendant l'infusion pour se mettre dans les conditions d'analyse liées à la chromatographie [48].

Puis on a pu observer l'influence de différents paramètres sur le courant ionique total (celui-ci permettant d'évaluer la sensibilité du dispositif aux molécules étudiées), soit en optimisation manuelle, soit en optimisation automatique. Il est donc nécessaire de déterminer les valeurs optimales de l'extension :

- Transitions et énergies de collision associées,
- Paramètres de nébulisation/désolvantation,
- Paramètres d'affinement de la sensibilité.

La détermination des transitions se fait par, un spectre de masse des échantillons ont été prélevés aux différents intervalles du temps pendant le traitement. Une fois les masses connues,

les transitions sont déterminées. Ceci se fait par filiation sur le spectromètre de masse. L'étude de filiation permet en même temps de déterminer les énergies de collision spécifiques à chaque molécule pour sa fragmentation ainsi que la pression de collision qu'elle est fixée et est appliquée à toutes les molécules.

II-3-6. Analyse du carbone organique total (COT)

Les taux de minéralisation des polluants modelés ont été déterminés par le suivi de la teneur en carbone organique total lors de la dégradation, l'appareil d'analyse se compose de deux modules interconnectés de type Shimadzu TOC-V_{CSH} équipé de passeur automatique d'échantillons Shimadzu ASI-V. La méthode employée est l'oxydation catalytique par combustion à 680 °C, le dioxyde de carbone généré par oxydation est détecté à l'aide d'un analyseur infrarouge non-dispersif.

II-4. Conclusion

Dans ce chapitre, la méthode développée pour la mise en oeuvre des catalyseurs est présentée. Elle a pour objectif d'élaborer des catalyseurs sous forme de nanopoudres aux propriétés contrôlées. La deuxième partie a été consacrée à la description des méthodes d'analyses permettant de définir les caractéristiques des poudres et les grandeurs physico-chimiques clefs susceptibles de jouer un rôle lors des processus de photodégradation des catalyseurs impliqués. La troisième partie est consacrée présentation des procédés expérimentales adopter pour évoluer les différents catalyseur synthétiser.

Références bibliographiques

- [1] C.M. Hussain, C.G. Hussain, Chapter 61 - Future of Industrial Development and Nanomaterials: (Concluding Notes), in: C. Mustansar Hussain (Ed.) Handbook of Nanomaterials for Industrial Applications, Elsevier 2018, pp. 1073-1076.
- [2] A.K. Alves, C.P. Bergmann, F.A. Berutti, Novel synthesis and characterization of nanostructured materials, Springer 2013.
- [3] J. Jeevanandam, A. Barhoum, Y.S. Chan, A. Dufresne, M.K.J.B.j.o.n. Danquah, Review on nanoparticles and nanostructured materials: history, sources, toxicity and regulations, 9 (2018) 1050-1074.
- [4] A. Biswas, I.S. Bayer, A.S. Biris, T. Wang, E. Dervishi, F. Faupel, Advances in top-down and bottom-up surface nanofabrication: Techniques, applications & future prospects, Advances in Colloid and Interface Science, 170 (2012) 2-27.
- [5] T.J. Buschman, E.K.J.s. Miller, Top-down versus bottom-up control of attention in the prefrontal and posterior parietal cortices, 315 (2007) 1860-1862.
- [6] Z.R. Dai, Z.W. Pan, Z.L.J.A.F.M. Wang, Novel nanostructures of functional oxides synthesized by thermal evaporation, 13 (2003) 9-24.
- [7] J.E.J.P.V.D.o.T.F. Mahan, by John E. Mahan, pp. 336. ISBN 0-471-33001-9. Wiley-VCH, January . Physical vapor deposition of thin films, (2000) 336.
- [8] A. Hartanto, X. Ning, Y. Nakata, T.J.A.P.A. Okada, Growth mechanism of ZnO nanorods from nanoparticles formed in a laser ablation plume, 78 (2004) 299-301.
- [9] B. Lin, Z. Fu, Y.J.A.p.l. Jia, Green luminescent center in undoped zinc oxide films deposited on silicon substrates, 79 (2001) 943-945.
- [10] S. Bashir, J.J.A.N. Liu, T.A.i.R. Energy, Overviews of Synthesis of Nanomaterials, (2015) 51.
- [11] O. Jayakumar, H. Salunke, R. Kadam, M. Mohapatra, G. Yaswant, S.J.N. Kulshreshtha, Magnetism in Mn-doped ZnO nanoparticles prepared by a co-precipitation method, 17 (2006) 1278.
- [12] M. Rajamathi, R.J.C.O.i.S.S. Seshadri, M. Science, Oxide and chalcogenide nanoparticles from hydrothermal/solvothermal reactions, 6 (2002) 337-345.
- [13] M.M. Ba-Abbad, A.A.H. Kadhum, A. Bakar Mohamad, M.S. Takriff, K. Sopian, The effect of process parameters on the size of ZnO nanoparticles synthesized via the sol-gel technique, Journal of Alloys and Compounds, 550 (2013) 63-70.
- [14] J.P. Mehta, T. Tian, Z. Zeng, G. Divitini, B.M. Connolly, P.A. Midgley, J.C. Tan, D. Fairen-Jimenez, A.E.J.A.F.M. Wheatley, Sol-Gel Synthesis of Robust Metal-Organic Frameworks for Nanoparticle Encapsulation, 28 (2018) 1705588.
- [15] M.M. Ba-Abbad, A.A.H. Kadhum, A.B. Mohamad, M.S. Takriff, K. Sopian, Visible light photocatalytic activity of Fe³⁺-doped ZnO nanoparticle prepared via sol-gel technique, Chemosphere, 91 (2013) 1604-1611.

- [16] D. Sridev, K.J.B.o.M.S. Rajendran, Synthesis and optical characteristics of ZnO nanocrystals, 32 (2009) 165-168.
- [17] X.J. Lee, B.Y.Z. Hiew, K.C. Lai, L.Y. Lee, S. Gan, S. Thangalazhy-Gopakumar, S. Rigby, Review on graphene and its derivatives: Synthesis methods and potential industrial implementation, Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, (2018).
- [18] D.-T. Nguyen, Nonlinear optical spectroscopy at 1.55 μm of GaN/AlN quantum dots and carbon nanotubes, 2011.
- [19] S. Chowdhury, R.J.A.i.c. Balasubramanian, i. science, Recent advances in the use of graphene-family nanoadsorbents for removal of toxic pollutants from wastewater, 204 (2014) 35-56.
- [20] Y. Seekaew, O. Arayawut, K. Timsorn, C. Wongchoosuk, Chapter Nine - Synthesis, Characterization, and Applications of Graphene and Derivatives, in: S. Yaragalla, R. Mishra, S. Thomas, N. Kalarikkal, H.J. Maria (Eds.) Carbon-Based Nanofillers and Their Rubber Nanocomposites, Elsevier2019, pp. 259-283.
- [21] A. Shekhawat, R.O.J.N.c. Ritchie, Toughness and strength of nanocrystalline graphene, 7 (2016) 10546.
- [22] K.E. Whitener, P.E. Sheehan, Graphene synthesis, Diamond and Related Materials, 46 (2014) 25-34.
- [23] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, A.A.J.s. Firsov, Electric field effect in atomically thin carbon films, 306 (2004) 666-669.
- [24] S. Pei, Q. Wei, K. Huang, H.-M. Cheng, W. Ren, Green synthesis of graphene oxide by seconds timescale water electrolytic oxidation, Nature Communications, 9 (2018) 145.
- [25] B.C.J.P.T.o.t.R.S.o.L. Brodie, XIII. On the atomic weight of graphite, 149 (1859) 249-259.
- [26] W.S. Hummers Jr, R.E.J.J.o.t.a.c.s. Offeman, Preparation of graphitic oxide, 80 (1958) 1339-1339.
- [27] W. Gao, L.B. Alemany, L. Ci, P.M. Ajayan, New insights into the structure and reduction of graphite oxide, Nature Chemistry, 1 (2009) 403.
- [28] H.-J. Shin, K.K. Kim, A. Benayad, S.-M. Yoon, H.K. Park, I.-S. Jung, M.H. Jin, H.-K. Jeong, J.M. Kim, J.-Y. Choi, Y.H. Lee, Efficient Reduction of Graphite Oxide by Sodium Borohydride and Its Effect on Electrical Conductance, 19 (2009) 1987-1992.
- [29] A. Ambrosi, C.K. Chua, A. Bonanni, M. Pumera, Lithium Aluminum Hydride as Reducing Agent for Chemically Reduced Graphene Oxides, Chemistry of Materials, 24 (2012) 2292-2298.
- [30] S. Pei, J. Zhao, J. Du, W. Ren, H.-M. Cheng, Direct reduction of graphene oxide films into highly conductive and flexible graphene films by hydrohalic acids, Carbon, 48 (2010) 4466-4474.
- [31] C.K. Chua, M. Pumera, Renewal of sp² bonds in graphene oxides via dehydrobromination, Journal of Materials Chemistry, 22 (2012) 23227-23231.
- [32] C.K. Chua, A. Ambrosi, M. Pumera, Graphene oxide reduction by standard industrial reducing agent: thiourea dioxide, Journal of Materials Chemistry, 22 (2012) 11054-11061.
- [33] Y. Wang, L. Sun, B.J.B.o.t.C.S.o.J. Fugetsu, Thiourea Dioxide as a Green Reductant for the Mass Production of Solution-Based Graphene, 85 (2012) 1339-1344.
- [34] S. Pei, H.-M. Cheng, The reduction of graphene oxide, Carbon, 50 (2012) 3210-3228.

- [35] V.H. Pham, T.V. Cuong, T.-D. Nguyen-Phan, H.D. Pham, E.J. Kim, S.H. Hur, E.W. Shin, S. Kim, J.S. Chung, One-step synthesis of superior dispersion of chemically converted graphene in organic solvents, *Chemical Communications*, 46 (2010) 4375-4377.
- [36] Y. Chen, X. Zhang, P. Yu, Y. Ma, Stable dispersions of graphene and highly conducting graphene films: a new approach to creating colloids of graphene monolayers, *Chemical Communications*, (2009) 4527-4529.
- [37] C.-Y. Su, Y. Xu, W. Zhang, J. Zhao, A. Liu, X. Tang, C.-H. Tsai, Y. Huang, L.-J. Li, Highly Efficient Restoration of Graphitic Structure in Graphene Oxide Using Alcohol Vapors, *ACS Nano*, 4 (2010) 5285-5292.
- [38] Z. Fan, K. Wang, T. Wei, J. Yan, L. Song, B. Shao, An environmentally friendly and efficient route for the reduction of graphene oxide by aluminum powder, *Carbon*, 48 (2010) 1686-1689.
- [39] J. Ma, X. Wang, Y. Liu, T. Wu, Y. Liu, Y. Guo, R. Li, X. Sun, F. Wu, C.J.J.o.M.C.A. Li, Reduction of graphene oxide with l-lysine to prepare reduced graphene oxide stabilized with polysaccharide polyelectrolyte, 1 (2013) 2192-2201.
- [40] B. Haghighi, M.A. Tabrizi, Green-synthesis of reduced graphene oxide nanosheets using rose water and a survey on their characteristics and applications, *RSC Advances*, 3 (2013) 13365-13371.
- [41] P. Khanra, T. Kuila, N.H. Kim, S.H. Bae, D.-s. Yu, J.H. Lee, Simultaneous bio-functionalization and reduction of graphene oxide by baker's yeast, *Chemical Engineering Journal*, 183 (2012) 526-533.
- [42] S. Stankovich, D.A. Dikin, R.D. Piner, K.A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S.T. Nguyen, R.S.J.c. Ruoff, Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide, 45 (2007) 1558-1565.
- [43] R. Yousefi, M. Cheraghizade, Chapter 2 - Semiconductor/Graphene Nanocomposites: Synthesis, Characterization, and Applications, in: S. Mohan Bhagyaraj, O.S. Oluwafemi, N. Kalarikkal, S. Thomas (Eds.) *Applications of Nanomaterials*, Woodhead Publishing 2018, pp. 23-43.
- [44] A. Al Nafiey, A. Addad, B. Sieber, G. Chastanet, A. Barras, S. Szunerits, R. Boukherroub, Reduced graphene oxide decorated with Co_3O_4 nanoparticles (rGO- Co_3O_4) nanocomposite: A reusable catalyst for highly efficient reduction of 4-nitrophenol, and Cr(VI) and dye removal from aqueous solutions, *Chemical Engineering Journal*, 322 (2017) 375-384.
- [45] J. Jiang, L. Li, Synthesis of sphere-like Co_3O_4 nanocrystals via a simple polyol route, *Materials Letters*, 61 (2007) 4894-4896.
- [46] V. Panwar, A. Al-Nafiey, A. Addad, B. Sieber, P. Roussel, R. Boukherroub, S.L. Jain, Magnetic Co_3O_4 /reduced graphene oxide nanocomposite as a superior heterogeneous catalyst for one-pot oxidative esterification of aldehydes to methyl esters, *RSC Advances*, 5 (2015) 88567-88573.
- [47] X. Mei, J. Ouyang, Ultrasonication-assisted ultrafast reduction of graphene oxide by zinc powder at room temperature, *Carbon*, 49 (2011) 5389-5397.
- [48] M.H. Khan, H. Bae, J.-Y. Jung, Tetracycline degradation by ozonation in the aqueous phase: Proposed degradation intermediates and pathway, *Journal of Hazardous Materials*, 181 (2010) 659-665.

Chapitre III

Caractérisations et propriétés physico-chimiques des nonocomposites synthétisés

Le troisième chapitre est scindé en trois parties. Dans chaque partie nous présentons les résultats de la caractérisation des différents matériaux étudiés en détail. La première est consacrée à l'oxyde de zinc dopé et co-dopé en fer et/ou aluminium. La deuxième est la troisième partie, seront dédiées aux matériaux à base de graphène, l'oxyde de graphène réduit (rGO) et au nanocomposite rGO-Co₃O₄.

III-1 Caractérisation de l'oxyde de zinc dopés et co-dopés

III-1-1. Analyse par ATD/ DSC

Le comportement thermique des poudres de ZnO dopés et co-dopés en fer et/ou aluminium a été étudié par une analyse ATG/DSC (figure III-1). Les courbes DSC des échantillons montrent deux pics (endothermique et exothermique) dans le profil de chauffage, avec des pertes de masse correspondante sur les courbes ATG. Le premier pic endothermique a été observé en dessous 180 °C, ce qui peut correspondre à l'évaporation de l'éthanol et de l'eau. Le deuxième pic pourrait être attribué à la décomposition thermique de l'oxalate pour le ZnO pur, aussi pour le ZnO dopé et co-dopé en Fe et/ou Al. La courbe DSC montre, de façon analogue aux ZnO pur, dopé et co-dopé obtenus par voie de synthèse sol-gel, qu'il y avait deux étapes différentes de perte de masse. La première région de perte de masse se produit entre 110 à 190 °C, elle est d'environ 21,07 %, 21,20 %, 21,53 % et 21,56 % pour les compositions de (a-d), respectivement. Cette perte de masse a été attribuée à l'élimination de l'eau du dihydrate d'oxalate du zinc, dont la teneur théorique en eau est d'environ 19,05 % selon la réaction suivante : $(\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ZnC}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O})$.

La deuxième région à des températures 360 à 420 °C, montre un pic exothermique qui est dû à la combustion des résidus organiques et à la cristallisation de la phase pour toutes les compositions. Cela a entraîné une perte de masse plus importante d'environ 30,05 %, 30,10 %, 36,12 % et 36,17 % pour le ZnO et aussi pour les compositions (a-d) respectivement. On peut attribuer cette perte de masse à la décomposition complète de l'oxalate de zinc dihydraté en oxyde de zinc métallique selon la réactions : $(\text{ZnC}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{ZnO} + \text{CO} + \text{CO}_2)$, ces valeurs sont proches de celles de la valeur théorique [1]. La différence de perte de masse entre les échantillons de ZnO pur et de ZnO dopé et co-dopé en Fe et/ou Al, peut-être due à la décomposition thermique du nitrate de fer et d'aluminium supplémentaire dans l'échantillon dopé. Les courbes ATG ne montre aucune nouvelle perte de masse à des températures supérieures à 420 °C. Cette dernière a été utilisé pour le traitement thermique de ZnO pur et

de ZnO dopé et co-dopé a été effectuée, comme il a été rapporté dans des études antérieures [2].

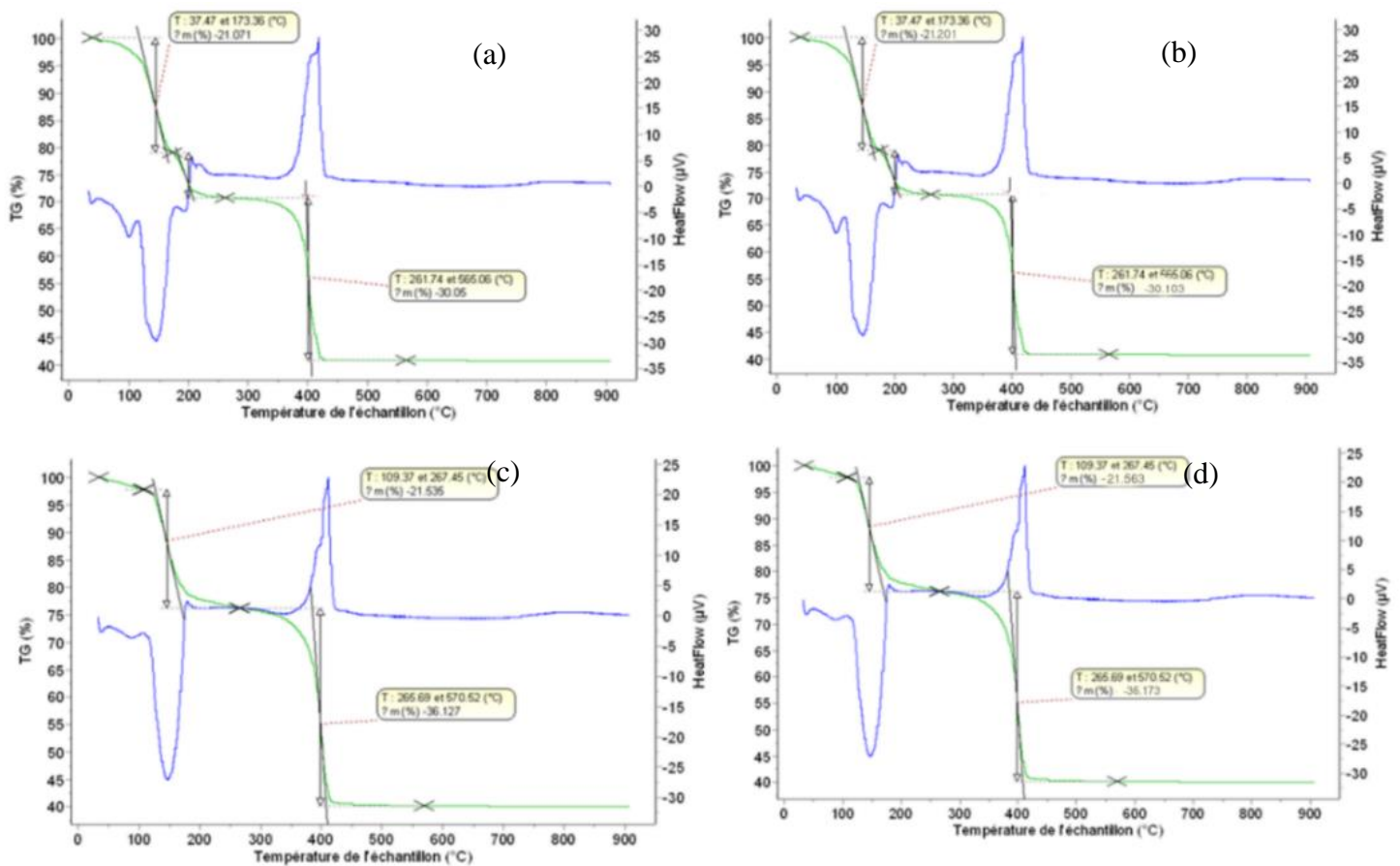


Figure III- 1 Analyses ATG et ATD de a) ZnO, b) Zn_{0.95}Fe_{0.05}O, c) Zn_{0.94}Fe_{0.05}Al_{0.01}O, d) Zn_{0.92}Fe_{0.05}Al_{0.03}O, synthétisés par la méthode sol gel.

III-1-2. Analyse par FTIR

La FTIR est une technique utilisée pour obtenir des informations sur la liaison chimique et les groupes fonctionnels dans un composé. La position des bandes et le nombre de pics d'absorption dépendent de la structure cristalline, de la composition chimique et aussi de la morphologie [3]. Les spectres IR ont été enregistrés en phase solide dans l'intervalle allant de 400 à 4000 cm⁻¹, les spectres obtenus pour tous les échantillons sont illustrés dans la figure III-2.

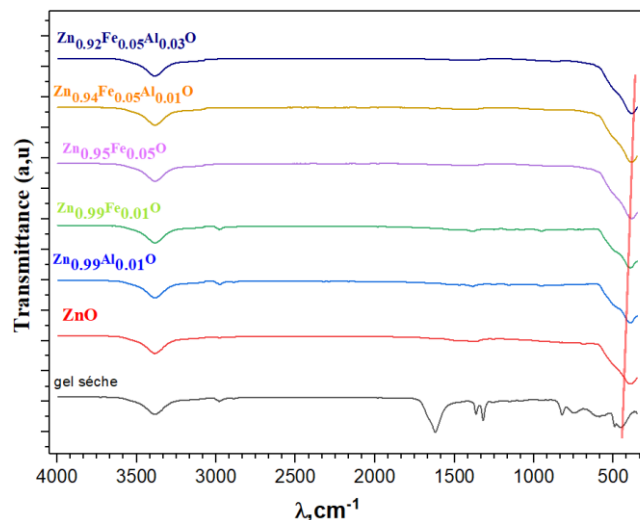


Figure III- 2. Spectres FTIR des échantillons de ZnO dopé au Fe et/ou Al.

Le spectre du gel séché, montre deux bandes à environ 3400 cm^{-1} et 1630 cm^{-1} correspondant à la vibration des liaisons O-H des molécules d'eau adsorbées à la surface des catalyseurs. L'absorption très faible à 2924 cm^{-1} est due à la vibration C-H de l'acétate résiduel [4]. Deux pics d'absorption principaux sont observés à 1653 et 1380 cm^{-1} correspondent à des élongations symétriques et asymétriques du groupe carboxyle (CO). La vibration des allongements symétriques se traduit à 878 cm^{-1} par la présence des ions NO_3^{-1} , cette observation peut être attribuée à l'ajout d'ammoniac à des fins d'ajustement du pH [5]. Les spectres de ZnO dopées et co-dopés révèle un changement de position de pic des bandes d'absorption ($450\text{-}430\text{ cm}^{-1}$) indique que le réseau Zn-O-Zn est perturbé par la présence de Fe et/ou Al dans la matrice du ZnO [6].

III-1-3. Analyses structurales

III-1-3-1. Analyse par diffraction des rayons X

Les analyses structurales des catalyseurs ont été réalisées à l'aide d'un diffractomètre à rayons X sur l'ensemble des poudres synthésés. La figure III-3 présente les diffractogrammes des nanoparticules de ZnO pur et $\text{Zn}_{0,95-x}\text{Fe}_{0,05}\text{Al}_x\text{O}$ avec ($x=0$, et $0 \leq x \leq 0.03$). Les pics de diffraction indexés suivant les réflexions des plans (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112) et (201) respectivement à des angles de diffraction de $2\theta = 31,84^\circ$, $34,47^\circ$, $36,53^\circ$, $47,53^\circ$, $56,64^\circ$, $62,80^\circ$, $66,42^\circ$, $67,96^\circ$ et $69,15^\circ$, indique la formation d'une structure hexagonale wurtzite avec groupe spatial (P63mc) pour tous les échantillons. Les données de diffraction montrent également un bon accord avec la carte JCPDS pour ZnO (JCPDS 36-1451) [7].

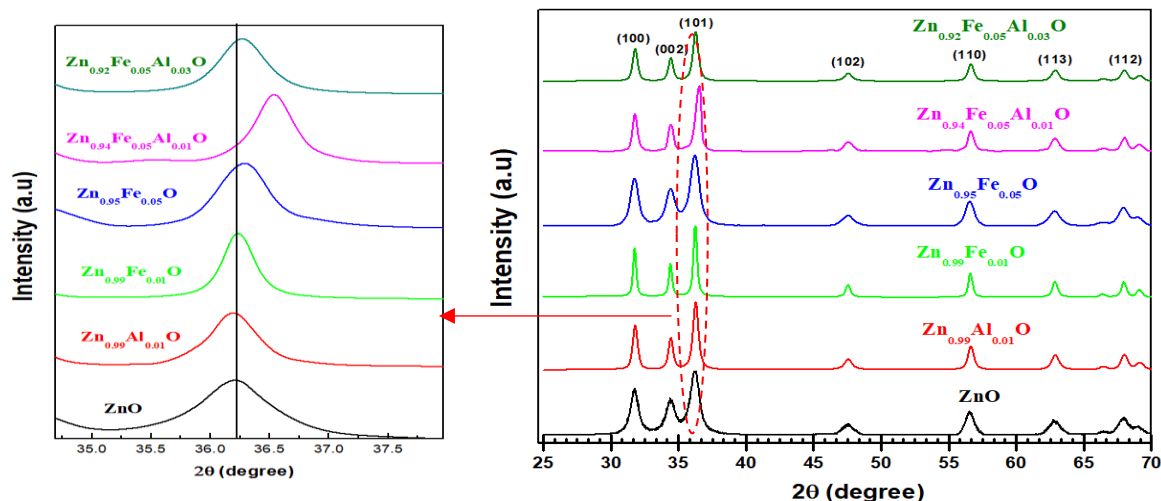


Figure III- 4. Agrandissement de la raie de diffraction (101) pour les nanoparticules ZnO.

Figure III- 3. Diffractogrammes des rayons X des nanoparticules.

Notons également qu'aucune phase secondaire n'a été détectée, qu'elle soit liée aux Fe ou Al métallique ou phases secondaires d'oxydes de Fe ou Al dans la limite de détection de la technique DRX utilisée. Ce résultat confirme que les échantillons sont monophasés, ce qui peut être attribué à la bonne dispersion des ions Fe^{3+} et/ou Al^{3+} , dans la structure cristalline du ZnO sans modifier la structure wurtzite.

La figure III-4 montre que le dopage et le co-dopage en Fe^{3+} et/ou Al^{3+} s'accompagne d'un décalage et d'un élargissement de raie de plan le plus intense (101) compris entre $2\theta = 35,0^\circ$ et $37,5^\circ$ par rapport au ZnO non dopé. Pour les compositions dopées en Fe^{3+} et en Al^{3+} on observe une légère diminution de l'intensité des pics de diffraction avec l'augmentation de dopage en Fe^{3+} . On note aussi un décalage considérable des pics vers les angles les plus grands, cela a été observé jusqu'à la composition co-dopée en Fe^{3+} et Al^{3+} pour $(x = 1)$. Des observations similaires ont été rapportées par d'autres études [6-8]. Cela peut être dû à une augmentation du désordre et de déformation dans le réseau cristallin du ZnO, ce qui conduit à distorsion de réseau autour des dopants Fe^{3+} et Al^{3+} [9].

III-1-3-2. La détermination de taille et de la microdéformation

Pour une meilleure compréhension des résultats obtenus précédemment, les changements liés aux paramètres de maille produite par le dopage en Fe^{3+} et Al^{3+} , une étude plus détaillée a été réalisée et les résultats sont présentés au Tableau III-1.

Plusieurs facteurs influent sur la forme des diffractogrammes ainsi que sur l'élargissement et le décalage du pic XRD. L'élargissement du pic de diffraction des Rayon X provient de plusieurs sources telles que [10];

- L'erreur instrumentale,

- La taille des cristallites,
- Les défauts extrinsèques
- Microdéformations, (atomes déplacés de la position idéale d'une manière non-uniforme, la taille du domaine ordonné- la taille de l'espace entre les défauts).

Il existe plusieurs méthodes pour calculer la taille des cristallites et de la déformation [11, 12]. La taille de la cristallite est une mesure de la taille d'un domaine qui diffracte de façon cohérent. En raison de la présence d'agrégats polycristallins, la taille de la cristallite n'est généralement pas la même que celle de la taille des particules.

Scherrer (1918) est le premier à observer que la diminution de la taille des domaines de diffraction cohérent à l'élargissement des raies et a proposé la relation connue désormais sous son nom pour calculer la taille pondérée en volume du domaine apparent de diffraction [7, 13].

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (\text{III-1})$$

Avec, D la taille moyenne des cristallites (nm), 0,9 la constante de Scherrer lorsque la largeur à mi-hauteur est utilisée, λ la longueur d'onde des rayons X ($\lambda = 1,5405\text{\AA}$), β la largeur à mi-hauteur de la raie la plus intense et θ l'angle de diffraction de Bragg ($^\circ$).

La formule de Scherrer donne des estimations sur la taille moyenne de la cristallite, mais elle ne tient pas compte de l'effet de la déformation dans le cristal. En outre, la méthode de la largeur intégrale fournit des valeurs moyennes de la taille et de la déformation, alors que la forme du pic fournit la distribution de la taille et de la déformation [14].

Pour faire une analyse précise des effets de taille et/ou de déformation, il faut prendre en compte avec précision les effets de l'élargissement instrumental. La manière de procéder varie en fonction de la forme du pic [15].

Si la forme du pic XRD est lorentzienne,

$$\beta_{\text{obs}} = \beta_{\text{size}} + \beta_{\text{strain}} + \beta_{\text{inst}} \quad (\text{III-2})$$

$$\beta_{\text{obs}} - \beta_{\text{inst}} = \beta_{\text{size}} + \beta_{\text{strain}} \quad (\text{III-3})$$

Si la forme du pic XRD est gaussienne,

$$\beta_{\text{obs}}^2 = \beta_{\text{size}}^2 + \beta_{\text{strain}}^2 + \beta_{\text{inst}}^2 \quad (\text{III-4})$$

$$\beta_{\text{obs}}^2 - \beta_{\text{inst}}^2 = \beta_{\text{size}}^2 + \beta_{\text{strain}}^2 \quad (\text{III-5})$$

Si la forme du pic XRD est Voigt, Pseudo-Voigt, il est généralement nécessaire de faire la déconvolution du signal des pics XRD en fractions gaussienne et lorentzienne avant de soustraire les effets instrumentaux. Les défauts extrinsèques perturbent l'arrangement atomique d'un cristal, généralement le long d'un plan 2D. Ces défauts créent une déformation uniforme moyenne sur un ensemble de grains entraînant une variation globale des distances

interréticulaires et se traduisent par un déplacement du pic de diffraction. Les microcontraintes résultent des variations de déformation entre les cristallites et des de déformation au sein d'une cristallite (génération de dislocations). Généralement, les deux effets taille et distorsion du réseau ont lieu simultanément [14, 15]. Plusieurs auteurs ont proposé des voies pour séparer ces deux effets [16]. Stokes et Wilson (1944), ont considéré que la totalité de l'élargissement est due au seul effet de déformation, la relation définie par ;

$$\varepsilon_{str} = \frac{\beta}{(4 \tan \theta)} \quad (\text{III-6})$$

Où : ε_{str} = déformation moyenne pondérée, β = largeur intégrale d'une réflexion (2θ en radians) située à 2θ .

Williams et Hall (1953) ont proposé une méthode permettant de distinguer la taille et la microdéformation en analysant la largeur du pic en fonction de 2θ [15, 16].

$$\frac{\beta \cos \theta}{\lambda} = \frac{0.9}{D} = \frac{\varepsilon \sin \theta}{\lambda} \quad (\text{III-7})$$

Où, ε mesure la valeur de la microdéformation.

Le graphique de $\beta \cos \theta/\lambda$ en fonction $\sin \theta/\lambda$ représente le graphique de Williamson-Hall, comme le montre la figure III-5. La pente de cette courbe d'ajustement linéaire donne la microdéformation et l'interception sur l'axe $\beta \cos\theta/\lambda$ donne la taille des particules. La variation des paramètres du réseau, de la longueur de liaison, de la taille de la cristallite et de la microdéformation calculée à partir de la courbe de Williamson-Hall pour diverses concentrations d'ions dopants est présentée dans le Tableau III-1.

La taille des cristallites diminuent de 15,3 nm à 8,15 nm avec l'augmentation de la valeur de la microdéformation en fonction de l'augmentation de dopage en Fe^{3+} et en Al^{3+} jusqu'à la composition $\text{Zn}_{0,94}\text{Fe}_{0,05}\text{Al}_{0,01}\text{O}$, cette réduction de la taille peut s'expliquer par deux phénomènes concurrents : (1) Le microdéformation qui peut inhiber la croissance du grain et contribuer à la diminution de la taille ;(2) la présence simultanée d'une certaine quantité de Fe^{3+} et/ou Al^{3+} interstitiels et de substitutions dans le réseau ZnO peut entraîner une diminution de la nature cristalline [15, 17].

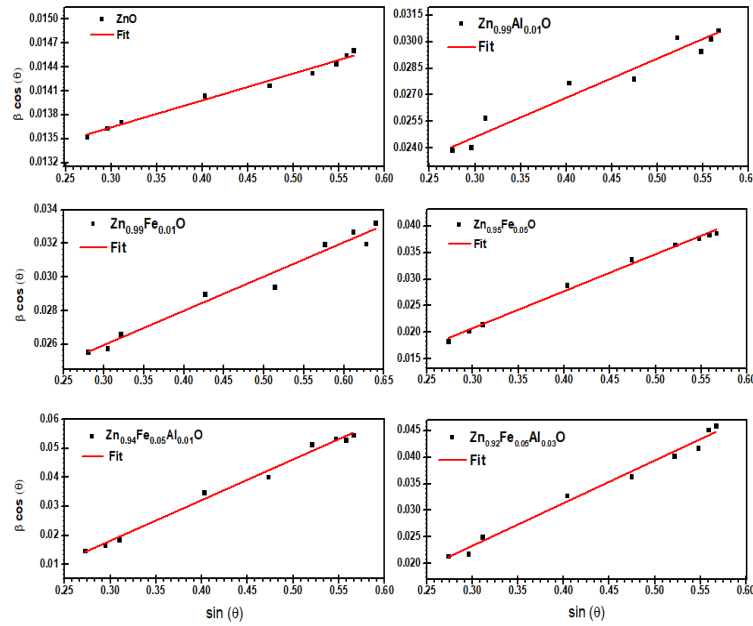


Figure III- 5. Trace de Williamson-Hall

Tableau III- 1. Variation des paramètres du réseau, de la longueur de liaison, de la taille de la cristallite calculée et de la microdéformation pour toutes les compositions

Samples	Crystallite size (nm) using		Micro-strain [ϵ (10^{-3})]	Stress (σ) [[10^9 Pa]]	Lattice Parameters (Å)			Volume, V (Å) ³	Bond length (l) (Å)
	Scherrer Equation (Error 4 %)	W- H Plot (Error 5%)			a=b	c	c/a		
ZnO	18.56	15.33	1.781	0.2506	3.257	5.211	1.600	47.877	1.884
Zn_{0.99}Al_{0.01}O	24.28	23.28	1.803	0.0850	3.260	5.208	1.597	47.931	1.885
Zn_{0.99}Fe_{0.01}O	15.25	13.55	1.985	0.4117	3.244	5.215	1.607	47.543	1.877
Zn_{0.95}Fe_{0.05}O	12.6	9.86	2.7983	0.2641	3.241	5.212	1.607	47.422	1.875
Zn_{0.94}Fe_{0.05}Al_{0.01}O	10.67	8.15	2.912	0.2641	3.230	5.212	1.613	47.252	1.869
Zn_{0.92}Fe_{0.05}Al_{0.03}O	16.43	10.12	1.7832	0.1298	3.250	5.209	1.602	47.670	1.880

Nous notons aussi que le dopage de avec du Fe et Al modifiera également la longueur de liaison du Zn-O et qu'il se traduira par une modification des paramètres des cellules élémentaires. Pour le calcul des paramètres de maille, nous avons utilisé la méthode de minimisation des moindres carrés pour calculer les paramètres des cellules unitaires de tous les échantillons. La variation des paramètres du réseau, du rapport (c/a) et de la longueur de liaison pour diverses concentrations d'ions dopants sont présentées dans le Tableau III-1. Initialement pour une faible quantité de dopage, le rapport ratio (c/a) est presque constant et a une bonne corrélation avec la valeur standard [18]. En effet, cela peut être attribuée au fait de l'incorporation des ions Fe³⁺ (0,67 Å) et/ou Al³⁺ (0,53 Å) qui ont des rayons atomiques étant plus petits que celui du Zn²⁺ (0,83 Å). ce qui entraîne la déformation en compression dans la structure cristalline de ZnO [8]. Pour mesurer l'effet de la teneur en dopage en Fe et/ou Al sur la longueur de la liaison Zn-O, on a utilisé la relation suivant [18];

$$\text{longueur de la liaison } (l) = \sqrt{\frac{a^2}{3} + \left(\frac{1}{2} - u\right)^2 c^2} \quad (\text{III-8})$$

Où est le $u = \frac{a^2}{2c^2} + 0,25$ paramètre potentiel de la structure hexagonale. Le volume de la cellule unitaire du système hexagonal a été calculé à partir de l'équation suivante :

$$\text{volume } (V) = 0,866 \times a^2 \times c \quad (\text{III-9})$$

Où 'a' et 'c' sont les paramètres du réseau. Les longueurs calculées des liaisons sont illustrées dans le tableau 1. En général, on observe une diminution de la longueur de liaison par rapport à l'augmentation du dopage en fer et le co-dopage en Al.

Le contrainte (σ) dans les plans ZnO peut être déterminée en utilisant l'expression suivante [19] :

$$\sigma = -233 \cdot 10^9 \left(\frac{c_{\text{bulk}} - c}{c_{\text{bulk}}} \right) \quad (\text{III-10})$$

Où 'c' est la constante de réseau des plans ZnO calculée à partir des données de diffraction des rayons X, C_{bulk} est le coefficient de contrainte du réseau de ZnO (5.2061 Å).

La contrainte de compression des nanoparticules de ZnO diminue avec le dopage en Al pour la composition avec (x=1). Alors qu'avec la substitution en Fe dans le réseau ZnO, une augmentation de la compression a été observée. L'augmentation de la compression peut être due à la diminution des paramètres du réseau telles que : la longueur de liaison 'l' et de volume (V) [4, 7, 18].

III-1-4. Analyse par spectroscopie Raman

L'analyse par spectroscopie Raman a été réalisée à la température ambiante, dans la gamme de 200-1000 cm^{-1} , sur l'ensemble des catalyseurs synthétisés ZnO purs, et dopé ou co-dopé en fer et/ou aluminium. Les spectres sont représentés sur la figure III-6.

Le ZnO est sous la forme d'une structure wurtzite appartient au groupe d'espace C_{6v}^4 (P63mc). En théorie, les phonons optiques Raman du centre de la zone de ZnO, de maille primitive du ZnO possèdent 8 modes de phonons optiques au point Γ de la zone du Brillouin. La théorie des groupes confère le mode de symétrie optique $1A_1 + 1E_1 + 2E_2 + 2B_1$ au point Γ de la zone de Brillouin [20]. Les modes polaires A_1 et E_1 sont divisés chacun en composantes optiques longitudinales (LO) et optiques transversales (TO), en plus ils ont une symétrie polaire et sont tous les deux actifs dans l'infrarouge et en Raman. Les modes non polaires E_2 se décomposent en deux modes de phonons à basse et haute fréquence notée respectivement E_2 (low) et E_2 (high). Les modes A_1 , E_1 et E_2 sont des modes Raman actifs. Par contre, le mode B_1

est inactif en Raman. Les spectres Raman de tous les échantillons sont presque similaires et avec une différence d'intensité.

Les pics observés à environ ~ 331 , ~ 438 , ~ 528 , ~ 577 et ~ 994 cm^{-1} , pour les échantillons ZnO et $\text{Zn}_{0,94}\text{Fe}_{0,05}\text{Al}_{0,01}\text{O}$, sont attribués à des phonons optiques de ZnO avec les modes de vibrations suivant ; $E_2(\text{high})$ - $E_2(\text{low})$, $E_1(\text{TO})$, $E_2(\text{high})$, $E_1(\text{LO})$ et $2A_1(\text{LO})$.

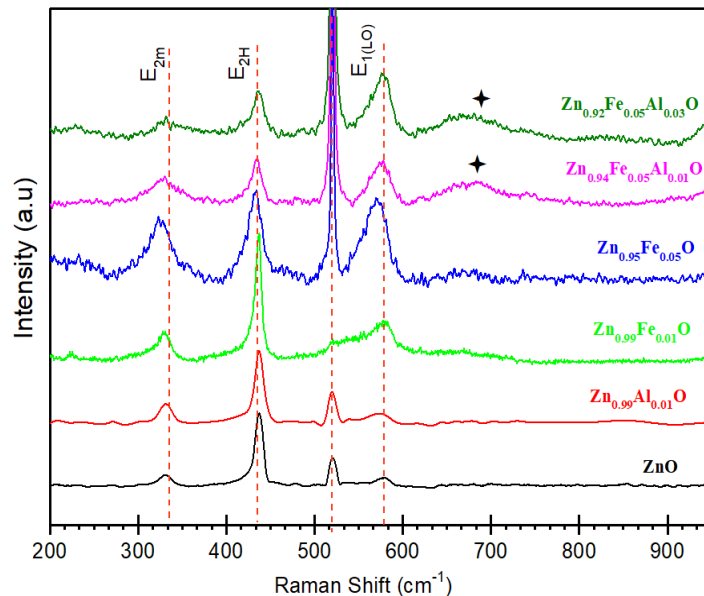


Figure III- 6. Spectres de diffusion Raman acquis à température ambiante des nanoparticules de ZnO Dopé et co-dope en Fer et/ou Aluminium.

Cependant, le pic aux alentours de 331 cm^{-1} est attribué au mode $E_2(\text{high})$ - $E_2(\text{low})$, qui correspond à la diffusion Raman du second ordre [21]. Le pic à ~ 520 cm^{-1} correspondant au Si monocristallin (substrat). Notons que, le pic à ~ 577 cm^{-1} est attribué au mode de vibration $E_1(\text{LO})$ [22], ce pic indique la présence d'un ordre électrostatique dans le système. Ce mode est associé à la formation de défauts de structures attribués à des lacunes d'oxygènes, des sites vacants de zinc ou des impuretés [23]. Le pic à ~ 437 cm^{-1} est attribué au mode haute fréquence du mode E_2 (à savoir E_{2H} : phonon optique E_2 non polaire) qui est un pic caractéristique du ZnO de la structure wurtzite [24], ce qui est en accord avec les résultats des DRX. Il convient également de noter que l'analyse spectrale Raman révèle que la position du pic de E_2 (élevé) passe à des fréquences plus basses dans le cas de ZnO dopés au Fe et au Fe et/ou Al, ce décalage de position s'accompagne également d'une baisse d'intensité et d'un élargissement des pics qui indiquent une distorsion localisée du réseau ZnO qui due à l'incorporation du dopant. Notons que l'apparition de pic Raman autour de ~ 678 cm^{-1} qui est observé, pour les échantillons co-dopés aux Fe^{3+} et Al^3 , qui peut être attribuée au mode local de vibration lié aux défauts du donneur [24], ce qui confirme que les ions Fe^{+3} et Al^{3+} créent de nouveaux défauts de réseau ou les défauts d'intrinsèques [13, 18]. En outre, aucune bande Raman ni de mode Raman

supplémentaire dû au fer et/ou à l'oxyde d'aluminium sont observés avec l'augmentation de la concentration en Fe et/ou Al dans les nanopoudres de ZnO dopées, révélant ainsi l'absence de toute phase d'impureté.

III-1-5. Analyse par XPS

Pour déterminer les éléments et les propriétés de liaison chimique des composés et les caractéristiques chimiques des catalyseurs, une analyse XPS des échantillons ZnO et $\text{Zn}_{0,94}\text{Fe}_{0,05}\text{Al}_{0,01}\text{O}$ a été réalisée. Il est à noter que les courbes XPS ont été ajustées à l'aide du logiciel de Casa XPS version 2.3.16.

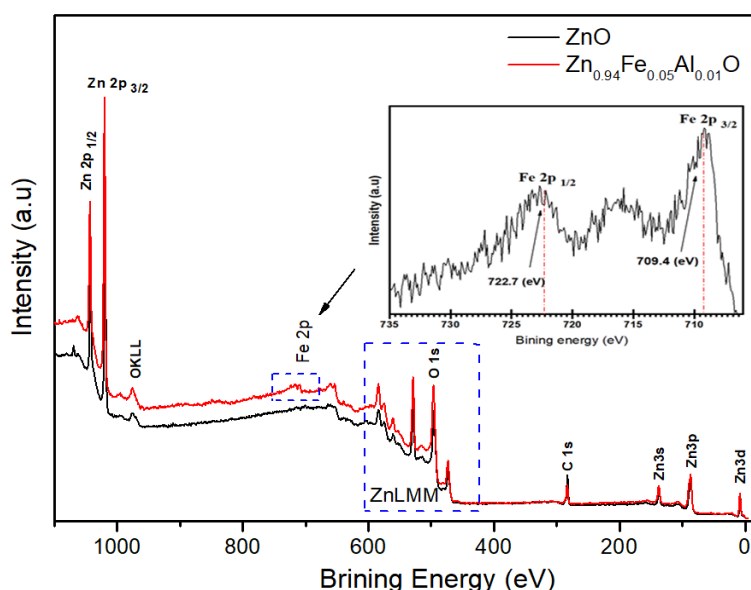


Figure III- 7. Spectre de survol XPS de nanoparticules ZnO pur et Co-dopé en fer et aluminium.

La figure III-7 montre le spectre de survol XPS des nanoparticules de ZnO non dopées et co-dopées en Fe^{3+} et Al^{3+} , qui a été calibré en se référant au pic C (1s) (284,4 eV).

Des pics apparents de Zn2p, O1s et Fe2p peuvent être observés, indiquant la présence du zinc, d'oxygène et du fer à la surface des nanoparticules [25]. Le carbone présent dans les échantillons peut être dû à des résidus d'acétate [26] et/ou au processus d'adsorption du carbone présent dans les conditions atmosphériques ambiantes. L'image insérée dans la figure III-7 montre le spectre à haute résolution XPS du Fe 2p de la composition $\text{Zn}_{0,94}\text{Fe}_{0,05}\text{Al}_{0,01}\text{O}$. Les pics correspondant aux Fe 2p_{1/2} et Fe 2p_{3/2}, qui sont localisés respectivement à 722,7 et 709,4 eV, ce qui est plus ou moins identique aux valeurs de FeO selon le manuel de XPS [27] et [25]. Le pic à 719,0 eV indique également que Fe a un état d'oxydation +3 [27]. Les résultats indiquent que Fe dans le nanoparticule $\text{Zn}_{0,94}\text{Fe}_{0,05}\text{Al}_{0,01}\text{O}$ existe sous la forme d'un mélange Fe^{0+} de Fe^{3+} et Fe^{2+} [27]. Notons que, la concentration de Fe dans les nanoparticules de ZnO

co-dopé en Fe^{3+} et Al^{3+} était de 4,6 % d'après la mesure XPS. On remarque aussi l'analyse XPS n'a pas pu révéler la présence de l'aluminium à la surface du catalyseur co-dopé en fer et aluminium, ce qui peut être dû à la limite de détection de cette méthode.

La figure III-8 (a) représente, le spectre à haute résolution XPS du niveau 2p du Zn révèle que les pics 2p sont très nets et les énergies de liaison du Zn 2p_{1/2} et Zn 2p_{3/2} sont situées autour de 1019,7 eV et 1043 eV respectivement. Ce qui indique que le Zn est en configuration +2, pour le ZnO pur. La séparation des états Zn-2p était d'environ 23 eV induite par le puissant couplage spin-orbit. Ces nombres étaient différents de la quantité d'énergie de liaison de la stoechiométrique ZnO pour Zn2p_{1/2} 1045.1 eV et pour Zn2p_{2/3} 1022.1 eV [26]. Cela peut être attribuée au transfert de charge de Zn^{2+} à O^{2-} en raison de l'existence de lacunes d'oxygène [28]. Selon la figure III-8 (a), le dopage au fer et Aluminium a entraîné un déplacement de la position des pics vers l'énergie de liaison inférieure. Par conséquent, en raison du transfert de charge dans l'énergie de liaison du spectre XPS, on peut en déduire que le décalage Zn2p indique que le déficit en oxygène est le facteur dominant versus le déficit en Zn dans les échantillons dopés [26, 28].

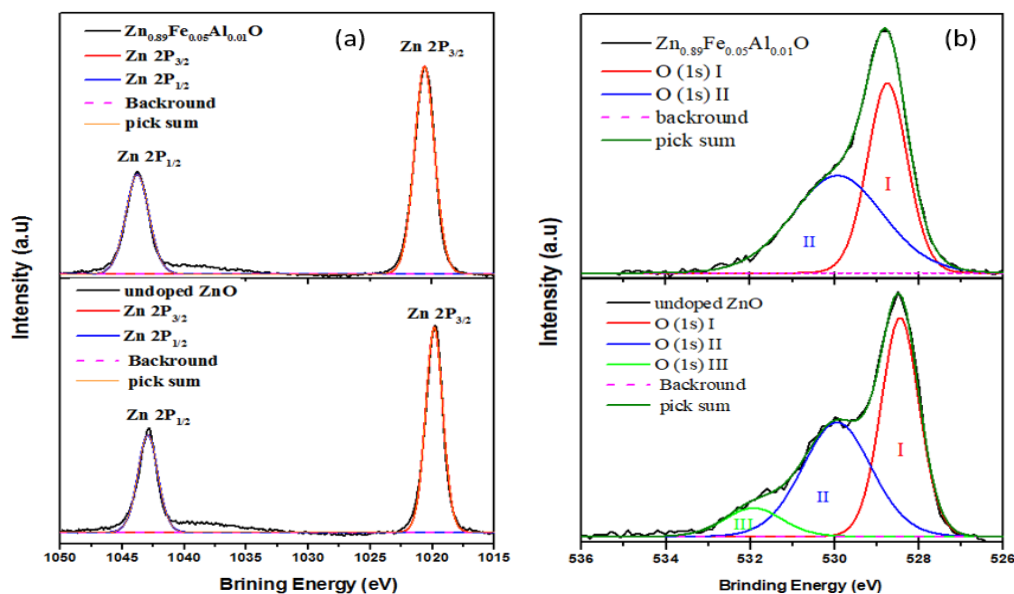


Figure III- 8. Spectre XPS à haute résolution de la bande (a) Zn 2p et (b) O 1s du ZnO et du $\text{Zn}_{0,94}\text{Fe}_{0,05}\text{Al}_{0,01}\text{O}$.

La figure III- 8 (b) montre le pic O1s qui n'est pas symétrique pour les nanoparticules non dopées, le résultat de la déconvolution de ce pic donne trois pics qui ont des valeurs d'énergie différents dans leurs états chimiques : O_I : 529,5 eV, O_{II} : 530,0 eV, O_{III} : 532,1 eV. Le pic O_{III}, est généralement attribué à l'oxygène chimisorbée aux limites des grains à la surface des nanoparticules correspondant aux molécules d'eau adsorbées à la surface de l'oxyde de zinc. Le pic O_{II} peut être attribué au O^{2-} du réseau dans la structure wurtzite du système hexagonal [29].

Le pic O_I est attribué aux atomes des groupes hydroxyles à la surface de l'oxyde, peut-être dû au défauts d'oxygène, généré par les lacunes vacants d'oxygène de la matrice du ZnO [28]. Il a été observé que les spectres XPS O_{1s} d'échantillon $Zn_{0,94}Fe_{0,05}Al_{0,01}O$, avec une forme symétrique, ne comprennent que deux pics de composantes : Le pic O_I était localisé dans l'énergie de liaison la plus basse par rapport au pic O_{II} , ceci est lié aux ions O^{2-} du ZnO cristallin [26]. Ces groupes pourraient jouer un rôle majeur dans l'activité photocatalytique [26, 29] en inhibant la recombinaison des paires électron-trou. Le dopage au fer et aluminium a entraîné un déplacement du spectre des O^{1s} vers une énergie de liaison inférieure. Le rapport atomique du groupe hydroxyle O_{II} à l'oxygène total a été calculé pour le ZnO pur, qui était égal à 47 % et il a été augmenté de 10 % par le dopage. De plus, la diminution de l'énergie de liaison des niveaux de Zn-2p et de O^{1s} avec dopage pourrait être due à présence de lacune d'oxygène. La diminution du rapport Zn/O dans les résultats XPS pour les échantillons dopés par rapport à l'échantillon pur peut s'expliquer par l'existence d'une densité des défauts en lacune d'oxygène [30].

La composition de nanoparticule calculée à partir des données XPS est donnée dans le Tableau II-3. La valeur du rapport en élément métallique x estimée par EDS et est plus faible que la valeur calculée à partir des mesures XPS

Tableau III- 2. La composition de nanoparticule mesurée à partir des analyses XPS.

	O at %	Zn at %	Fe at %	C at %
ZnO	49.52	49.28	-	1.2
$Zn_{0,94}Fe_{0,05}Al_{0,01}O$	47.23	47.12	4.6	1.05

III-1-6. Analyses morphologiques

III-1-6-1. Analyse par le MEB

Afin d'illustrer la nature de nos poudres, une étude par microscopie électronique à balayage a été réalisée sur les échantillons de ZnO, dopé et co-dopé Fe et/ou Al, synthétisées par voie sol gel calcinées à 400 °C pendant 2 heures.

Ces images, présentées en figure III-9, indiquent que les poudres résultantes ont une morphologie similaire, sont de formes quasi-sphériques, voire même une présence de bâtonnets sur hexagonales la figure III-9 (C). Les poudres se présentent sous gros agrégats agglomérés entre eux. Ces agrégats sont formés de nanoparticules présentant une taille nanométrique.

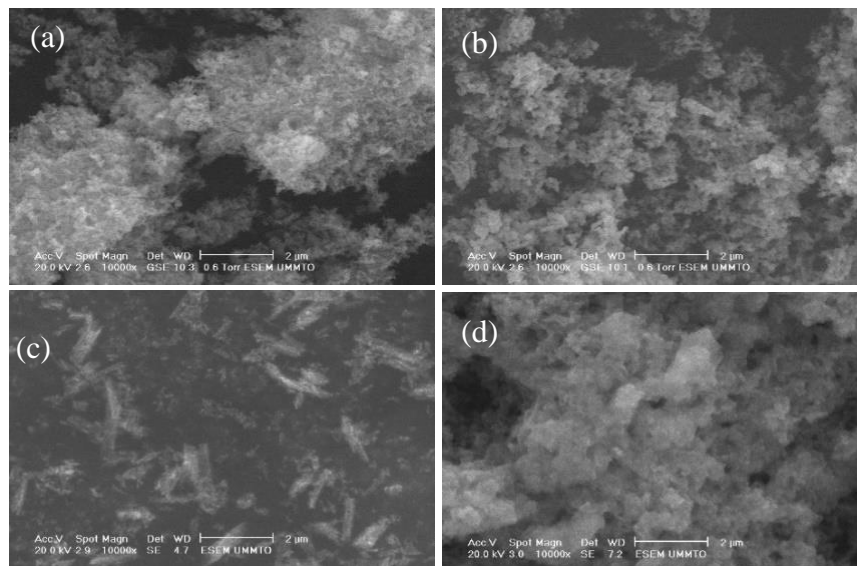


Figure III- 9. Images MEB des nanoparticules de ZnO synthétisées par la méthode sol gel : (a) ZnO, (b) $Zn_{0,95}Fe_{0,05}O$, (c) $Zn_{0,94}Fe_{0,05}Al_{0,01}O$ et (d) $Zn_{0,92}Fe_{0,05}Al_{0,03}O$. Les nanoparticules sont recuites à 400 °C pendant 2 heures.

III-1-6-2. Analyse par le MET

La microscopie électronique à transmission (MET) est utilisée pour étudier la microstructure des nanoparticules, les images MET de nanoparticule de la composition $Zn_{0,94}Fe_{0,05}Al_{0,01}O$ sont représentées sur figure III-10 (a), une forme quasi-sphérique avec une taille moyenne comprise entre 10 et 8 nm a été observée. Les images au microscopie électronique haute résolution (MET-HR) de la figure III-10 (b-c) montrent la présence des arrangés d'atome de réseau correspondant à la structure wurtzite de ZnO. L'espacement mesuré de distance interréticulaire de (d_{hkl}) est de 2,58 et 2,46 Å peut être attribué aux plans (002) et (101), respectivement de la structure hexagonale du ZnO [7, 8].

La figure III-10 (c) montre l'interface de la composition $Zn_{0,94}Fe_{0,05}Al_{0,01}O$ à plus fort agrandissement. Les plans (101) du ZnO, orientés parallèlement aux interfaces, sont clairement visibles. La légère modification de l'espacement des rangs est due à la présence de dopant dans les nanostructures de ZnO [31].

Le cliché de diffraction électronique en aire sélectionnée (SAED), confirmant ainsi la présence de telle que représentée sur la figure III-10 (d) nous permet de confirmer la formation du ZnO monophasé, avec une indexation de ce cliché qui correspondent bien aux plans (100), (002), (101), (102) et (110) du ZnO wurtzite [7].

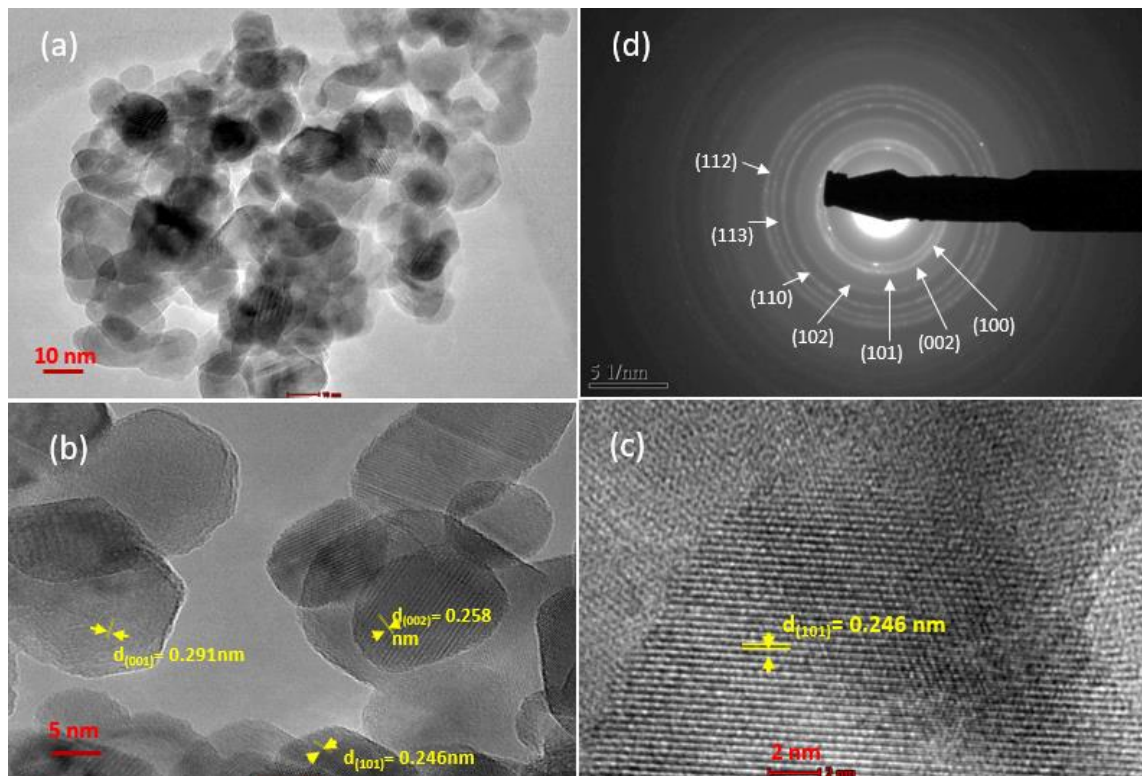


Figure III- 10. (a) Images MET des nanoparticules de $Zn_{0,94}Fe_{0,05}Al_{0,01}O$, (b-c) image haute résolution METHR, (d) clichés diffraction électronique en aire sélectionnée.

III-1-6-3. Analyse par HAADF-STEM et EDX

L'analyse des image HAADF (Annular dark-field imaging) est un outil précieux pour la caractérisation des nanostructures. Il fournit des informations sur la composition élémentaire et des cristaux à l'échelle atomique [32].

L'analyse par HAADF et cartographie élémentaire réalisées à différentes échelles d'agrandissement, comme le montre les figures III-11,12 et 13 confirment la co-existence des éléments Zn, O, Fe, Al sur l'ensemble des échantillons avec une distribution plus ou moins uniforme des ses éléments [32].

Les spectres d'analyse EDX identifient clairement les raies d'émission du zinc, de l'oxygène de Fer et d'aluminium, Les valeurs des compositions chimiques élémentaires de la composition $Zn_{0,94}Fe_{0,05}Al_{0,01}O$ sont quasi-stoechiométriques. En effet, le pourcentage atomique de l'élément chimique Fe est en accord avec les conditions de synthèse à savoir de ~ 5 %, cependant un écart a été observé avec Al, cela peut être du a des impuretés dans les précurseurs utilisé lors de synthèse. Il est important de noter aussi que la valeur de la composition atomique du zinc, rajoutée à celle du fer, montrent que ce dernier est présent en quasi-totalité dans la matrice du ZnO.

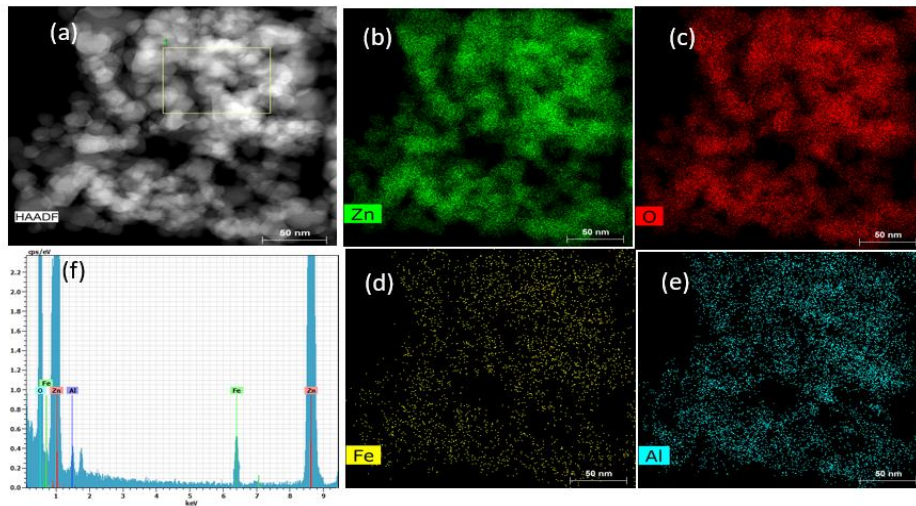


Figure III- 11. (a) Images HRTEM, (b-c-d-e) image HAADF-STEM et cartographie élémentaire, (f) spectre EDX.

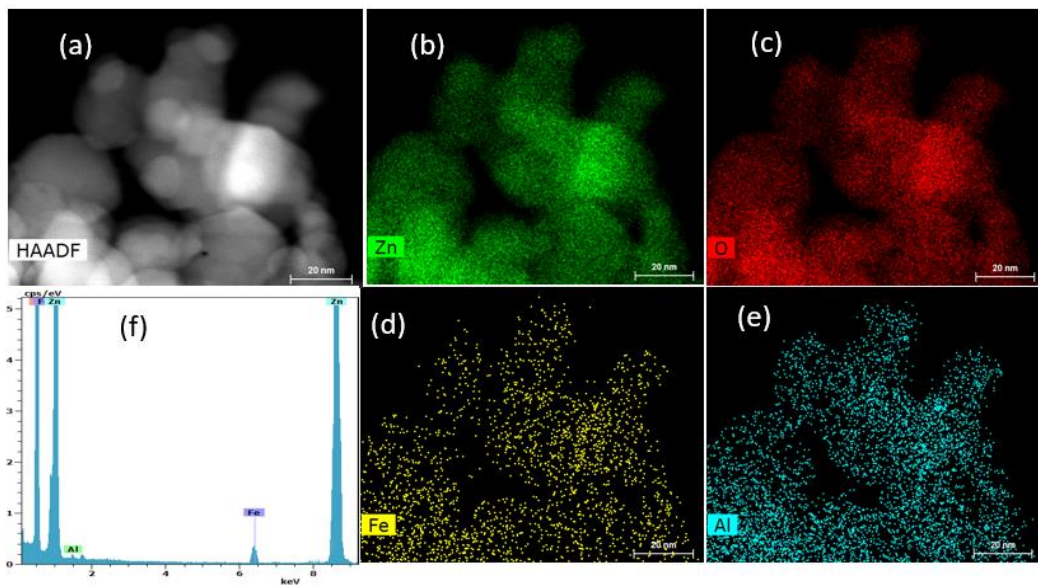


Figure III- 12. (a) Images HRTEM, (b-c-d-e) image HAADF-STEM et cartographie élémentaire (f) spectre EDX

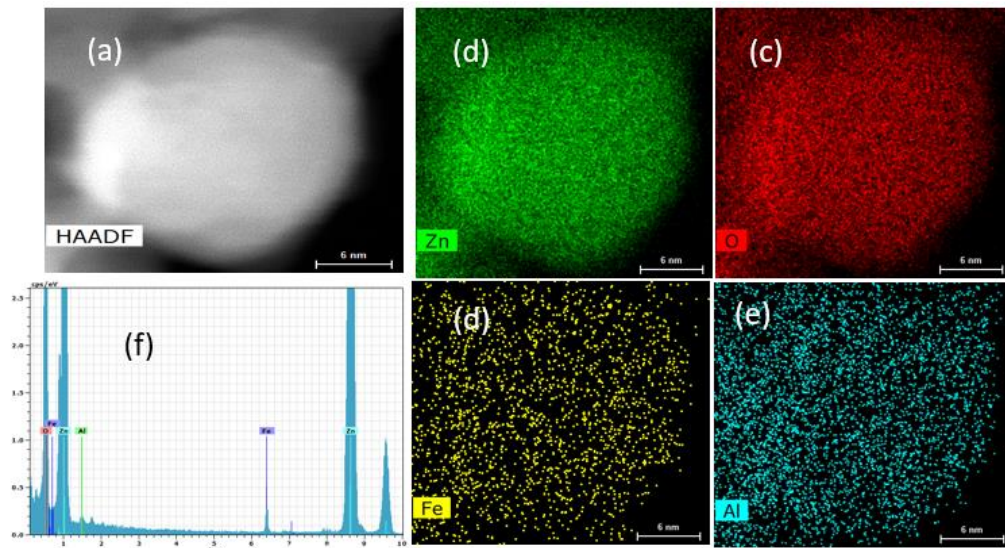


Figure III- 13. (a) Images HRTEM, (b-c-d-e) image HAADF-STEM et cartographie élémentaire, (f) spectre EDX

III-1-7. Analyses optiques

III-1-7-1. Analyse par spectroscopie optique UV-Vis

Pour déterminer les propriétés optiques des catalyseurs synthétisés, des mesures optiques ont été réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Vis-PIR muni d'une sphère intégrante, dans la plage de longueurs d'onde de 300 à 800 nm. Ces analyses consistent à mesurer d'une part l'absorbance des nanocatalyseurs en suspension dans l'eau avec une concentration de 0,5 mg/ml. Ces mesures d'absorbance sur les catalyseurs synthétisés permettent de déduire leur énergie du bande interdite, l'énergie de gap optique, l'énergie d'Urbach et le niveau des bandes d'énergies (BV. BC).

III-1-7-1-1. Spectres d'absorption

La spectroscopie d'absorption UV-Visible est une technique puissante pour étudier les propriétés optiques des nanoparticules semi-conductrices, l'absorbance dépend de divers facteurs, tels que la bande interdite, la rugosité de surface, la taille des particules, les lacunes en oxygène, les taux des impuretés et les défauts dans la structure des grains.

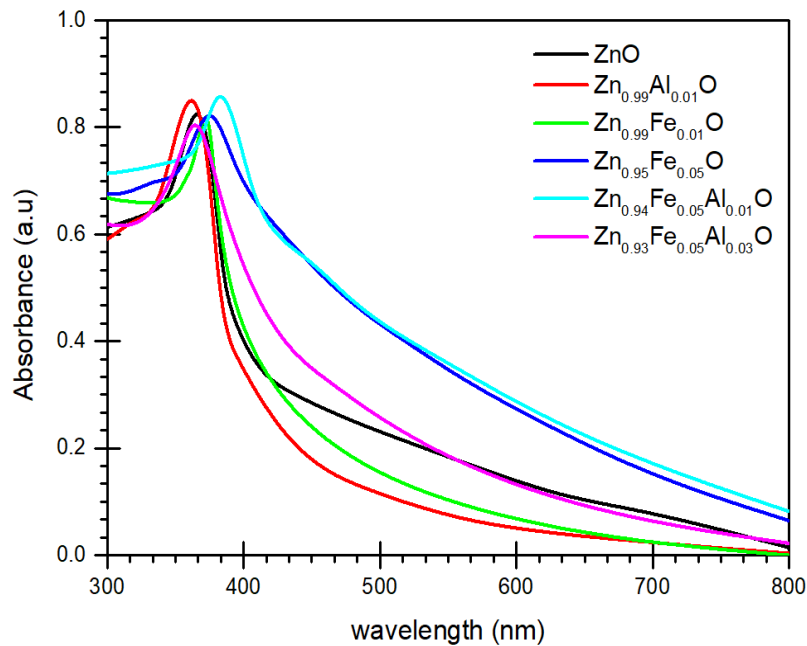


Figure III- 14 Spectre d'absorption UV-Visible des nanoparticules ZnO pur et co-dopées en fer et aluminium.

Les spectres d'absorption optiques de nanoparticules de ZnO pure et dopées au Fe et/ou Al sont représentés sur la figure III-14. Les spectres d'absorption présentent un seuil d'absorption à environ 367-383 nm qui peuvent être attribués à transition d'électrons de la bande de valence à la bande de conduction. Le seuil d'absorption des différents échantillons varie selon la concentration de dopage en de Fe et/ou Al dans les nanoparticules du ZnO. Le spectre du ZnO révèle un pic d'absorption à 367 nm, qui peut être attribué à la largeur de bande interdite directe du ZnO dans le cas des transitions de $O_{2p} \rightarrow Zn_{3d}$ [5]. La position des spectres d'absorption se déplace vers les longueurs d'onde inférieures dans le cas de dopage en Al^{3+} pour la composition $Zn_{0,99}Al_{0,01}O$. Par contre, on observe que les spectres d'absorption de ZnO dopé en Fe^{3+} et Al^{3+} jusqu'à la composition $Zn_{0,94}Fe_{0,05}Al_{0,01}O$ sont décalés vers une longueur d'onde plus grande (décalage vers le rouge), on remarque aussi un changement de couleur de poudre du blanc au jaune rougeâtre. Il est important de noter qu'une amélioration de l'absorption vers le domaine du visible est constatée en présence de ces éléments dopants insérés dans la matrice de ZnO. Ces données sont en bon accord avec les données mentionnées dans la littérature [6-8]. Le déplacement de l'absorption vers la partie rouge des spectres avec dopage Fe^{3+} a été attribué aux interactions d'échange sp-d entre les électrons de la bande ZnO et les électrons d localisés du Fe^{3+} [8].

III-1-7-1-2. Détermination de la largeur de la bande interdite

La détermination du gap optique E_g est basée sur le modèle proposé par Tauc, où E_g est reliée au coefficient d'absorption par :

$$(\alpha h\nu)^r = A(h\nu - E_g) \quad (\text{III-11})$$

Avec : A est une constante, E_g est exprimée en eV, $h\nu$ est l'énergie du photon en eV $h\nu = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1240}{\text{\AA}}$ et où r correspond quant à lui à un exposant reflétant la nature du processus de transition électronique entre les bandes de valence et de conduction. Les valeurs de r peuvent notamment être égales à 1/2 ou 2, pour des transitions permises directes et indirectes respectivement [6].

Les valeurs de E_g ont été déterminées par l'intersection de la partie linéaire de la courbe $(\alpha h\nu)^{1/2}$ en fonction de $h\nu$ avec l'axe des abscisses comme le montre la figure III-15. La linéarité de ces courbes indique également que le type de transitions est direct. Les énergies de gaps optiques des composés sont données dans le Tableau III-3 et sont comprises entre 3,15 eV et 2,74 eV. On observe que l'énergie de gap optique E_g augmente avec le dopage en Al^{3+} du ZnO, ce décalage vers le bleu peut être attribué au effet important de confinement quantique dans les nanocristaux. Dans le cas de dopage par de Fe^{3+} , une diminution apparente du E_g , avec l'augmentation du dopant Fe^{3+} a été observé, la largeur de la bande interdite optique diminue à partir de 3,15 eV pour le ZnO pure à 2,79eV pour l'échantillon co-dopée $\text{Zn}_{0,94}\text{Fe}_{0,05}\text{Al}_{0,01}\text{O}$. Dans la littérature, il a été également démontré que lorsque le ZnO est dopé, les éléments chimiques insérés en faibles pourcentages provoquent un réarrangement des niveaux d'énergie des bandes impliquant une diminution de l'énergie de gap optique. Ces résultats sont relativement proches des valeurs issues de la littérature [6, 8, 13]. Ces variations relatives de l'absorption optique peuvent être dues à l'influence d'un certain nombre de facteurs tels que la taille des grains, les paramètres structurels et la déformation du réseau, la présence d'impuretés (ou autres défauts) ou même la déviation de la stoechiométrie [33, 34].

La réduction de l'écart de bande interdite (E_g) par des interactions d'échange de charge entre sp-d a été théoriquement expliqué par Bylsma et al [35], en utilisant la théorie de la perturbation du second ordre [33]. Ce décalage est très probablement dû à la déformation de la structure de la bande par dopage aux ions Fe dans le réseau de la structure ZnO. Dans les interactions d'échange s-d et p-d, le bord de la bande de conduction diminue et les bords de la bande de valence augmentent, ce qui entraîne une réduction de la bande passante énergétique.

L'amélioration de l'activité photocatalytique par le dopage au Fe, entraînant une augmentation de l'absorbance dans le spectre de la lumière visible [36].

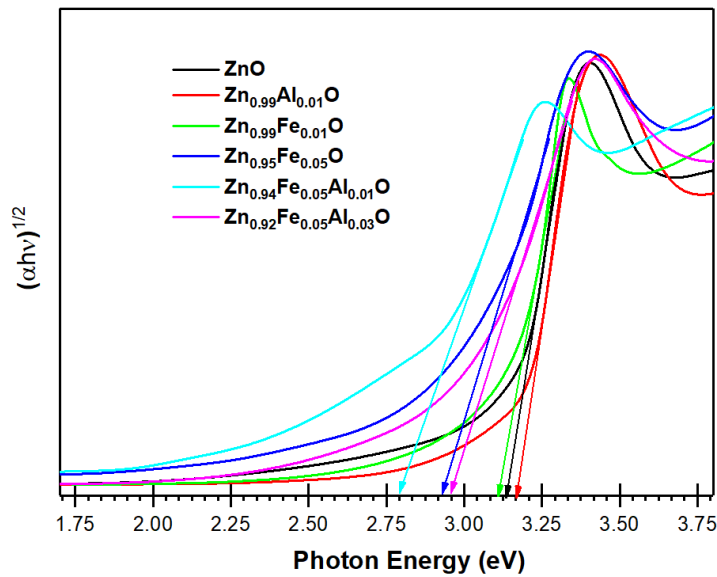


Figure III- 15. Variation de $(\alpha_{abs} hv)^{1/2}$ en fonction de l'énergie des photons incidents des nanocatalyseurs.

III-1-7-1-3. Détermination l'énergie d'Urbach

Les spectres d'absorption optique des matériaux semi-conducteurs ont un rôle important, car ils fournissent les informations sur leur composition et leur bande interdite optique. Les spectres d'absorption optique du semi-conducteur peuvent être divisés en trois régions principales ; ce sont (1) la région d'absorption faible, qui résulte de défauts et d'impuretés, (2) la région du bord d'absorption, qui résulte d'une perturbation de la structure et du désordre du système et (3) la région de forte absorption qui détermine le gap énergétique optique. Le long de la courbe du coefficient d'absorption et près du bord de la bande optique se trouve une partie exponentielle appelée queue d'Urbach. Cette queue exponentielle apparaît dans les matériaux cristallins désordonnés et amorphes parce que ces matériaux ont des états localisés qui s'étendent dans la bande interdite [37, 38]. Dans le domaine des faibles énergies photoniques, la dépendance spectrale du coefficient d'absorption (α) et de l'énergie photonique ($h\nu$) est appelée règle empirique d'Urbach, donnée par l'équation (III-12)

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_U}\right) \quad \text{(III-12)}$$

Où α_0 est une constante et E_U désigne l'énergie de la queue de la bande ou appelée énergie d'Urbach, est souvent interprétée comme correspond à des transitions entre les états étendus de la bande de valence et les états localisés de la bande de conduction associée aux matériaux

cristallins désordonnés [34, 37, 38]. En prenant le logarithme des deux côtés de la dernière équation, on peut obtenir une équation droite. Il est donné comme suit :

$$\ln\alpha = \ln\alpha_0 + \left(\frac{hv}{E_U}\right) \quad \text{(III-13)}$$

E_U est déterminée à partir de l'inverse de la pente de la partie linéaire de la courbe de $\ln \alpha$ en fonction de hv (le coefficient de fit est égal à 0,97). Les spectres sont illettrés sur la figure. III-16, les résultats de E_U sont donnés dans le Tableau III-3.

On observe une augmentation de l'énergie Urbach pour les échantillons dopés au fer et co-dopés en fer et Aluminium ($\text{Zn}_{0,92}\text{Fe}_{0,05}\text{Al}_{0,03}\text{O}$) par rapport au ZnO pur de 0,597 à 1,045. Cela peut expliquer la présence d'une densité élevée de défauts et d'une grande quantité de désordre structural dans le réseau ZnO [7], ce qui confirme les résultats de la spectroscopie Raman et rayons X.

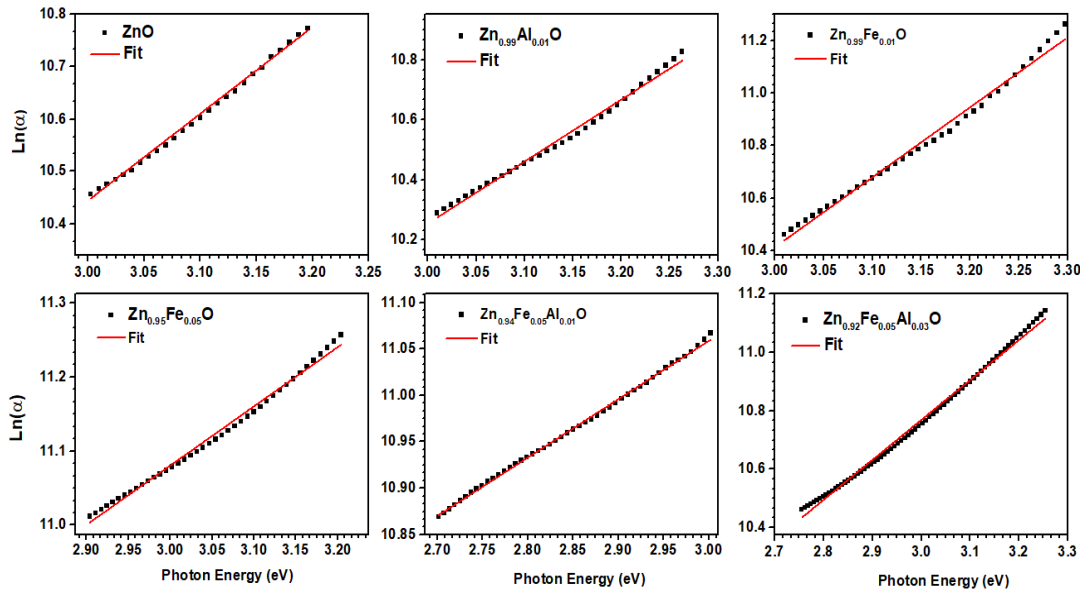


Figure III- 16. La dépendance de $\ln(\alpha)$ par rapport à l'énergie photonique des nanoparticules de ZnO dopées et co-dopées en Fer et/ou Aluminium à partir de laquelle l'énergie Urbach est obtenue.

Tableau III- 3. Variation de E_g et E_u avec dopage en fer et/ou Aluminium.

Samples	Urbach energy (eV)	Band gap (eV)
ZnO	0.597	3.15
$\text{Zn}_{0.99}\text{Al}_{0.01}\text{O}$	0.485	3.17
$\text{Zn}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}$	0.374	3.11
$\text{Zn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}$	1.023	2.93
$\text{Zn}_{0.94}\text{Fe}_{0.05}\text{Al}_{0.01}\text{O}$	1.045	2.79
$\text{Zn}_{0.92}\text{Fe}_{0.05}\text{Al}_{0.03}\text{O}$	0.730	2.95

L'énergie Urbach est liée à la largeur des bandes des états localisés à l'intérieur de la largeur de la bande interdite. Il est considéré comme un paramètre intéressant qui indique l'effet des défauts possibles. Les défauts dans ZnO produisent des champs électriques locaux qui affectent les bords des bandes (BV et BC) [34, 37]. Il en résulte également un phénomène de queue de bande avec la formation de bandes d'impuretés qui se fusionnent avec la bande de conduction [33]. Le processus de dopage augmente également la concentration d'électrons, ce qui pourrait induire la formation de bandes dans l'espace interdit et la possibilité d'une diffusion électron-électron et d'électrons impureté. Ce phénomène augmente avec l'augmentation de l'énergie Urbach [38]. Une valeur plus élevée de l'énergie Urbach confirme la formation d'un plus grand nombre de bandes intermédiaires entre les bandes de conduction et de valence.

III-1-7-2 Détermination de diagramme de bandes d'énergies

Les positions des bandes de conduction et de valence de toutes les compositions peuvent être déterminées quand l'énergie d'affinité des électrons et l'énergie d'ionisation de ses éléments sont connues. Pour notre système $Zn_xFe_yAl_kO_z$, ces positions peuvent être évaluées en utilisant les équations suivantes [37];

$$E_{CB} = X - E_e - \frac{1}{2}E_g; \quad E_{VB} = E_{CB} + E_g \quad (III-14)$$

$$X = \{x_{Zn}^x \times x_{Fe}^y \times x_{Al}^z \times x_O^k\}^{1/(x+y+z+k)} \quad (III-15)$$

$$x_{Zn} = \frac{1}{2}(A_{Zn} + I_{Zn}), \quad (III-16)$$

$$x_{Fe} = \frac{1}{2}(A_{Fe} + I_{Fe}), \quad (III-17)$$

$$x_{Al} = \frac{1}{2}(A_{Al} + I_{Al}), \quad (III-18)$$

$$x_O = \frac{1}{2}(A_O + I_O), \quad (III-19)$$

Où A est l'énergie d'affinité des électrons, I l'énergie d'ionisation, E_{BC} le potentiel de la bande de conduction, E_e est une constante égale à 4,5 eV (l'énergie des électrons libres à un niveau d'hydrogène), E_g représente la bande interdite des catalyseurs.

Les valeurs de cette énergie d'ionisation pour les éléments Zn, O, Al, Fe sont respectivement de 9,399 eV, 13,618 eV, 5,955 eV, 7,902 eV. Tandis que pour l'énergie d'affinité, ces sont respectivement 0, 141 kJ/mol, 42,5Kj/mol, 15,7 kJ/mol. Les valeurs des positions des bandes de conduction et de valence des nanoparticules sont représentées sur figure III-17.

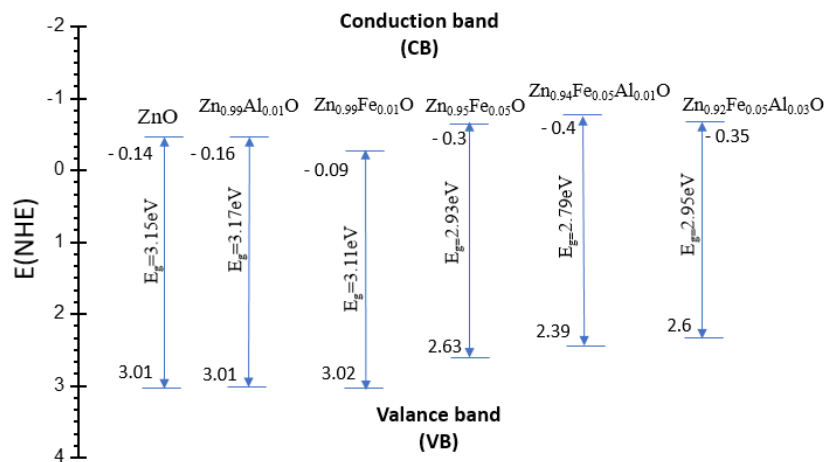


Figure III- 17 Les positions de la bande d'énergie interdite, de la bande de valence et de la bande de conduction des catalyseurs.

On a observé que les positions de la bande de conduction et de la bande de valence des nanoparticules dopées et co-dopées en fer et/ou en aluminium se sont décalées vers un potentiel plus négatif et moins positif respectivement, quand le taux de dopant au fer augmente dans la matrice de ZnO. Ces résultats obtenus sont en accord avec d'autres études antérieures [33, 34].

III-2 Caractérisation de rGO

III-2-1 Analyse par UV-vis

La figure III-18 représente les spectres d'absorption UV-vis de GO avant et après réduction avec l'hydrazine. L'oxyde de graphène est connu pour absorber la lumière dans l'ultraviolet, étant donné sa structure polycyclique en partie conjuguée. Les bandes caractéristiques à 227 et 310 nm sont dues respectivement aux transitions $\pi-\pi^*$ et $n-\pi^*$ [39]. La bande à 227 nm est attribuée aux liaisons C=C dans les domaines aromatiques, tandis que la bande à 310 nm est attribuée aux transitions C=O des groupes carbonyle situés sur les bords des feuilles GO. Après la réaction avec l'hydrazine, on a observé un décalage vers 270 nm, ce qui indique la formation de domaines sp^2 plus importants dans le matériau [39, 40].

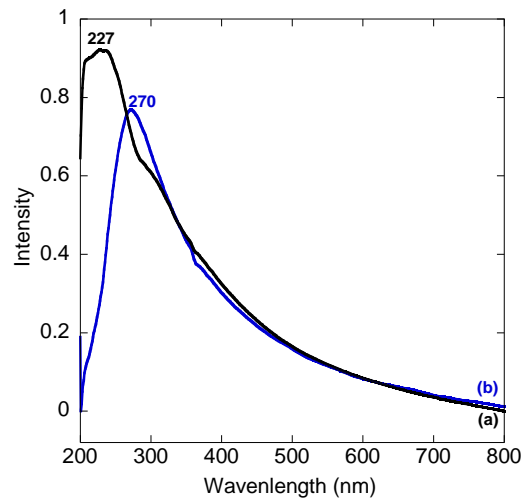


Figure III- 18. Spectres d'absorption UV-vis de GO (a) et (b) rGO.

III-2-2. Analyse par FTIR

Les spectres FTIR présentés dans la figure III-19, montrent des bandes d'absorption caractéristiques de GO et de rGO. Le spectre FTIR de GO comprend plusieurs bandes à 3300, 1732, 1584, 1232, et 1060 cm^{-1} .

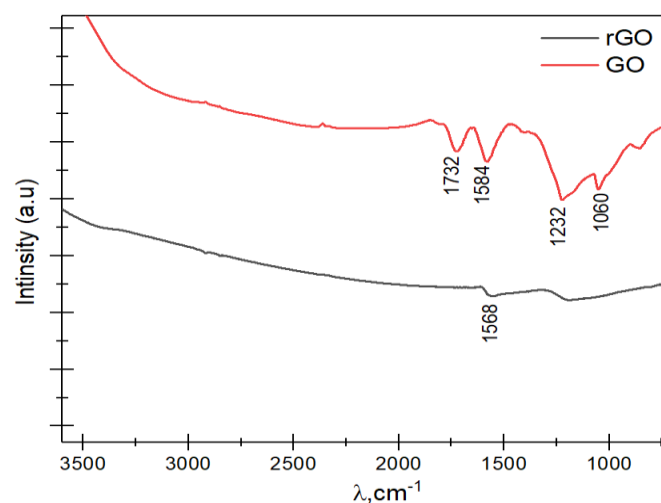


Figure III- 19 Spectres FTIR de GO et de rGO

La bande à 3300 cm^{-1} est attribuée à la vibration d'élongation des groupes hydroxyles de surface (-OH) et/ou de H_2O adsorbé à la surface. Les autres bandes pouvant être attribuées, à des vibrations d'élongations C=O (1732 cm^{-1}), les vibrations des domaines de graphite non oxydé 1584 cm^{-1} , et vibrations d'élongation de groupes contenant de l'oxygène (les vibrations d'élongations C-OH et alkoxy C-O à 1225 et 1057 cm^{-1} , respectivement). Cependant, la réduction du GO avec l'hydrazine, Conduit à une diminution significative de l'intensité des pics

liés aux vibrations d'élongations des groupes contenant de l'oxygène et le pic dû aux vibrations C_{sp^2} est décalé à 1568 cm^{-1} , ce qui suggère la restauration du réseau graphitique dans rGO [41].

III-2-3. Analyse Raman

La spectroscopie Raman est une technique connue pour fournir des informations structurales détaillées, ce qui fait de la spectroscopie Raman un outil très fréquemment utilisé pour l'étude des matériaux carbonés. Elle a joué un rôle important pour la caractérisation en particulier pour explorer les défauts et la structure ordonnée et désordonnée du graphène. La figure III-20 illustre les spectres Raman du GO avant et après la réduction avec l'hydrazine dans la gamme $700\text{ à }2000\text{ cm}^{-1}$.

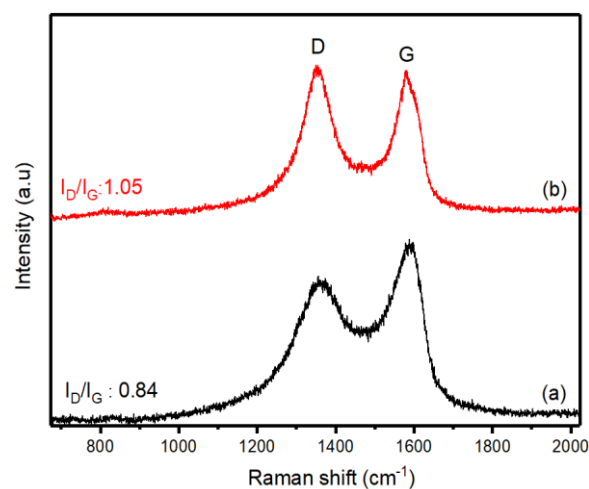


Figure III- 20. Spectre Raman de a) GO, b) rGO.

Le spectre Raman de GO présente deux pics à 1367 et 1589 cm^{-1} attribués respectivement aux bandes D et G. La bande D est associée à des défauts et aux désordres dans le réseau graphitique, tandis que la bande G est attribuée aux atomes de carbone liés sp^2 dans le réseau hexagonal bidimensionnel. Le rapport (I_D/I_G) d'intensité de la bande D (vibration au mode de respiration ("breathing mode" en anglais) de symétrie $A'1$) par la bande G (mode vibration doublement dégénéré de symétrie $E2g$) est utilisé pour déterminer le degré de désordre des matériaux en carbone [41, 42]. Le rapport d'intensité I_D/I_G est de $0,84$ pour GO. Après la réduction du GO avec l'hydrazine, on a observé bandes D et G un décalage vers le bleu des vers des valeurs à 1356 et 1583 cm^{-1} , respectivement, ainsi qu'une augmentation du rapport d'intensité I_D/I_G qui est de $1,05$. L'augmentation du rapport I_D/I_G indique que la taille moyenne des domaines sp^2 a diminué pendant la réduction par l'hydrazine, tandis que leur nombre a augmenté en rGO par rapport à GO, ce qui est en bon accord avec les rapports précédents [41, 42].

III-2-4. Analyse XPS

La spectroscopie photoélectronique aux rayons X (XPS) a été réalisée pour analyser la composition chimique du GO avant et après réduction par l'hydrazine. La figure III-21 illustre le spectre de survol XPS de rGO. Des changements importants ont été observés dans l'analyse XPS pour les énergies de liaison de carbone avant et après traitement à l'hydrazine qui indique une réduction significative de l'oxyde de graphène.

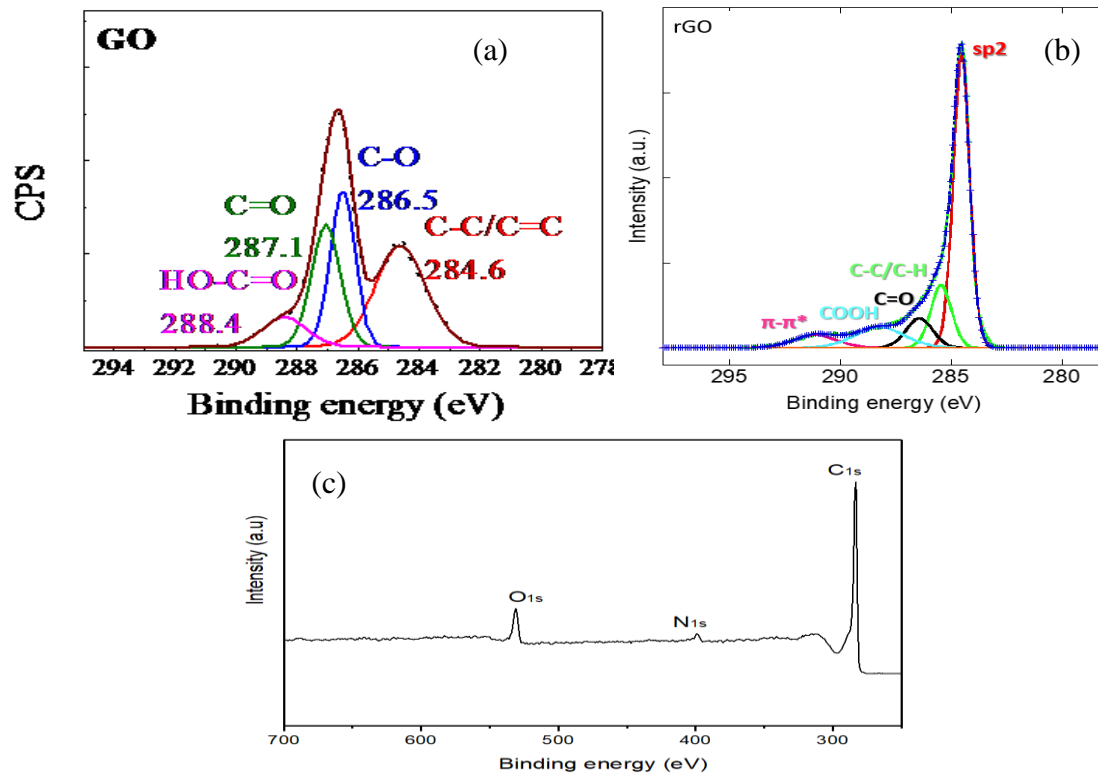


Figure III- 21. (a) spectre de survol XPS, Spectre XPS à haute résolution de la bande C1s de (GO), (rGO).

Le spectre de survol de rGO comprend des pics qui peuvent être attribués aux C1s, N1s et O1s à 283, 399 et 531 eV, respectivement. Le spectre XPS de haute résolution de la région C1s de GO est représenté sur la figure III-21(a). Il peut être déconvolué en quatre composants à 284,6, 286,5, 287,1 et 288,4 eV attribués à Csp², aux liaisons C-O dans les groupes hydroxyle et époxy, aux groupes C=O et -COOH, respectivement [42]. Le spectre XPS à haute résolution de la région C1s de rGO est représenté sur la figure III-21(b). Le spectre C1s XPS du GO exfolié réduit présente les mêmes fonctionnalités d'oxygène, avec des pics d'intensité bien inférieurs à ceux du GO. La déconvolution de ce pic donne quatre pics qui ont des valeurs d'énergie différents dans leurs états chimiques, 284,4, 285,4, 286,5 et 288,2 eV peut être attribués

respectivement aux groupes Csp^2 , C-H/C-C, C=O, et COOH. Le petit pic à 291,1 eV est dû au satellite $\pi-\pi^*$ shake up [42].

III-2-5. Analyse morphologique

La microstructure et la composition chimique du rGO ont été analysées par microscopie électronique à transmission à haute résolution (HRTEM) et par la spectroscopie à rayons X à dispersion énergétique (EDX) (figure III-22). L'analyse HR-TEM a confirmé la formation des feuilles de graphène à la morphologie émettée [39, 42]. L'analyse EDX a confirmé que le rGO était essentiellement composé d'un pic de carbone principal avec un faible apport en oxygène, conformément à l'analyse XPS.

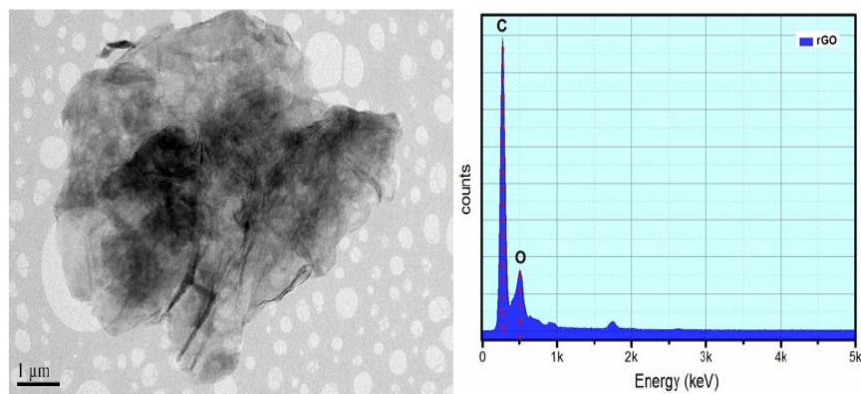


Figure III- 22. Image HRTEM (microscopie à transmission à haute résolution) et EDX "energy-dispersive X-ray "

III-3. Caractérisation de nanocomposite rGO- Co_3O_4

III-3-1. Analyse morphologique et structurale

La morphologie, la taille et la microstructure de nanocomposite rGO- $10Co_3O_4$ ont été étudiées en profondeur par TEM et TEM haute résolution (HR-TEM). La figure III-23 (a, b et c) représente les images TEM caractéristiques du composite rGO- $10Co_3O_4$, montrant l'existence des structures planaires des nanofeuillets individuels et il est clair que les nanofeuillets sont rassemblés entre eux avec des structures froissées dues à leurs géométries planaires [42-44].

La figure III-23 présente les images TEM avec différents grossissements. On peut constater que les nanoparticules Co_3O_4 avec une taille quasi-uniforme entre 1,5 et 2,5 nm sont dispersées sur les nanofeuillets de graphène.

L'observation MET de haute résolution (figure III-23 (e), nous a permis de déduire la distance inter-réticulaire entre les plans (hkl), la valeur déterminée est de 0,47 nm, elle correspond au plan (111). Ces particules sont fixées à la surface des feuilles de graphène, ce qui entraîne une forte interaction entre le graphène et les nanoparticules du Co_3O_4 [43, 45].

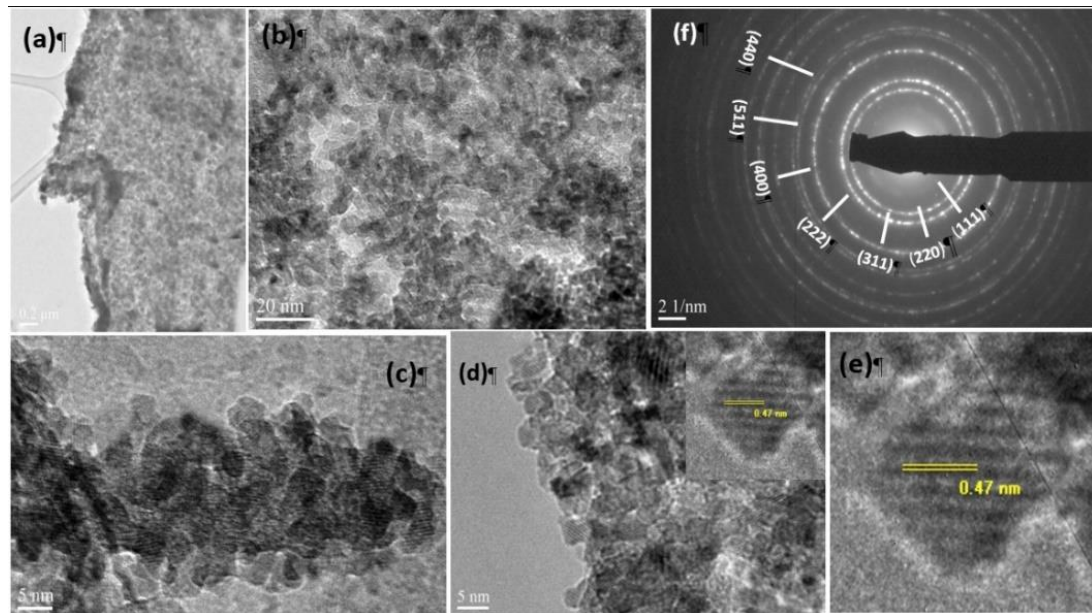


Figure III- 23. (a-b-c-d) Images MET des nanoparticules du composite $\text{rGO-10Co}_3\text{O}_4$, (e) image haute résolution METHR (f) cliché diffraction électronique en aire sélectionnée.

La figure III-23 (f) représente le cliché de diffraction électronique en aire sélectionnée (SAED), montrent plusieurs anneaux de diffraction ayant des diamètres différents, et qui diffractent selon des intensités différentes. Pour chaque anneau de diffraction, il est possible de calculer la distance inter-réticulaire " d_{hkl} " de la famille de plans (hkl). Les anneaux de diffraction attribués aux plans (111), (220), (311), (222), (400), (511) et (440), confirment la formation Co_3O_4 monophasé [43, 45].

La figure III-24 montre l'analyse EDX du nanocomposite $\text{rGO-10Co}_3\text{O}_4$. Le spectre montre que les NP de composites $\text{rGO-Co}_3\text{O}_4$ telles que synthétisées ne contiennent que du cobalt, du carbone et de l'oxygène, conformément à la composition chimique. Une partie du signal carbone provient de la grille de carbone sur laquelle est déposé l'échantillon pour l'observation.

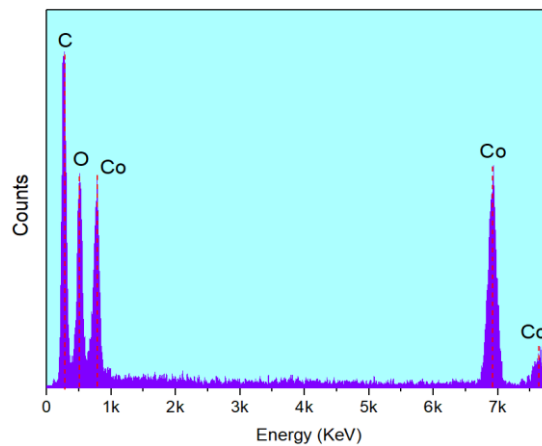


Figure III- 24. Analyses EDX du nano composite $rGO-10Co_3O_4$.

III-3-2. Analyse FTIR

Les spectres FTIR ont été enregistrés en phase solide en utilisant la technique de pastille de KBr dans la région de $650 - 4000 \text{ cm}^{-1}$.

Les spectres FTIR de GO, rGO et de nano-composites $rGO-Co_3O_4$ présentaient des différences qui sont dues à l'efficacité de processus de réduction. Les absorptions liées aux groupes contenant de l'oxygène sont observées dans le spectre FTIR du GO, les bandes d'absorption de 3426 et 1387 cm^{-1} peuvent être attribuées respectivement aux vibrations d'élongation et de déformation de O-H. La bande à 1729 cm^{-1} appartient à la vibration d'élongation C=O des groupes COOH. Les pics de vibration d'élongation C-O (époxy) et C=O (alkoxy) sont observés à 1236 et 1114 cm^{-1} respectivement.

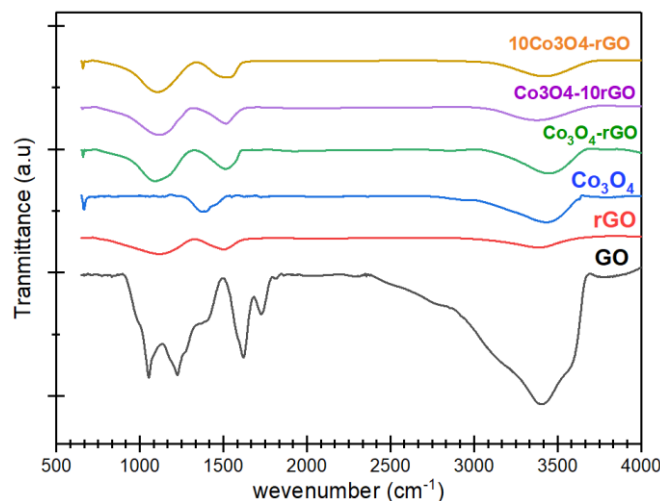


Figure III- 25. Les spectres FTIR GO, rGO, Co_3O_4 , Co_3O_4-rGO , $Co_3O_4-10rGO$ et $10Co_3O_4-rGO$

La bande à 1628 cm^{-1} provient de la vibration des molécules d'eau adsorbées et/ou de la contribution de la vibration squelettique de domaines graphitiques non oxydés [42, 43]. Dans

les spectres FTIR de rGO et des nanocomposites rGO-Co₃O₄, on a observé que la bande O-H a été déplacée à 3424 cm⁻¹, tandis que la bande de vibration C=C qui est à 1623 cm⁻¹ a été déplacée à 1627cm⁻¹. On remarque aussi que, la bande d'élongation C=O à 1740 cm⁻¹ a disparu, indiquant que le GO a été réduit à rGO pendant la réduction chimique au chlorure de cobalt et NaBH₄ [43, 46].

III-3-3. Analyse Raman

Une analyse par spectroscopie Raman a été réalisée sur les catalyseurs Co₃O₄ et Co₃O₄/rGO synthétisés à différents ratios. Pour rappel, le Co₃O₄ présent sous la forme d'une structure spinelle (AB₂O₄) dans le groupe d'espace Fd-3m (*O_h^h*). La théorie des groupes appliquée aux modes optiques de vibration conduit aux représentations irréductibles suivantes $\Gamma_{opt} = A_{1g} + E_g + 3F_{2g} + 4F_{1u} + F_{1g} + 2A_{2u} + 2E_u + 2F_{2u}$ [46], les modes A_{1g}, E_g et 3F_{2g} sont actifs à Raman, F_{1u} sont actifs en IR, d'autres sont inactifs et les spectres Co₃O₄ et de Co₃O₄/rGO à différents ratios sont représentés sur la figure III-26.

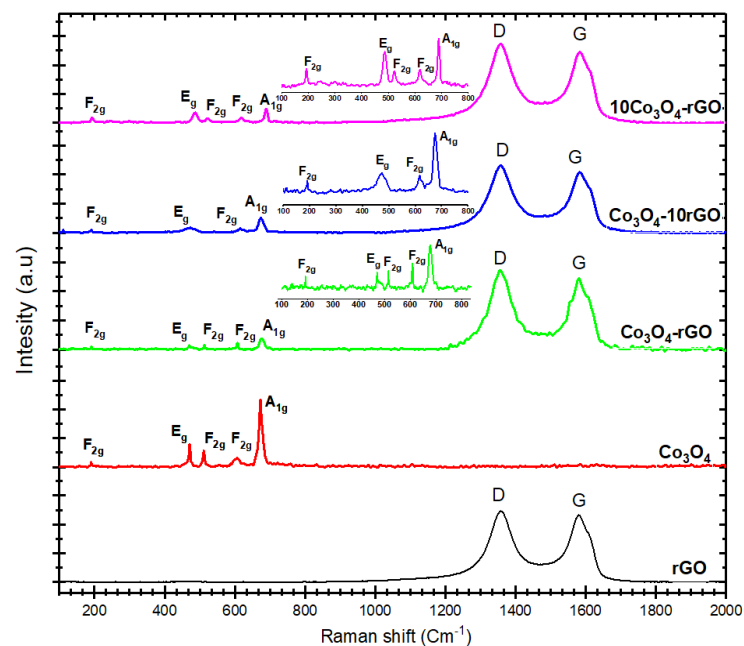


Figure III- 26. Les spectres Raman des composites rGO, Co₃O₄, rGO- Co₃O₄, rGO- Co₃O₄ 10rGO- Co₃O₄ et rGO- 10Co₃O₄

Les pics localisés à 190 cm⁻¹, 470 cm⁻¹, 511 cm⁻¹, 606 cm⁻¹ et 672 cm⁻¹ peuvent être attribués pour les modes de vibration F_{2g}, E_g, F_{2g}, F_{2g}, et A_{1g} du Co₃O₄, respectivement [46-48]. La bande à 672 cm⁻¹ caractéristiques des sites octaédriques (CoO₆), est attribuée au mode de vibration A_{1g} dans la symétrie spectroscopique de *O_h^h* [46]. Les bandes Raman d'intensité

moyenne localisées à 470 et 511 cm^{-1} sont des modes E_g et F_{2g} symétriques respectivement, la bande localisée à 606 cm^{-1} est attribué au mode F_{2g} [43, 46]. La bande de 191 cm^{-1} caractéristiques des sites tétraédriques (CoO_4), est attribuée au mode F_{2g} . Ce résultat confirme la formation des nanocristaux de Co_3O_4 [46-48]. Notons que, les positions des pics F_{2g} , E_g , F_{2g} , F_{2g} , et A_{1g} dans les composites $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{rGO}$ se déplacent vers une énergie inférieure à celle du Co_3O_4 avec l'augmentation du ratio en Graphene dans les échantillons. Cela peut être dû aux effets combinés de la contrainte et du confinement phononique [48]. Les spectres Raman de rGO et des nanocompositions $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{rGO}$ à différents ratio présentent deux pics majeurs à 1353 et 1583, correspondant aux bandes D et G respectivement du carbone. La bande D est liée aux défauts et aux désordres de la structure et la bande G a pour origine la diffusion de premier ordre du phonon E_{2g} pour les atomes de carbone hybridés sp^2 , ce qui correspond au niveau de graphitisation. En général, le rapport d'intensité de la bande D par rapport à la bande G (I_D/I_G) désigne le degré de désordre de la matière carbonée [49]. Pour le GO, la valeur I_D/I_G est de 0,85. Cette valeur passe à 1,12 pour rGO et à 1,34, 1,23 et 1,43 pour rGO- Co_3O_4 , 10rGO- Co_3O_4 et rGO-10 Co_3O_4 respectivement. L'augmentation de la valeur I_D/I_G de GO par rapport à celui de rGO suggère une diminution de la taille moyenne des domaines sp^2 , ce qui indique que GO a été bien réduit [43, 47, 49]. Le domaine sp^2 est rétabli après la réduction chimique précédée d'une ultrasonication et d'une exfoliation ; cependant, la taille du réseau de graphène rétabli est généralement plus petite que l'oxyde de graphene original, ce qui entraîne une augmentation de la valeur I_D/I_G . Pour les composites $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{rGO}$, on a obtenu une valeur de rapport I_D/I_G encore plus élevée. Ce résultat peut être attribué à la fixation des nanoparticules de Co_3O_4 sur des feuilles rGO [43], qui peuvent provoquer des contraintes à sa surface et induire plus de défauts et de désordres [43, 47].

III-3-4. Analyse par XPS

La mesure XPS a été réalisée pour analyser la composition de surface et les états chimiques des rGO-10 Co_3O_4 . Le spectre complet de l'analyse XPS montre l'existence de C, O et Co dans le composé (figure III-27).

L'analyse par spectroscopie photoélectronique aux rayons X (XPS) a aussi permis de confirmer la formation de nano-composite rGO-10 Co_3O_4 . La figure III-27 montre les spectres XPS de GO et de composite rGO-10 Co_3O_4 . Nous pouvons identifier clairement deux pics qui appartiennent à C1s et à O 1s pour les GO et rGO-10 Co_3O_4 . Par ailleurs, de nouveaux pics

appartenant de Co2p, Co3p et Co3s sont visibles dans le spectre de mesure de composite rGO-10Co₃O₄, indiquant que des NP de cobalt ont été fixées aux feuilles des graphènes [43].

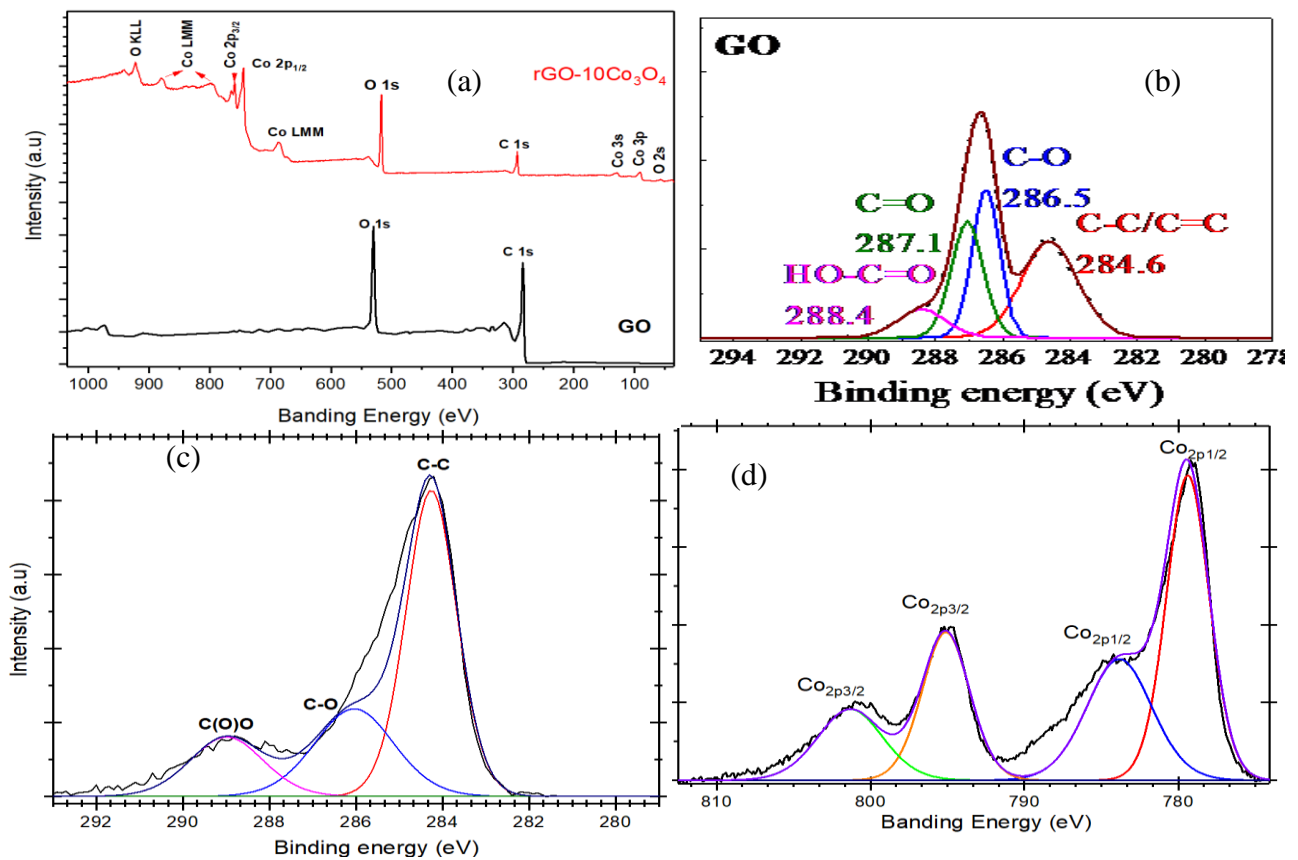


Figure III- 27. (a) spectre de survol XPS de GO et rGO-10Co₃O₄, Spectre XPS à haute résolution de la bande C1s de (b) GO, (c) rGO-10Co₃O₄ et (c) Co2p

La figure III-27 (a) montre le spectre XPS des nano-feuilles de GO de niveau C1s. Il peut être déconvolué en quatre composants à 284,6, 286,5, 287,1 et 288,4 eV attribués à Csp², aux liaisons C-O dans les groupes hydroxyle et époxy, aux groupes C=O et -COOH, respectivement [42]. Le spectre est prédominant par le pic à 286,5 eV dû au C-O, ce qui correspond à un degré d'oxydation du GO élevé [43]. En comparaison, le spectre de haute résolution XPS C1s du nanocomposite rGO-10Co₃O₄ (figure III-27 (c)) a montré une diminution importante de l'intensité des pics associés aux groupes CH/ C-C, C-O et C=O. Le spectre est prédominant avec une bande d'énergie de liaison à 284 eV qui due au carbone Csp², ce qui peut être aussi dû à la restauration du réseau graphène dans le composite hybride synthétisé [43]. Le spectre de haute résolution Co2p de composite rGO-10Co₃O₄ (figure III-27 (d)) présente deux pics à 780 et 795 eV, correspondant à la valeur de Co2p_{1/2} et Co2 p_{3/2} des pics de spin-orbite du Co₃O₄. Le spectre montre également deux pics satellites shake-up des Co2p_{3/2} et Co2p_{1/2} localisés à environ 784 et 801 eV avec des écart de 4 et 7 eV des pics principaux respectivement. Les

résultats suggèrent que le cobalt existe sous forme de Co_3O_4 , en accord avec les travaux [43, 48].

III-3-5. Analyse UV-vis

La figure III-28 représente les spectres UV-vis de GO, rGO et des nano-composites GO- Co_3O_4 à différents ratios. Le spectre UV-vis de GO présente des pics d'absorption caractéristiques à 225 nm avec un épaulement à environ 300 nm qui sont dus aux transitions à $\pi-\pi^*$ de liaisons carbonées et $n-\pi^*$ de transition des liaisons C=O, respectivement [40]. Après la réduction du GO avec du NaBH_4 à température ambiante, un décalage vers le rouge de la bande d'absorption du GO de 225 à 260 nm a été observé, ce qui peut suggérer par une restauration du réseau aromatique [43]. La réduction de GO par la réaction d'un mélange d'une solution aqueuse du NaBH_4 et de CoCl_2 a entraîné un décalage vers le rouge de la bande d'absorption de GO de 225 à 260 nm et on observe aussi l'apparition d'une nouvelle bande à 433 nm dues aux NPs du Co_3O_4 . Le spectre d'absorbance UV-vis des Co_3O_4 présente deux bandes d'absorption dans la gamme de longueurs d'onde de 370-430 nm et 660-750 nm, qui sont liées au processus de transfert de charge de $\text{O}_2^- \rightarrow \text{Co}^{2+}$ et $\text{O}_2^- \rightarrow \text{Co}^{3+}$, respectivement [45].

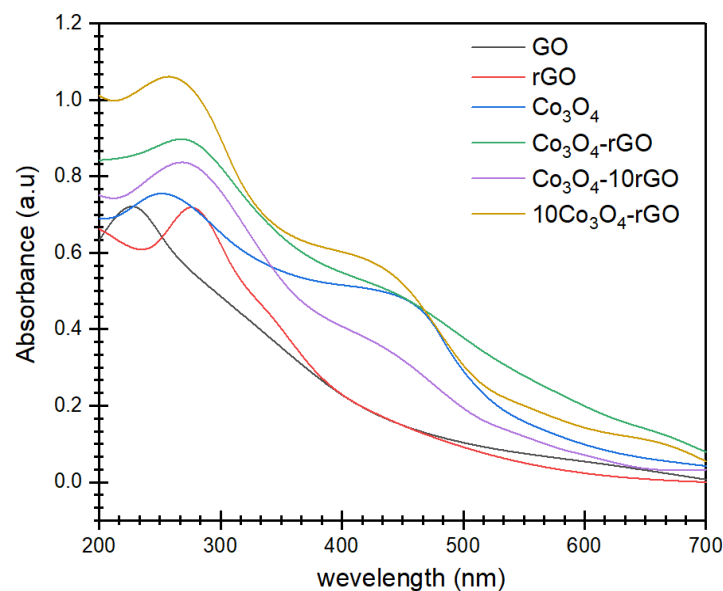


Figure III- 28. Spectre d'absorption UV-vis.

III-4. Conclusion

La technique de sol-gel a permis d'obtenir des nanoparticules ZnO pur, dopée et co-dopée en fer et aluminium. Les poudres de ZnO dopé cristallisent sous la forme d'une structure hexagonale wurtzite, quelle que soit la nature de l'élément chimique dopant utilisé. La présence d'éléments chimiques dans la matrice du ZnO ne modifie ni la structure, ni la taille des cristallites comprises entre 15 et 8 nm à partir des catalyseurs synthétisés par voie sol-gel.

Nous avons montré par l'analyse des images HAADF (Annular dark-field imaging) et cartographie, confirme la co-existence des éléments Zn, O, Fe, Al sur l'ensemble des échantillons avec une distribution plus ou moins uniforme sur l'échantillon étudié $Zn_{0,94}Fe_{0,05}Al_{0,01}O$. Conformément aux résultats par XPS, qui se révèlent aussi que le Fer dans les nanoparticules $Zn_{0,94}Fe_{0,05}Al_{0,01}O$ existe sous la forme d'un mélange Fe^{0+} de Fe^{2+} .

La caractérisation optique sur une gamme de 300 à 800 nm a montré une forte absorption optique entre 370 et 390 nm. La position du spectre d'absorption n'est pas affectée par l'augmentation de la concentration de dopant Fe^{3+} , mais les maximums des pics d'absorption se déplacent vers la longueur d'onde la plus grande (décalage vers le rouge). Les valeurs des énergies de bande interdite sont déterminées à partir des spectres d'absorbance, elles varient de 3,17 à 2,79 eV avec l'augmentation de dopage en Fe^{3+} .

Les résultats des caractérisations de rGO ont montré, pour l'analyse Raman, qu'après la réduction du GO avec l'hydrazine, on a observé un décalage vers le bleu des bandes D et G.. L'analyse par XPS a montré la bonne réduction de l'oxyde de graphène.

Les caractérisations de nanocomposé du rGO- $10Co_3O_4$ par la microscopie électronique en transmission et l'analyse de cliché de diffraction électronique en aire sélectionnée (SAED), nous a permis de confirmer la formation Co_3O_4 monophasé. Ce résultat a été confirmé par l'analyse Raman. L'analyse par XPS de l'échantillon rGO- Co_3O_4 montre des pics dans le spectre de mesure de composite rGO- $10Co_3O_4$ appartenant aux $Co2p$, $Co3p$ et $Co3s$.

Références bibliographiques

- [1] Z. Jia, L. Yue, Y. Zheng, Z. Xu, Rod-like zinc oxide constructed by nanoparticles: synthesis, characterization and optical properties, *Materials Chemistry and Physics*, 107 (2008) 137-141.
- [2] L. Guo, Y. Ji, H. Xu, Z. Wu, P. Simon, Synthesis and evolution of rod-like nano-scaled ZnC₂O₄·2H₂O whiskers to ZnO nanoparticles, *Journal of Materials Chemistry*, 13 (2003) 754-757.
- [3] Z. Yang, Z. Ye, Z. Xu, B. Zhao, Effect of the morphology on the optical properties of ZnO nanostructures, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 42 (2009) 116-119.
- [4] N. Rajamanickam, R.N. Mariammal, S. Rajashabala, K. Ramachandran, Effect of (Li, Mn) co-doping on structural, optical and magnetic properties of chunk-shaped nano ZnO, *Journal of Alloys and Compounds*, 614 (2014) 151-164.
- [5] M.M. Ba-Abbad, A.A.H. Kadhum, A. Bakar Mohamad, M.S. Takriff, K. Sopian, The effect of process parameters on the size of ZnO nanoparticles synthesized via the sol-gel technique, *Journal of Alloys and Compounds*, 550 (2013) 63-70.
- [6] M. Ashokkumar, S. Muthukumar, Zn_{0.96-x}Cu_{0.04}Fe_xO (0 ≤ x ≤ 0.04) alloys – Optical and structural studies, *Superlattices and Microstructures*, 69 (2014) 53-64.
- [7] A. Tabib, W. Bouslama, B. Sieber, A. Addad, H. Elhouichet, M. Férid, R. Boukherroub, Structural and optical properties of Na doped ZnO nanocrystals: Application to solar photocatalysis, *Applied Surface Science*, 396 (2017) 1528-1538.
- [8] M.M. Ba-Abbad, A.A.H. Kadhum, A.B. Mohamad, M.S. Takriff, K. Sopian, Visible light photocatalytic activity of Fe³⁺-doped ZnO nanoparticle prepared via sol-gel technique, *Chemosphere*, 91 (2013) 1604-1611.
- [9] J.A. Mary, J.J. Vijaya, M. Bououdina, L.J. Kennedy, J.H. Dai, Y. Song, Effect of Ce and Cu co-doping on the structural, morphological, and optical properties of ZnO nanocrystals and first principle investigation of their stability and magnetic properties, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 66 (2015) 209-220.
- [10] N. Bao, L. Shen, T. Takata, K. Domen, A. Gupta, K. Yanagisawa, C.A. Grimes, Facile Cd-Thiourea Complex Thermolysis Synthesis of Phase-Controlled CdS Nanocrystals for Photocatalytic Hydrogen Production under Visible Light, *The Journal of Physical Chemistry C*, 111 (2007) 17527-17534.
- [11] J. Matejcek, S. Sampath, In situ measurement of residual stresses and elastic moduli in thermal sprayed coatings: Part 1: apparatus and analysis, *Acta Materialia*, 51 (2003) 863-872.
- [12] C.A. Schuh, M. Kumar, W.E. King, Analysis of grain boundary networks and their evolution during grain boundary engineering, *Acta Materialia*, 51 (2003) 687-700.
- [13] M. Ashokkumar, S. Muthukumar, Microstructure and band gap tailoring of Zn_{0.96-x}Cu_{0.04}Co_xO (0 ≤ x ≤ 0.04) nanoparticles prepared by co-precipitation method, *Journal of Alloys and Compounds*, 587 (2014) 606-612.
- [14] A. Khorsand Zak, W.H. Abd. Majid, M.E. Abrishami, R. Yousefi, X-ray analysis of ZnO nanoparticles by Williamson-Hall and size-strain plot methods, *Solid State Sciences*, 13 (2011) 251-256.

- [15] R. Yogamalar, R. Srinivasan, A. Vinu, K. Ariga, A.C. Bose, X-ray peak broadening analysis in ZnO nanoparticles, *Solid State Communications*, 149 (2009) 1919-1923.
- [16] P.K. Sharma, R.K. Dutta, R.J. Choudhary, A.C. Pandey, Doping, strain, defects and magneto-optical properties of Zn_{1-x}Mn_xO nanocrystals, *CrystEngComm*, 15 (2013) 4438-4447.
- [17] J. Yu, J.C. Yu, W. Ho, M.K.P. Leung, B. Cheng, G. Zhang, X. Zhao, Effects of alcohol content and calcination temperature on the textural properties of bimodally mesoporous titania, *Applied Catalysis A: General*, 255 (2003) 309-320.
- [18] T. Elkar, N. Mzabi, M. Ben hassine, P. Gemeiner, B. Dkhil, S. Guermazi, H. Guermazi, Structural and optical investigation of (V, Al) doped and co-doped ZnO nanopowders: Tailored visible luminescence for white light emitting diodes, *Superlattices and Microstructures*, 122 (2018) 349-361.
- [19] M. Arshad, A. Azam, A.S. Ahmed, S. Mollah, A.H. Naqvi, Effect of Co substitution on the structural and optical properties of ZnO nanoparticles synthesized by sol-gel route, *Journal of Alloys and Compounds*, 509 (2011) 8378-8381.
- [20] M. Rajalakshmi, A.K. Arora, B.S. Bendre, S. Mahamuni, Optical phonon confinement in zinc oxide nanoparticles, 87 (2000) 2445-2448.
- [21] A.B. Djurišić, X.Y. Chen, J.A. Zapien, Y.H. Leung, A.M.C. Ng, Optical Properties of Oxide Nanomaterials, in: C. Kumar (Ed.) *UV-VIS and Photoluminescence Spectroscopy for Nanomaterials Characterization*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2013, pp. 387-430.
- [22] B. Ghosh, M. Sardar, S. Banerjee, Destruction of ferromagnetism in Cu-doped ZnO upon thermal annealing: role of oxygen vacancy, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 46 (2013) 135001.
- [23] B.N. Dole, V.D. Mote, V.R. Huse, Y. Purushotham, M.K. Lande, K.M. Jadhav, S.S. Shah, Structural studies of Mn doped ZnO nanoparticles, *Current Applied Physics*, 11 (2011) 762-766.
- [24] P. Kumar, V. Singh, V. Sharma, G. Rana, H.K. Malik, K. Asokan, Investigation of phase segregation in yttrium doped zinc oxide, *Ceramics International*, 41 (2015) 6734-6739.
- [25] M. Tariq, Y. Li, W. Li, Z. Zhang, Y. Hu, M. Zhu, H. Jin, Y. Li, K. Skotnicova, Ferromagnetic coupling of Fe³⁺-VO-Fe³⁺polarons in Fe-doped ZnO, *Ceramics International*, 44 (2018) 71-75.
- [26] S.M. Hosseini, I.A. Sarsari, P. Kameli, H. Salamati, Effect of Ag doping on structural, optical, and photocatalytic properties of ZnO nanoparticles, *Journal of Alloys and Compounds*, 640 (2015) 408-415.
- [27] J.T. Luo, Y.C. Yang, X.Y. Zhu, G. Chen, F. Zeng, F. Pan, Enhanced electromechanical response of Fe-doped ZnO films by modulating the chemical state and ionic size of the Fe dopant, *Physical Review B*, 82 (2010) 014116.
- [28] X. Tian, Z. Pan, H. Zhang, H. Fan, X. Zeng, C. Xiao, G. Hu, Z. Wei, Growth and characterization of the Al-doped and Al-Sn co-doped ZnO nanostructures, *Ceramics International*, 39 (2013) 6497-6502.
- [29] T.K. Le, T.M.T. Nguyen, H.T.P. Nguyen, T.K.L. Nguyen, T. Lund, H.K.H. Nguyen, T.K.X. Huynh, Enhanced photocatalytic activity of ZnO nanoparticles by surface modification with KF using thermal shock method, *Arabian Journal of Chemistry*, (2017).

- [30] J. Yang, R. Wang, L. Yang, J. Lang, M. Wei, M. Gao, X. Liu, J. Cao, X. Li, N. Yang, Tunable deep-level emission in ZnO nanoparticles via yttrium doping, *Journal of Alloys and Compounds*, 509 (2011) 3606-3612.
- [31] Z. Li, L. Yin, Sandwich-like reduced graphene oxide wrapped MOF-derived ZnCo₂O₄-ZnO-C on nickel foam as anodes for high performance lithium ion batteries, *Journal of Materials Chemistry A*, 3 (2015) 21569-21577.
- [32] S. Kuriakose, B. Satpati, S. Mohapatra, Highly efficient photocatalytic degradation of organic dyes by Cu doped ZnO nanostructures, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17 (2015) 25172-25181.
- [33] C. Abed, C. Bouzidi, H. Elhouichet, B. Gelloz, M. Ferid, Mg doping induced high structural quality of sol-gel ZnO nanocrystals: Application in photocatalysis, *Applied Surface Science*, 349 (2015) 855-863.
- [34] R. Kant, C. Dwivedi, S. Pathak, V. Dutta, Fabrication of ZnO nanostructures using Al doped ZnO (AZO) templates for application in photoelectrochemical water splitting, *Applied Surface Science*, 447 (2018) 200-212.
- [35] Y. Zhang, Y. Yang, J. Zheng, W. Hua, G. Chen, Thermal properties of glass frit and effects on Si solar cells, *Materials Chemistry and Physics*, 114 (2009) 319-322.
- [36] Y. Cherifi, A. Chaouchi, Y. Lorgoilloux, M. Rguiti, A. Kadri, C.J.P. Courtois, A.o. Ceramics, Electrical, dielectric and photocatalytic properties of Fe-doped ZnO nanomaterials synthesized by sol gel method, 10 (2016) 125-135.
- [37] A.S. Hassanien, A.A. Akl, Effect of Se addition on optical and electrical properties of chalcogenide CdSSe thin films, *Superlattices and Microstructures*, 89 (2016) 153-169.
- [38] R. Vettumperumal, S. Kalyanaraman, B. Santoshkumar, R. Thangavel, Estimation of electron-phonon coupling and Urbach energy in group-I elements doped ZnO nanoparticles and thin films by sol-gel method, *Materials Research Bulletin*, 77 (2016) 101-110.
- [39] X. Mei, J. Ouyang, Ultrasonication-assisted ultrafast reduction of graphene oxide by zinc powder at room temperature, *Carbon*, 49 (2011) 5389-5397.
- [40] P. Khanra, M.E. Uddin, N.H. Kim, T. Kuila, S.H. Lee, J.H. Lee, Electrochemical performance of reduced graphene oxide surface-modified with 9-anthracene carboxylic acid, *RSC Advances*, 5 (2015) 6443-6451.
- [41] C. Marinescu, M. Ben Ali, A. Hamdi, Y. Cherifi, A. Barras, Y. Coffinier, S. Somacescu, V. Raditoiu, S. Szunerits, R. Boukherroub, Cobalt phthalocyanine-supported reduced graphene oxide: A highly efficient catalyst for heterogeneous activation of peroxymonosulfate for rhodamine B and pentachlorophenol degradation, *Chemical Engineering Journal*, 336 (2018) 465-475.
- [42] S. Stankovich, D.A. Dikin, R.D. Piner, K.A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S.T. Nguyen, R.S. Ruoff, Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide, *Carbon*, 45 (2007) 1558-1565.
- [43] V. Panwar, A. Al-Nafey, A. Addad, B. Sieber, P. Roussel, R. Boukherroub, S.L. Jain, Magnetic Co₃O₄/reduced graphene oxide nanocomposite as a superior heterogeneous catalyst for one-pot oxidative esterification of aldehydes to methyl esters, *RSC Advances*, 5 (2015) 88567-88573.

- [44] D. Zaharie-Butucel, M. Potara, A.M. Craciun, R. Boukherroub, S. Szunerits, S. Astilean, Revealing the structure and functionality of graphene oxide and reduced graphene oxide/pyrene carboxylic acid interfaces by correlative spectral and imaging analysis, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 19 (2017) 16038-16046.
- [45] A. Al Nafiey, A. Addad, B. Sieber, G. Chastanet, A. Barras, S. Szunerits, R. Boukherroub, Reduced graphene oxide decorated with Co_3O_4 nanoparticles (rGO- Co_3O_4) nanocomposite: A reusable catalyst for highly efficient reduction of 4-nitrophenol, and Cr(VI) and dye removal from aqueous solutions, *Chemical Engineering Journal*, 322 (2017) 375-384.
- [46] J. Jiang, L. Li, Synthesis of sphere-like Co_3O_4 nanocrystals via a simple polyol route, *Materials Letters*, 61 (2007) 4894-4896.
- [47] L. Ma, H. Zhou, X. Shen, Q. Chen, G. Zhu, Z. Ji, Facile synthesis of Co_3O_4 porous nanosheets/reduced graphene oxide composites and their excellent supercapacitor performance, *RSC Advances*, 4 (2014) 53180-53187.
- [48] Z. Wu, L.-P. Sun, M. Yang, L.-H. Huo, H. Zhao, J.-C. Grenier, Facile synthesis and excellent electrochemical performance of reduced graphene oxide- Co_3O_4 yolk-shell nanocages as a catalyst for oxygen evolution reaction, *Journal of Materials Chemistry A*, 4 (2016) 13534-13542.
- [49] L. Pan, H. Zhao, W. Shen, X. Dong, J. Xu, Surfactant-assisted synthesis of a Co_3O_4 /reduced graphene oxide composite as a superior anode material for Li-ion batteries, *Journal of Materials Chemistry A*, 1 (2013) 7159-7166.

Chapitre IV :

***Performances photocatalytiques de nanoparticules de ZnO co
-dopées de Fe et Al, pour la dégradation des
polluants organiques, sous l'action de la lumière visible***

Chapitre IV : Performances photocatalytiques de nanoparticules de ZnO Co-dopées en Fe et Al, pour la dégradation des polluants organiques, sous l'action de la lumière visible

Ce chapitre présente l'évaluation photocatalytique des nanoparticules de ZnO dopées et co-dopées en fer et aluminium. Dans un premier temps, nous avons testé l'efficacité des nanocatalyseurs synthétisés pour la dégradation de RhB et le phénol sous irradiation de lumière visible. Dans un second temps, nous avons étudié le rôle des différents radicaux générés ($\cdot\text{OH}$, $\text{O}_2\cdot$, e^- , h^+) par des inhibiteurs spécifiques. Nous évaluons aussi le mécanisme de dégradation par le suivi des intermédiaires formées par LC-MS.

IV-1. Évaluation de l'activité photocatalytique

IV-1-1. La performance photocatalytique des compositions ZnO pur, dopé et co-dopées en Fe et Al

La performance photocatalytique des compositions ZnO dopés et co-dopés en fer et aluminium a été évaluée en utilisant la Rhodamine B (20 μM) comme polluant modèle. Les réactions de photodégradation ont été réalisées en présence des différents catalyseurs avec une concentration de 1 mg/mL sous irradiation de lumière visible ($\lambda \geq 420$ nm) et les résultats sont rapportés dans la figure IV-1(a). Il apparaît clairement que les différents catalyseurs ont une faible capacité d'adsorption et l'équilibre adsorption-désorption est atteint au bout de 30 minutes d'agitation. Le taux d'élimination du RhB par les nanoparticules de ZnO était de 50,9 %, ceux des compositions $\text{Zn}_{0,99}\text{Al}_{0,01}\text{O}$, $\text{Zn}_{0,99}\text{Fe}_{0,01}\text{O}$, $\text{Zn}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}\text{O}$, $\text{Zn}_{0,94}\text{Fe}_{0,05}\text{Al}_{0,01}\text{O}$ et $\text{Zn}_{0,93}\text{Fe}_{0,05}\text{Al}_{0,03}\text{O}$ sont : 86,5, 88,2, 94,9, 100 et 79,7 %, respectivement, pendant 180 min. Ces résultats peuvent dire que l'introduction du fer et d'aluminium dans les nanoparticules du ZnO jouent un rôle important dans l'amélioration de la performance photocatalytique des nanoparticules.

Chapitre IV : Performances photocatalytiques de nanoparticules de ZnO Co-dopées en Fe et Al, pour la dégradation des polluants organiques, sous l'action de la lumière visible

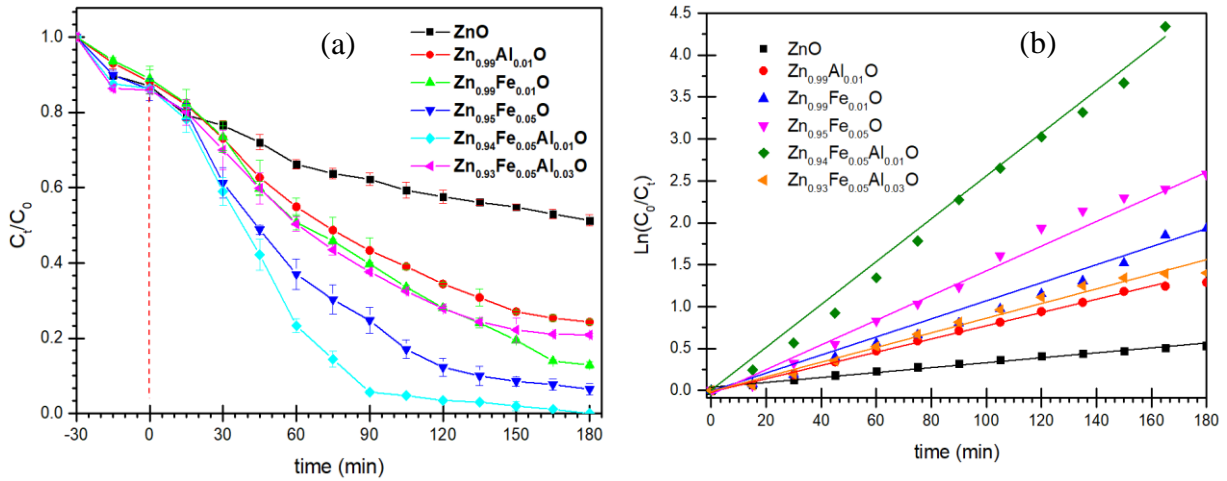


Figure IV- 1. (a) Evolution de la concentration du RhB en fonction du temps d'exposition aux photons $\lambda \geq 420$ nm. (b) Modélisation de la dégradation du phénol une cinétique d'ordre 1.

La dégradation photocatalytique des composés peut être modélisée par une cinétique de premier ordre [1, 2]. Dans cette étude, il a été vérifié si ce modèle pouvait être appliqué à la dégradation photocatalytique du RhB dans nos conditions expérimentales.

Lors du procédé de traitement photocatalytique, les polluants réagissent avec les espèces oxygénées réactives et les trous photogénérés. Les espèces réactives et les trous photogénérés étant considérés comme étant photostationnaires, la vitesse de la réaction de dégradation photocatalytique peut être exprimée en fonction de la concentration en polluant seulement.

$$r = k_{app} C_1^{n1} \quad (IV-1)$$

Dans cette équation, k_{app} est la constante cinétique apparente de la réaction, C la concentration en polluant et n est l'ordre de la réaction. Dans ce cas d'une réaction de premier ordre ($n=1$). L'intégration de l'équation (IV-1) donne l'équation (IV. 2) :

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = k_{app}t \quad (IV-2)$$

Ainsi, pour une cinétique d'ordre 1, $\ln(C_0/C)$ varie linéairement avec la durée de l'irradiation et la pente de la droite est la constante cinétique apparente de la réaction. Les courbes obtenues avec chacun des catalyseurs sont présentées (figure IV-1(b)). Les constantes cinétiques apparentes des réactions (k_{app}) ont été déterminées par régression linéaire. Les résultats des constantes de vitesse et de régressions sont rapportés dans le Tableau IV-1.

Chapitre IV : Performances photocatalytiques de nanoparticules de ZnO Co-dopées en Fe et Al, pour la dégradation des polluants organiques, sous l'action de la lumière visible

Tableau IV- 1. Paramètres cinétiques de la dégradation du RhB

Les composition	Les paramètres cinétique de primaire ordre	
	k_{app} (min ⁻¹)	R ²
ZnO	0,00243	0,981
Zn _{0.99} Al _{0.01} O	0,00843	0,983
Zn _{0.99} Fe _{0.01} O	0,0107	0,986
Zn _{0.95} Fe _{0.05} O	0,0147	0,991
Zn _{0.94} Fe _{0.05} Al _{0.01} O	0,0212	0,992
Zn _{0.93} Fe _{0.05} Al _{0.03} O	0,0096	0,951

Les coefficients de détermination des régressions varient de 0,97 à 0,99 à l'exception pour les régressions obtenues avec le catalyseur Zn_{0,92}Fe_{0,05}Al_{0,03}O. Les cinétiques, pour chaque concentration initiale peuvent donc être modélisées par un modèle cinétique d'ordre 1.

La figure IV-2 montre les spectres d'absorption UV-vis de la solution de colorant RhB à différents degrés de décoloration, la bande d'absorption caractéristique du RhB à 554 nm diminue significativement avec l'augmentation du temps d'irradiation. Les spectres montrent aussi un décalage de longueur d'onde observé lors de la dégradation du RhB. Il est à noter que jusqu'à 50% de décoloration, il n'y a qu'un léger décalage de la longueur d'onde d'absorption (jusqu'à un maximum de 2 nm), alors que dans la deuxième étape de la réaction, la longueur d'onde maximale d'absorption du colorant change significativement à 55 nm. Le décalage de la longueur d'onde maximale d'absorption a été associé au processus de déséthylation. Les quatre groupes éthyle du RhB sont éliminés un par un et il en résulte la formation d'une série d'intermédiaires N-déséthylés (qu'ils seront étudiés dans les sections suivantes). Ce processus de déséthylation s'accompagne d'un clivage de la structure du chromophore conjugué au cours du processus global de dégradation et entre en compétition avec celui-ci [3, 4]. Les spectres présentent un léger décalage de maximum d'absorption de longueur d'onde hypsochromique pendant la phase initiale de dégradation, cela peut s'expliquer par le clivage de la structure chromophore prédomine [3, 4].

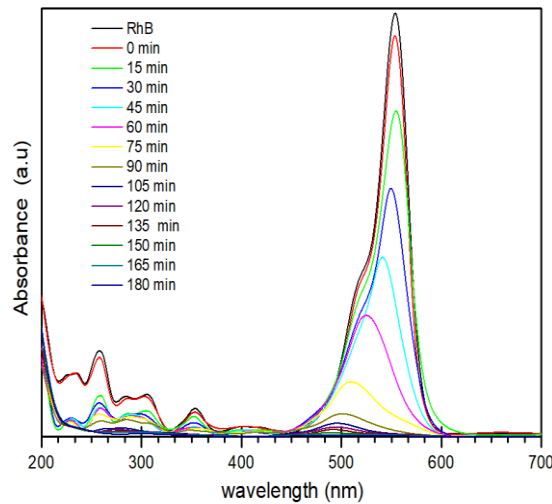


Figure IV- 2. Evolution en fonction du temps d'irradiation du spectre d'absorption UV Visible d'une solution aqueuse du RhB (20 μ M) en présence du $Zn_{0,94}Fe_{0,05}Al_{0,01}O$ (1 g/L), ($\lambda \geq 420$ nm 365 nm).

IV-1-2. La performance photocatalytique de la composition $Zn_{0,94}Fe_{0,05}Al_{0,01}O$ pour la dégradation du Phénol

La composition la plus performante $Zn_{0,94}Fe_{0,05}Al_{0,01}O$ a été testée pour la dégradation du phénol, la figure IV-3 représente la photo-oxydation du phénol à différentes concentrations et en présence de 1 mg/mL de catalyseur et sous irradiation de lumière visible. On peut observer que l'élimination du phénol à 100 % a été obtenue en 105 et 210 min pour les concentrations de 10 et 15 μ M respectivement. Ce résultat de l'efficacité photocatalytique de la composition ZnO co-dopée en fer et aluminium peut être attribué à l'amélioration d'absorption dans le visible pour ce catalyseur du fait du décalage vers le rouge de la bande d'énergie de gap du ZnO [2].

La constante de vitesse calculée à partir du graphique $\ln(C_0/C)$ en fonction du temps, illustrée sur la figure IV-3b. Les courbes de dégradation de phénol des concentrations à 10 et 15 μ M peuvent être bien assimilées par une cinétique de premier ordre avec des valeurs de coefficients de régression ($R^2 > 0,993$). On observe que la constante de vitesse de premier ordre diminue de 0,035 à 0,014 min^{-1} , lorsque la concentration initiale passe de 10 à 15 μ M. L'augmentation de la concentration initiale de phénol n'a pas eu d'effet positif sur la vitesse du processus de dégradation. En fait, cela corrobore avec les observations déjà rapportées [5, 6], cela peut être expliqué sur la base d'une diminution du nombre de sites actifs à la surface du catalyseur, conduit à une diminution de l'efficacité catalytique [7]. On a toutefois observé que le taux de dégradation à 100 % n'a pas été affecté avec l'augmentation de la concentration de phénol.

Chapitre IV : Performances photocatalytiques de nanoparticules de ZnO Co-dopées en Fe et Al, pour la dégradation des polluants organiques, sous l'action de la lumière visible

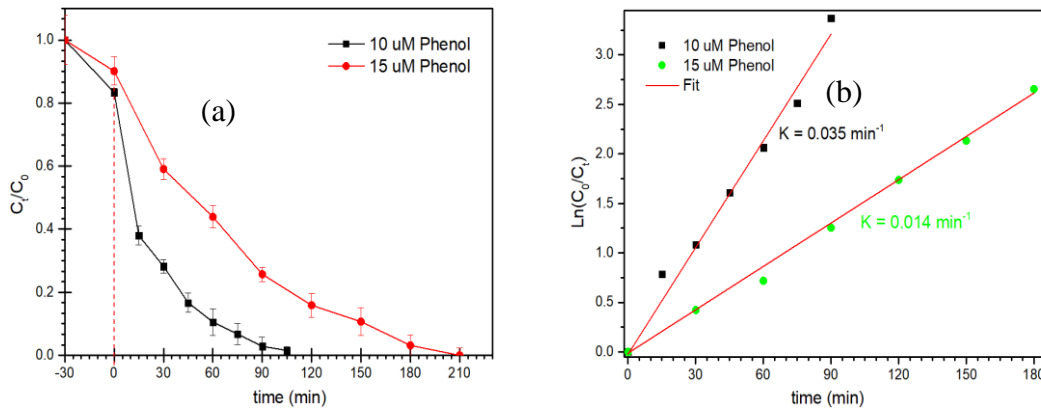


Figure IV- 3. (a) Evolution de la concentration du phénol en fonction du temps d'exposition aux photons $\lambda \geq 420 \text{ nm}$. Condition : [phénol] = 10 et 15 μM , la concentration de catalyseur [$\text{Zn}_{0.94}\text{Fe}_{0.05}\text{Al}_{0.01}\text{O}$] = 1 mg/mL, sous lumière visible avec une puissance de la lampe = 0.35 W. (b) Modélisation de la dégradation du phénol une cinétique d'ordre 1.

Les caractéristiques d'absorbance du phénol au cours du processus de dégradation photocatalytique ont été mesurées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible dans la gamme de longueur d'onde 200-400 nm. La figure IV-4 illustre la variation des spectres UV-vis. Le spectre initial à 0 min montre deux pics d'absorbance à 220 et 269 nm dans la région ultraviolette. Une diminution graduelle de l'intensité du pic caractéristique du phénol avec l'augmentation du temps de réaction qui est due à la réduction de la concentration du phénol. Comme il a été déjà rapporté dans la littérature qui le mécanisme de dégradation photocatalytique du phénol implique la formation des intermédiaires (benzoquinone, hydroquinone, catéchol) aux cours du processus de dégradation [6, 8]. Dans le présent travail, l'intensité de pic majeur d'absorbance à 270 nm de spectre UV-vis du phénol diminue jusqu'à la ligne de base après 210 min d'irradiation par la lumière visible ($\lambda \geq 420$). Le pic large observé entre 240 et 220 nm peut être attribué à la formation des intermédiaires lors de la dégradation de phénol.

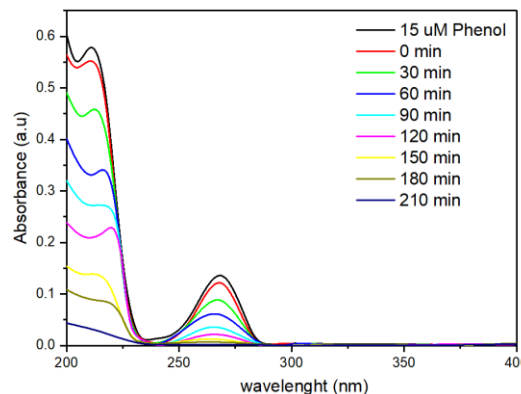


Figure IV- 4. Evolution en fonction du temps d'irradiation du spectre d'absorption UV Visible d'une solution aqueuse de phénol (15 μM) en présence du $\text{Zn}_{0.94}\text{Fe}_{0.05}\text{Al}_{0.01}\text{O}$ (1 g/L),

IV-2. Étude de la recyclabilité du catalyseur

La réutilisabilité du catalyseur est importante pour assurer un bon rendement. Pour une approche respectueuse de l'environnement, la réutilisation est souhaitée car elle permet d'éliminer les polluants et de réduire les coûts d'exploitation.

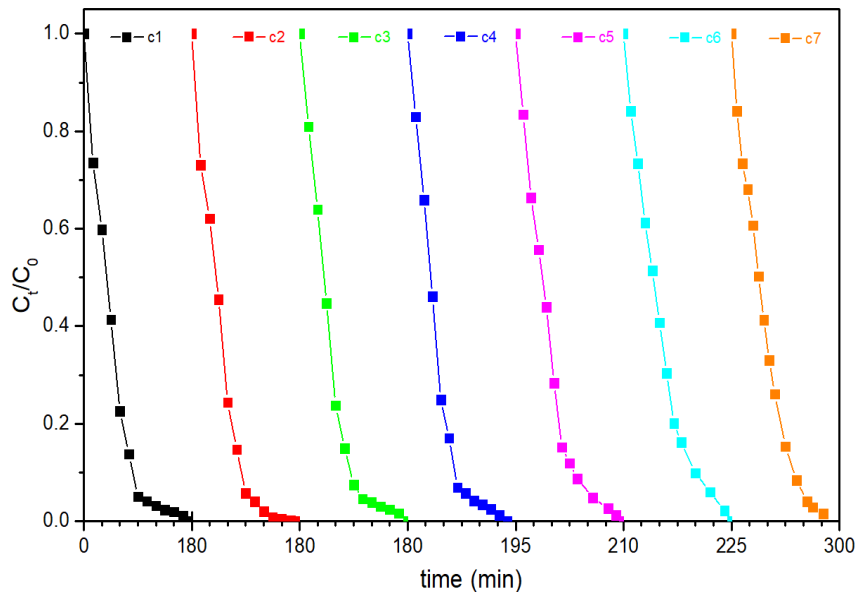


Figure IV- 5. Recyclage répété du $Zn_{0,94}Fe_{0,05}Al_{0,01}O$ avec une exposition aux photons $\lambda \geq 420 \text{ nm}$ pour la dégradation du RhB ; : $[Zn_{0,94}Fe_{0,05}Al_{0,01}O] = 1 \text{ mg/mL}$; $[RhB] = 20 \mu\text{M}$, la puissance de la lampe = 0.35 W .

L'activité et la stabilité de $Zn_{0,94}Fe_{0,05}Al_{0,01}O$ ont été étudiées par des recyclages en série. Après chaque cycle, une solution concentrée fraîche de RhB a été ajoutée pour obtenir la concentration initiale de RhB ($20 \mu\text{M}$) (obtenue sans causer une dilution significative par l'ajout de $2,5 \mu\text{L}$). La figure IV-5 indique que la photo-oxydation du RhB en présence des nanoparticules de $Zn_{0,94}Fe_{0,05}Al_{0,01}O$ à une concentration de 1 mg/mL a lieu sous irradiation de lumière visible. Les résultats ont révélées que 100 % du RhB ont pu être dégradé en 180 min, après le 3e cycle. Nous avons noté une augmentation de temps nécessaire pour atteindre une dégradation complète à 195, 210, 225 et 300 min, respectivement pour le 4e, 5e, 6e et 7e cycle. Le catalyseur $Zn_{0,94}Fe_{0,05}Al_{0,01}O$ a conservé son efficacité pour l'activité photocatalytique pour la dégradation du RhB. Cette efficacité de ZnO co-dopée en fer et aluminium est attribuée à sa stabilité et à sa résistance à la photocorrosion. De plus, la récupération du photocatalyseur à partir des mélanges de photoréactions peut se faire facilement par centrifugation uniquement.

La bonne réutilisabilité et recyclabilité peuvent être avantageuses pour les applications pratiques dans le traitement des eaux usées.

IV-3. L'analyse du taux de minéralisation

L'analyse du carbone organique total (COT) mesure les niveaux de contamination organique et constitue donc un indicateur important de la qualité générale de l'eau. Le COT est un paramètre de surveillance efficace parce qu'il répond à tous les types de carbone organique, dissous ou en suspension dans l'eau, y compris les composés sans chromophore. Pour déterminer les taux de minéralisation du RhB et du phénol obtenus après la réactions de photooxydation, 10 et 15 μM du phénol et 20 μM du RhB respectivement, ont été analysés en présence de 1 mg/mL de catalyseur $\text{Zn}_{0,94}\text{Fe}_{0,05}\text{Al}_{0,01}\text{O}$ sous irradiation de la lumière visible. Les résultats sont illustrés sur la figure IV-6. On observe que 94,7 % du RhB a été complètement minéralisé, alors que pour le phénol des taux de 52,2 et de 47,5 % ont été obtenues avec les concentrations à 10 et 15 μM . Ces résultats indiquent que la plupart du RhB a été minéralisé par le procédé photocatalytique. Par contre, pour le phénol la dégradation passe par la génération des molécules intermédiaires avec les taux élevés d'analyse COT. Cette différence des résultats d'efficacité de dégradation peut être expliquée par le fait que le mécanisme d'excitation de catalyseur basé sur la photosensibilité entre la rhodamine B et le catalyseur $\text{Zn}_{0,94}\text{Fe}_{0,05}\text{Al}_{0,01}\text{O}$ [9]. Il est à noter, que les intermédiaires de la réaction de dégradation du phénol et du RhB seront étudiés dans la section suivante.

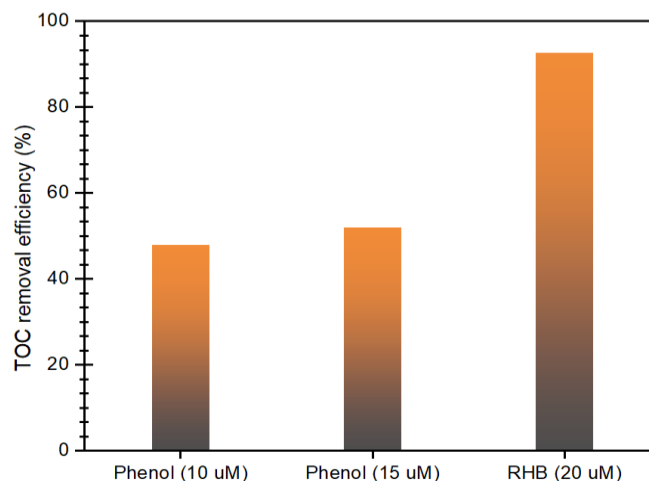


Figure IV- 6. Efficacité du COT pour l'élimination du RhB et Phénol en photocatalyseur $\text{Zn}_{0,94}\text{Fe}_{0,05}\text{Al}_{0,01}\text{O}$. Conditions ; $[\text{Zn}_{0,94}\text{Fe}_{0,05}\text{Al}_{0,01}\text{O}] = 1 \text{ mg/mL}$ et la puissance de la lampe = 0.35 W.

IV-4. Mécanismes de la dégradation du RhB

Pour mettre en évidence le processus de dégradation du RhB, les échantillons irradiés sont analysés par HPLC équipée d'un détecteur UV-vis à 550 et 215 nm. Les chromatogrammes HPLC enregistrés à différents intervalles de temps d'irradiation par la lumière visible de la solution RhB sont présentés à la figure IV-7. Le chromatogramme à $t = 0$ min a révélé un pic intense avec un temps de rétention de 22,42 min attribuable à RhB. L'intensité du pic caractéristique de RhB diminue jusqu'à une disparation complète au bout de 180 minutes de la réaction photodégradation. Les chromatogrammes du RhB enregistrés à différents intervalles du temps de réaction, mettent en évidence la présence des intermédiaires. Ces observations sont cohérentes avec le décalage des maximaux d'absorption des spectres de UV-vis des solutions RhB irradiés par la lumière visible en présence $Zn_{0,94}Fe_{0,05}Al_{0,01}O$, [3, 4].

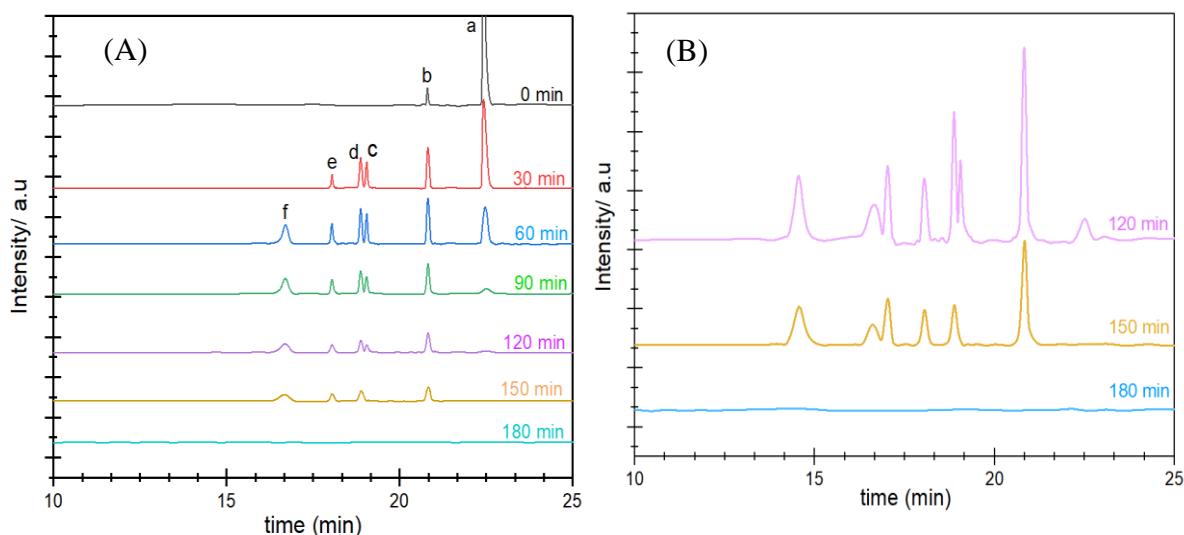


Figure IV- 7. Chromatogrammes HPLC des intermédiaires N-déséthylés enregistrés à différents temps d'irradiation au cours de la dégradation photocatalytique de RhB A) 550 nm, B) 215 nm.

L'analyse en utilisant LC-MS- ESI équipé d'une source ionisation par électronébuliseur ou ESI (de l'anglais Electrospray Ionization) permet de mettre en évidence des intermédiaires N-demethylation généré par la réaction de dégradation de rhodamine B, les chromatogrammes obtenus sont portés sur la figure IV-8. Les composés intermédiaires de dégradations identifiés avec temps de rétention à 20,86, 19,03, 18,85, 18,05, 16,73, 17,2 et 14,52 min peuvent être attribués aux N,N-methyl-N'- ethyl rhodamine (DERhB), diethylrhodamine (bisDERhB1); N,N'-diethylrhodamine (bisDERhB2), Rhodamine (Rh), 3H-xanthen-3-iminium, Phénol, respectivement. Les données relatives des chromatogrammes LC -MS- ESI des produits de transformation sont portés dans l'annexe.

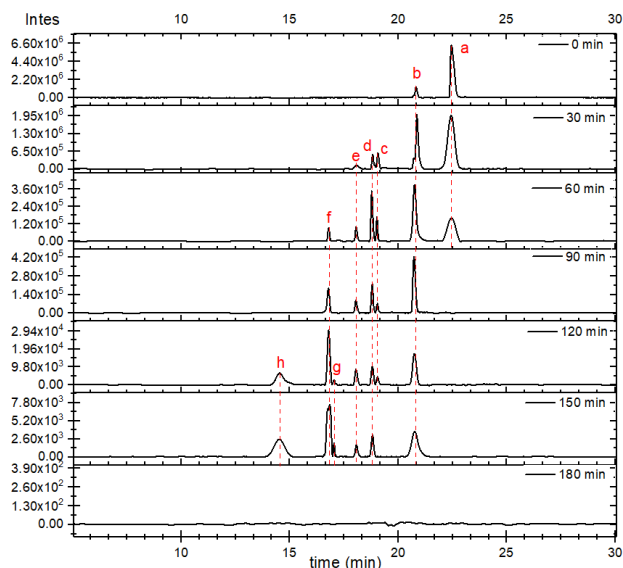


Figure IV- 8 Chromatogrammes LC-ESI (+)-MS à ions total pour le suivi de la dégradation du RhB par photooxydation en milieu aqueux, après des temps de réaction de 0, 30, 60, 90, 120, 150 et 180 min.

En considérant les travaux antérieurs sur le processus de photodégradation du RhB [3, 10, 11] et les résultats d'analyse LC-MS-ESI que nous avons obtenus dans ces présents travaux, le processus de photodégradation peut être interprété comme suit : Sous-irradiation à la lumière visible, deux processus concurrentiels se sont produits simultanément pendant la photoréaction, le N-de-éthylation et la destruction de structure chromophore du colorant. Dans un premier temps, cinq structures d'intermédiaires N-déséthylés ont été détectées, ce qui suggère la présence d'un processus de N-de-éthylation. Les pics (m/z) au 415, 387, 359 et 331 correspondant respectivement aux produits intermédiaires N,N-méthyl-N'- ethyl rhodamine (DERhB), diethylrhodamine (bisDERhB1), N,N'-diethylrhodamine (bisDERhB2), Rhodamine (Rh). Les intermédiaires décarboxylés (DERhB et DEDERhB) et les isomères différents (bisDERhB1 et bisDERhB2) sont séparés avec succès, cela va nous permettre de mieux comprendre le mécanisme de photodégradations du RhB. La première perte d'un groupe éthyle conduit à la formation d'une espèce unique (DERhB), alors que la perte d'un deuxième groupe éthyle conduit à la formation des deux espèces isobares, du fait que le groupe éthényle pourrait être perdu du même côté de groupe amino du N,N-méthyl-N'- ethyl rhodamine ou d'un cote opposé à l'autre groupe amino. Ainsi, on a pu détecter deux pics ayant le même poids moléculaire et des spectres similaires (bisDERhB1 et bisDERhB2) [10-12]. La troisième et la quatrième perte successives du groupe éthyl ont conduit à la formation des (trisDERhB et Rh). D'autre part, les résultats ont permis aussi de mettre en évidence le clivage de la structure de xanthène conjugué du RhB et la dégradation des intermédiaires N-déséthylés en petits

Chapitre IV : Performances photocatalytiques de nanoparticules de ZnO Co-dopées en Fe et Al, pour la dégradation des polluants organiques, sous l'action de la lumière visible

molécules d'acide organiques, conduisant par la suite à la minéralisation complète en CO₂ et H₂O comme la confirmé l'analyse COT.

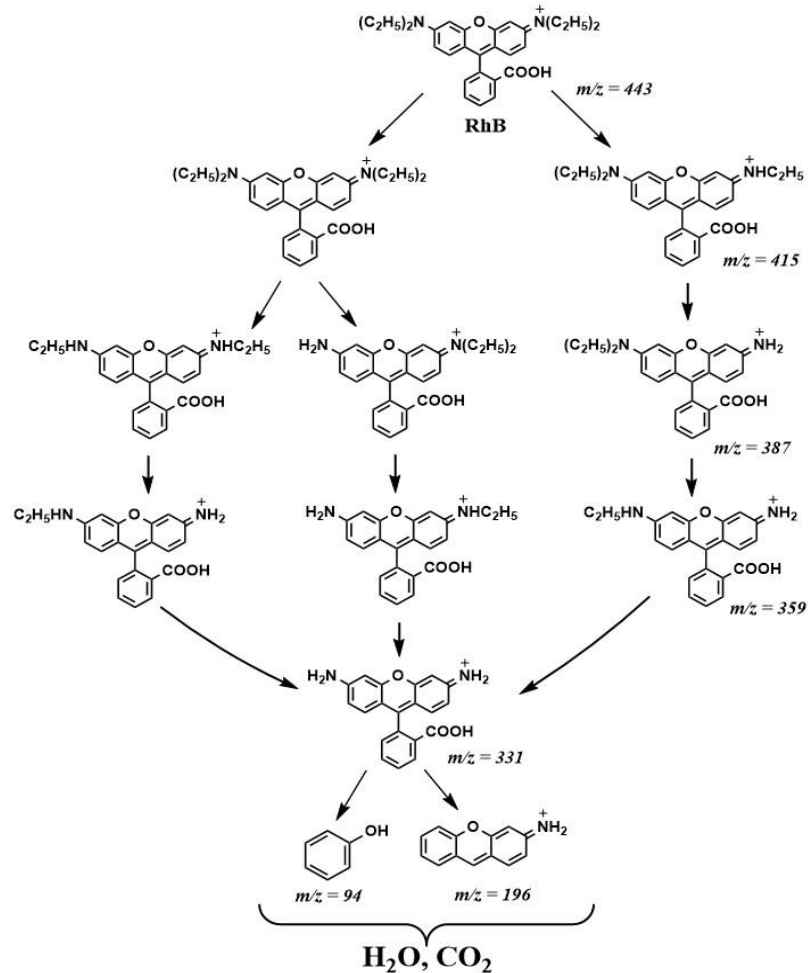


Figure IV- 9. Voies de dégradation proposées pour la RhB par la réaction photocatalytique par le catalyseur Zn_{0,94}Fe_{0,05}Al_{0,01}O.

La variation des composées intermédiaires formés par la photooxydation du RhB à différents intervalles de temps, est mesuré par surface de pic (enregistré à chromatogrammes LC-ESI(+)- MS à ion total), est illustrée dans la figure IV-9. Les évolutions cinétiques confirment l'hypothèse faite sur la voie de réaction, dans un premier temps, on a noté la formation des intermédiaires N-déséthylés, suivie en second temps, par une dégradation en composés d'acide organique qui conduit à une minéralisation complète. Le mécanisme possible de photodégradation du RhB sous irradiation de lumière visible en présence des nanoparticules Zn_{0,94}Fe_{0,05}Al_{0,01}O est représenté sur la figure IV-10.

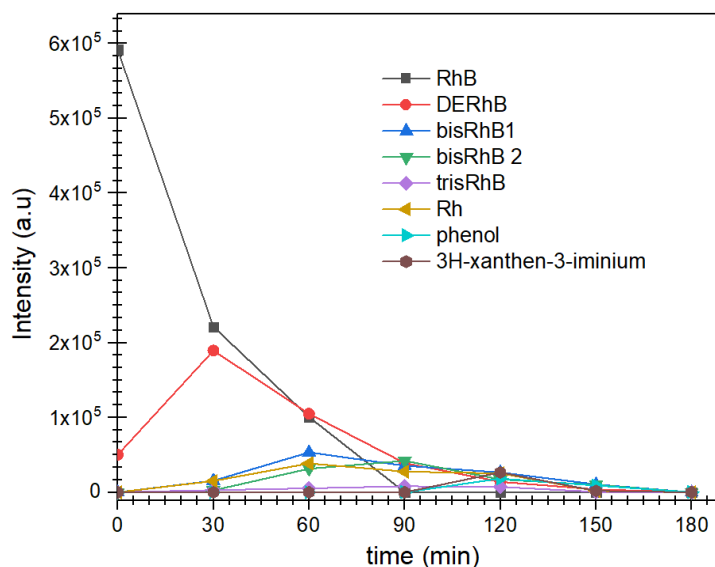


Figure IV- 10. Quantités relatives du RhB et des intermédiaires N-déséthylés en fonction du temps de réaction de la dégradation photocatalytique par le $Zn_{0,94}Fe_{0,05}Al_{0,01}O$ sous la lumière visible.

IV-5. Mécanismes de dégradation du Phénol

La détection des intermédiaires réactifs était important pour expliquer et comprendre le mécanisme de la réaction de photooxydation du phénol. La réaction de photooxydation du phénol (15 μ M) a été réalisée par irradiation de lumière visible en présence de 1 mg/mL des nanoparticules du $Zn_{0,94}Fe_{0,05}Al_{0,01}O$. La figure IV-11 illustre les chromatogrammes HPLC-UV-vis (le détecteur UV-vis à une longueur d'onde de 260 nm) obtenus à partir d'aliquotes prélevées à différents temps de réaction photocatalytique. L'analyse par l'HPLC a révélé que le pic caractéristique du phénol détecté à un temps de rétention de 14,62 disparaît graduellement. Par contre, de nouveaux pics ont été détectés à des temps de rétention de 16,01, 12,68, 10,86 et 7,36 min.

L'identification des composés intermédiaires détectés a été réalisée par la comparaison des temps des rétentions avec des composés standards références, en se basant sur les composés phénoliques rapportés dans la littérature [13-15].

Une analyse par la chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse à ionisation par électrospray en tandem HPLC-ESI (-) -MS a été effectuée dans le but d'identifier les composés intermédiaires et confirmer les résultats obtenus. Les données relatives aux chromatogrammes LC -MS- ESI des produits de transformation sont portés dans l'annexe.

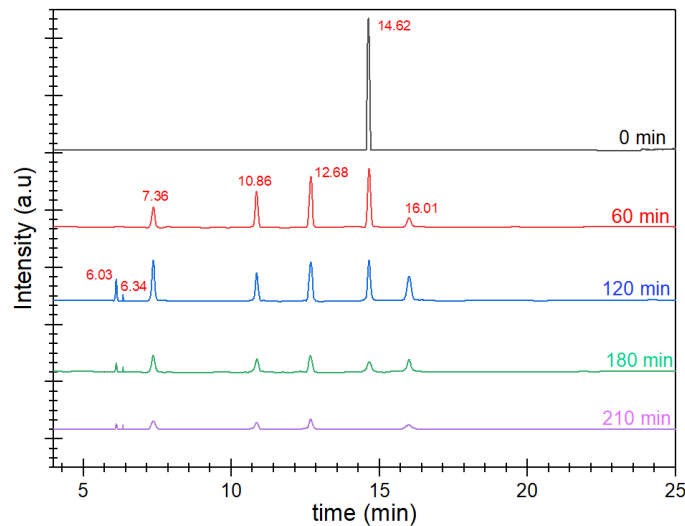


Figure IV- 11. Chromatogrammes HPLC du phénol et des intermédiaires enregistrés à 260 nm après irradiation à de la lumière visible en présence de $Zn_{0,94}Fe_{0,05}Al_{0,01}O$, la concentration initiale du phénol est de $15 \mu M$, avec une puissance de la lampe = 0.35 W.

Les intermédiaires ont été identifiés sur la base des ions moléculaires spécifiques détectés et des pics de fragments de masse, ainsi qu'avec la comparaison des temps des rétentions et des données de la bibliographique [14, 16, 17]. La figure IV-12 de spectre chromatogrammes LC-ESI(-)-MS à ion total a révélé des pics relatifs à (m/z) 109, 217, 110, 108, 117 et 60 correspondants au temps de rétention à 16,03, 12,68, 7,36, 10,86, 6,03 et 6,34 min, respectivement. Les ions produits sont identifiés comme les molécules déprotonées des intermédiaires de la dégradation du phénol. Les produits formés peuvent être attribués aux catéchol, 3,3',4,4'-Biphényltetrol, hydroquinone, benzoquinone, acide maléique et l'acide acétique.

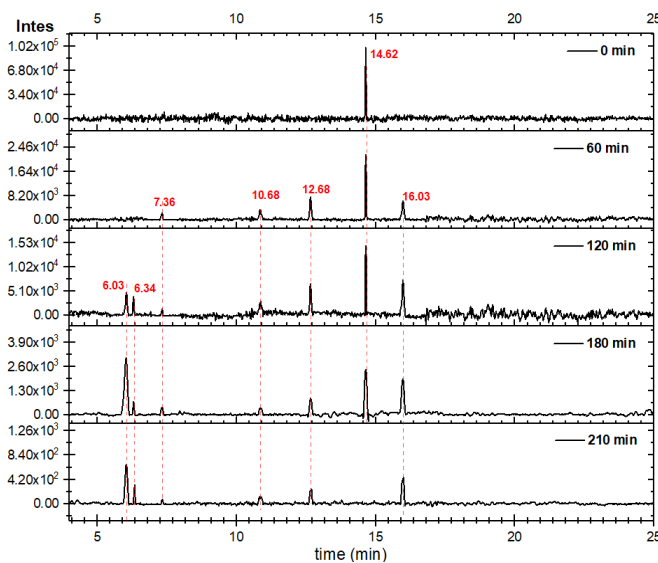


Figure IV- 12. Chromatogrammes LC-ESI (-)-MS à ions total pour le suivi de la dégradation du Phénol par photooxydation en milieu aqueux, après des temps de réaction de 0, 60, 120, 180 et 210

Chapitre IV : Performances photocatalytiques de nanoparticules de ZnO Co-dopées en Fe et Al, pour la dégradation des polluants organiques, sous l'action de la lumière visible

La figure IV-13 représente la variation des intensités des composés intermédiaires formés par la photooxydation du phénol, mesurées par surface des pics des chromatogrammes LC-ESI(-)-MS à ion total.

Dans ce travail, les produits intermédiaires catéchol (m/z 109) et le composé 3,3',4,4'-Biphenyltetrol (m/z 217) sont détectés à la première étape de la réaction de la photooxydation. Cela peut être dû à une polarité supérieure aux autres intermédiaires, ce qui nous permet de supposer que le catéchol est formé par le processus photocatalytique plutôt que l'hydroquinone. Le catéchol était l'intermédiaire formé par une oxydation/réduction directe du phénol par $\cdot\text{OH}/\text{O}_2^-$, alors que la formation de 3,3',4,4'-Biphenyltetrol est produite par l'association de deux molécules de catéchol à la surface de catalyseur $\text{Zn}_{0,94}\text{Fe}_{0,05}\text{Al}_{0,01}\text{O}$ sous l'action des trous h^+ formés par l'irradiation de la lumière visible. Des résultats similaires ont été signalés dans des études antérieures [14, 16]. Par la suite, la liaison des deux cycles benzéniques a été rompue par la réaction de clivage sous l'action $\cdot\text{OH}/\text{O}_2^-$, conduisant à la formation d'acide maléique. Il est à noter aussi que l'acide maléique peut être formé par les intermédiaires hydroquinone et benzoquinone produite par l'ouverture du cycle benzénique. Le benzoquinone et l'hydroquinone formées par l'oxydo-réduction de catéchol ont été déjà mentionnés dans la littérature [13, 17]. La décarboxylation de l'acide maléique entraîne la formation de dioxyde de carbone et de molécules d'eau.

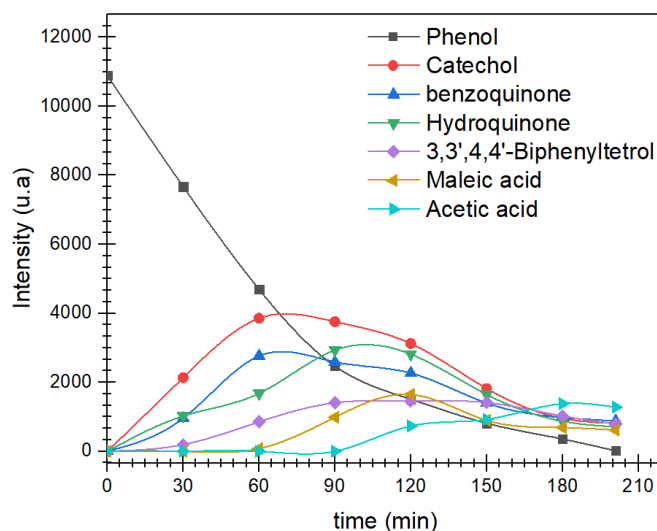


Figure IV- 13. Quantités relatives de phénol et des intermédiaires phénolique en fonction du temps de réaction de la dégradation photocatalytique par le $\text{Zn}_{0,94}\text{Fe}_{0,05}\text{Al}_{0,01}\text{O}$, sous la lumière visible.

Chapitre IV : Performances photocatalytiques de nanoparticules de ZnO Co-dopées en Fe et Al, pour la dégradation des polluants organiques, sous l'action de la lumière visible

En se basant sur les intermédiaires obtenus, un mécanisme possible de photodégradation du phénol est proposé à la figure VI-14. Ces résultats montrent que la photooxydation du phénol n'est pas complète et cela est en accord avec l'analyse TOC qu'a révélé que 52 % a été minéralisé. D'autre part, cette analyse a permis d'identifier les molécules résiduelles qui sont d'une toxicité moins importante que le phénol [14, 16].

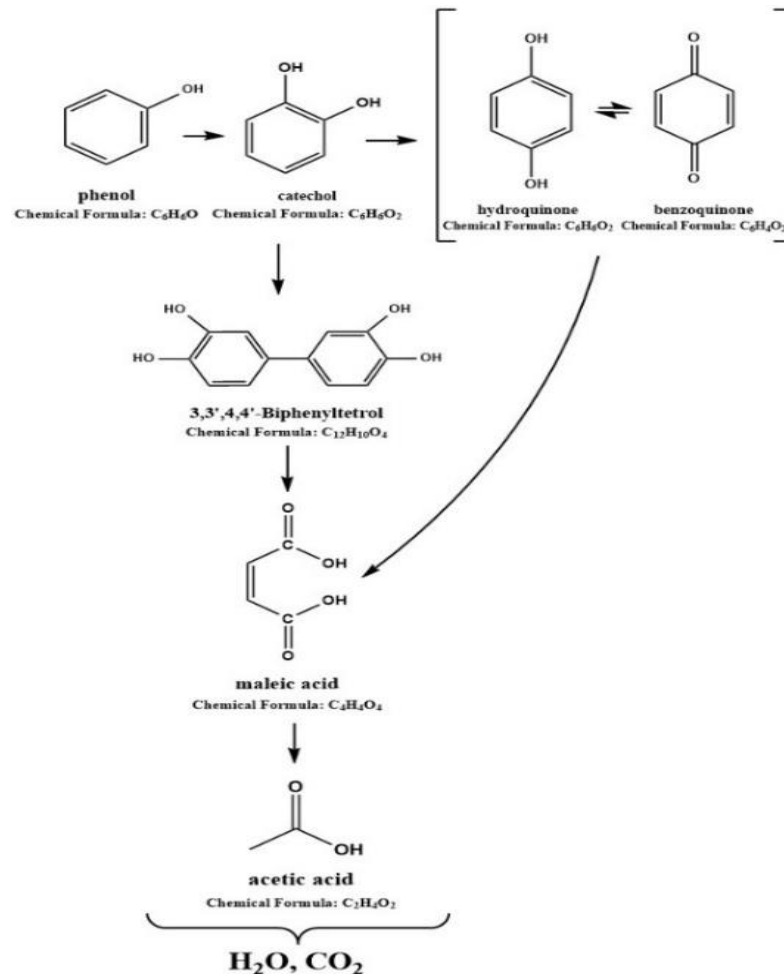


Figure IV- 14. Voies de dégradation proposées pour la Phénol par la réaction photocatalytique par le catalyseur $Zn_{0,94}Fe_{0,05}Al_{0,01}O$.

IV-6. L'étude du mécanisme photocatalytique

IV-6-1. Rôle des espèces réactives

L'étude du rôle des espèces réactives impliquées dans la dégradation des molécules des polluants organiques a été réalisée, une série des réactions en présence et en absences des

inhibiteurs (scavenger) a été aussi effectuée. Les espèces intermédiaires oxydantes possibles telles que h^+ , $\cdot OH$ et $O_2^{\cdot -}$, issues de la photoréaction et leur rôle dans le processus de dégradation du RhB, ont été évaluées en utilisant des piègeurs appropriés (quench) [18, 19]. Dans cette étude, on a utilisé quatre inhibiteurs des radicaux (scavenger), qui sont ; le dichromate de potassium ($K_2Cr_2O_7$) (1 mmol/L), l'oxalate d'ammonium ($(NH_4)_2C_2O_4$) (10 mmol/L), la benzoquinone (1 mmol/L) et le t-butanol (tBuOH) (0.1 mol/L). Ces inhibiteurs ont été ajoutés à une solution du (de $20\mu M$) avant l'ajout de catalyseur $Zn_{0,94}Fe_{0,05}Al_{0,01}O$. L'effet des inhibiteurs sur la cinétique de dégradation est illustré dans la figure VI-15. On a observé que l'ajout d'oxalate d'ammonium ($(NH_4)_2C_2O_4$) (inhibiteur de trous h^+) et tBuOH (inhibiteur $\cdot OH$) ont inhibés significativement la dégradation photocatalytique du RhB, cela suggère que les radicaux $\cdot OH$ et les trous h^+ étaient les oxydants prédominants responsables de la dégradation. Alors que, l'ajout de benzoquinone (inhibiteur (quencher) $O_2^{\cdot -}$) et $K_2Cr_2O_7$ (inhibiteur (quencher) d'électron) produit une inhibition moins importante sur la cinétique de la dégradation, cela peut être due à une implication moins significative d'électron et $O_2^{\cdot -}$ lors de la réaction de photodégradation.

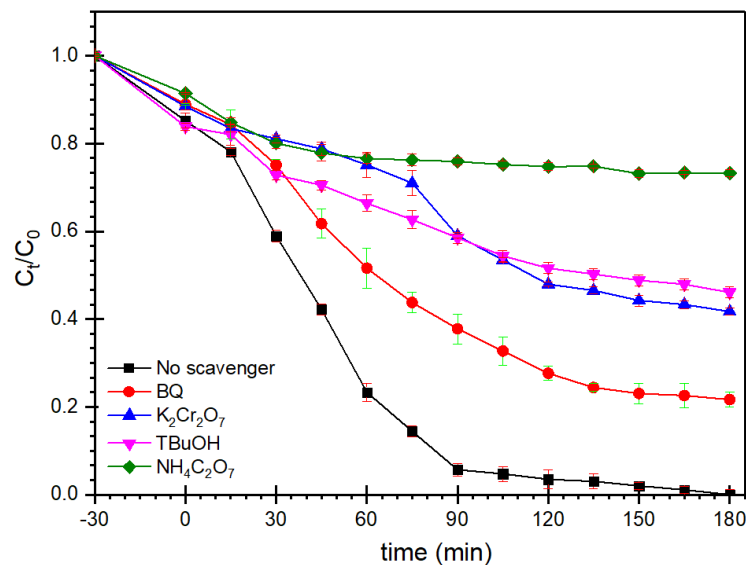


Figure IV- 15. Effets de différents inhibiteurs sur la dégradation du RhB en présence de catalyseur $Zn_{0,94}Fe_{0,05}Al_{0,01}O$, préparés par la méthode sol gel sous irradiation de lumière visible.

La formation des radicaux $\cdot OH$ par le processus photocatalytique de $Zn_{0,94}Fe_{0,05}Al_{0,01}O$ a été mis en évidence, en utilisant la technique de fluorescence, qui repose sur la réaction AT qui réagit avec $\cdot OH$ conduisant à la formation de complexes AT-OH qui émit une fluorescence à environ 426 lors de l'excitation à 312 nm [20]. Les résultats sont illustrés sur la figure IV-16. Il est clair que la teneur en radicaux $\cdot OH$ générés sur le catalyseur $Zn_{0,94}Fe_{0,05}Al_{0,01}O$ est supérieure à celle des autres échantillons. De plus, tous les composés de ZnO dopés et co-dopés

ont présenté une intensité PL plus élevée que les nanoparticules de ZnO pur, cela suggère que la séparation des charges était plus efficace à la surface des compositions dopées et co-dopé de ZnO que la composition pure.

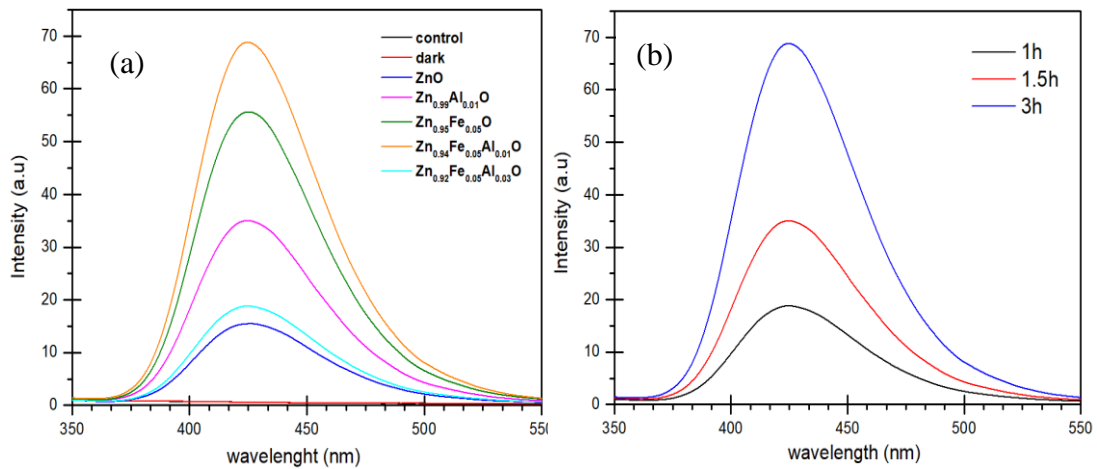


Figure IV- 16. (a) Spectre PL de la solution TA en présence de différents échantillons lors de l'irradiation à la lumière visible pendant 3h. (b) Spectre PL de la solution TA en présence de $Zn_{0,94}Fe_{0,05}Al_{0,01}O$ en fonction du temps d'irradiation sous lumière visible.

IV-6-2. Le mécanisme photocatalytique

La combinaison des résultats de nos expériences avec ceux de la littérature [10, 13, 21], nous permettront de proposer un mécanisme photocatalytique de la composition $Zn_{0,94}Fe_{0,05}Al_{0,01}O$ sous irradiation de la lumière visible (Figure IV-17). Il est bien connu que la recombinaison électron/trou limite l'efficacité photocatalytique et doit donc être inhibée [21]. Il est nécessaire de considérer le rôle du le dopant dans le réseau cristallin de l'oxyde de zinc pour mettre en évidence l'amélioration de la performance catalytique de la composition $Zn_{0,94}Fe_{0,05}Al_{0,01}O$. Les positions des bandes de valence et des conduction estimées sont rapportées dans le chapitre III section III-1-7-2. Dans le $Zn_{0,94}Fe_{0,05}Al_{0,01}O$, le bord de la bande de valence (BV) est localisé à environ 2,39 eV et le bord de la bande de conduction (BC) est à environ 0,4 eV par rapport NHE. Sous l'excitation de la lumière, un e^- peut sauter de la BV au BC, en laissant h^+ dans la BV. Le potentiel photogénéré de la bande de conduction, transforme O_2 en radical $O_2^{\bullet-}$, du fait que le potentiel du bord CB du $Zn_{0,94}Fe_{0,05}Al_{0,01}O$ est plus négatif que celui de potentiel redox standard $E^{\circ}(O_2/O_2^{\bullet-})$ (-0.3 eV vs. ENH) [22]. Pour que le Fe^{3+} puisse subir des réactions d'oxydoréduction, on introduit deux niveaux discrets d'énergies dans la bande interdite d'oxyde. La bande de conduction de l'oxyde à une énergie qui peut réagir avec les électrons du potentiel redox de la paire Fe^{3+}/Fe^{2+} et l'ion Fe^{3+} peut donc se comporter comme un piège pour les électrons photogénérés et être réduit à Fe^{2+} . L'ion Fe^{2+} peut alors facilement

Chapitre IV : Performances photocatalytiques de nanoparticules de ZnO Co-dopées en Fe et Al, pour la dégradation des polluants organiques, sous l'action de la lumière visible

transférer un électron à l'oxygène adsorbé à la surface du semi-conducteur, favorisant ainsi la formation du radical anion superoxyde [23]. On peut aussi décrire ce phénomène par les réactions (IV-3) et (IV-2) :



Simultanément, le h^+ s'est déplacé dans la direction opposée à celle du e^- , ce h^+ peut oxyder les groupes HO^- en radicaux $\bullet\text{OH}$ actifs en raison de la position BV du $\text{Zn}_{0,94}\text{Fe}_{0,05}\text{Al}_{0,01}\text{O}$ (2,6 eV vs. NHE) qui est plus négative que le potentiel redox standard $E^0(\text{OH}/\bullet\text{OH})$ (1,9 eV vs. NHE) [24] comme indiqué par la réaction suivante :



L'ion Fe^{3+} peut aussi agir comme centre de capture dans la bande de valence. Le Fe^{2+} résultant se combine avec les groupes hydroxyles de surface pour produire les radicaux $\bullet\text{OH}$ [11].

Une autre contribution à l'amélioration de l'activité photocatalytique peut également être évoquée, les ions aluminium Al^{3+} qui s'incorporent dans la matrice ZnO par substitution créent une charge positive supplémentaire qui reste disponible pour les réactions photochimiques. Cependant, une compensation de charge peut se produire, faisant intervenir les électrons des atomes d'oxygène qui recombinent avec ces charges positives, pour créer une charge négative [21].

Dans les systèmes photocatalytiques, la présence de l'aluminium dans la matrice du ZnO augmente l'activité photocatalytique en accélérant le transfert des électrons aux molécules d'oxygène dissoutes. Ainsi, le radical anion superoxyde peut être obtenu par réduction de l'oxygène par transfert des électrons piégés du métal Al à l'oxygène. Par conséquent, la recombinaison des supports photogénérés est efficacement inhibée, ce qui a entraîné une augmentation de l'efficacité de la photooxydation[21].

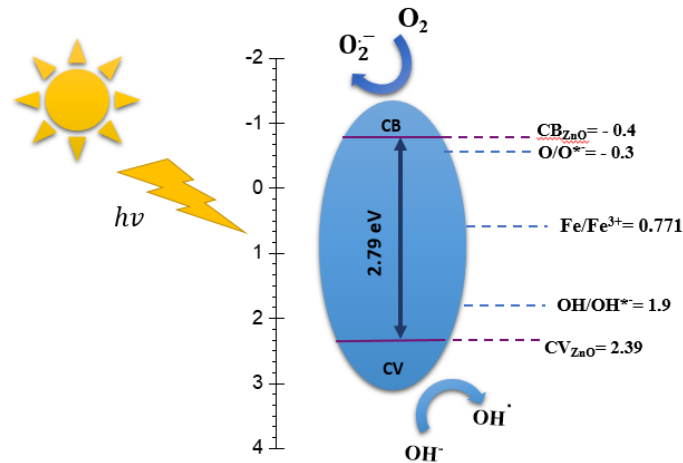


Figure IV- 17. Illustration schématique du mécanisme proposé pour la dégradation photocatalytique.

IV-7. Impacts des constituants de l'eau naturelle

La photodégradation du RhB est également étudiée dans différentes matrices d'eau, la réaction de la dégradation du RhB (20 μM) est réalisée en présence de catalyseur $\text{Zn}_{0,94}\text{Fe}_{0,05}\text{Al}_{0,01}\text{O}$ (1 mg/mL) et sous irradiation de lumière visible. Les différents contaminants ont été ajoutés à la solution de dégradation dans des concentrations similaires aux constituants des eaux usées. Dans cette section, l'effet de trois anions inorganiques sont étudiés (Cl^- , SO_4^{2-} et HCO_3^-), identifiés comme anions majeurs dans les eaux souterraines et fluviales, ont été étudiés lors de l'oxydation photocatalytique par P. Villegas-Guzman et ses coll. [25]. Les composés organiques dissous présents dans les eaux usées prouvent aussi influencée négativement l'efficacité catalytique. Pour cela l'acide humique a été utilisé pour simuler l'effet des composés organiques naturelles présent dans les eaux usées [26-28]. Les sels inorganiques NaCl , Na_2CO_3 , et Na_2SO_4 ont été utilisés comme source des anions.

Les résultats de l'effet des différents contaminants sont illustrés dans la figure IV-18. L'efficacité de la photodégradation a été affectée par la présence de l'acide humique de manière significative, le taux de dégradation diminue à 84 %. Cela peut être dû à la compétition entre le AH et RhB pour la consommation des radicaux libres générés et à la possibilité d'adsorption de AH à la surface du catalyseur [26-28]. Il a été aussi observé que la présence de l'acide humique augmente l'opacité de la solution, réduisant de ce fait la capacité de catalyseur à absorber de la lumière visible.

Le rôle des bicarbonates en tant que piègeurs (quencher) de h^+ et du radicaux hydroxyles conduisant à la formation de radicaux carbonates a été étudié par Y. Kanigaridou et D.E. Santiago

Chapitre IV : Performances photocatalytiques de nanoparticules de ZnO Co-dopées en Fe et Al, pour la dégradation des polluants organiques, sous l'action de la lumière visible

[29, 30]. La réaction suit une cinétique d'ordre 2 ($k_{HO^{\bullet}/HCO_3^-} = 8,5 \cdot 10^6 M^{-1} s^{-1}$), selon les équations (IV-6) et (IV-7).



La figure IV-18 montre que ces ions ont un effet négatif sur la cinétique de dégradation de RhB, avec un taux de 88 %. Par contre, d'autres études [29, 30] ont rapporté que les ions bicarbonates à des faibles concentrations peuvent participer, à la réaction d'oxydation de RhB.

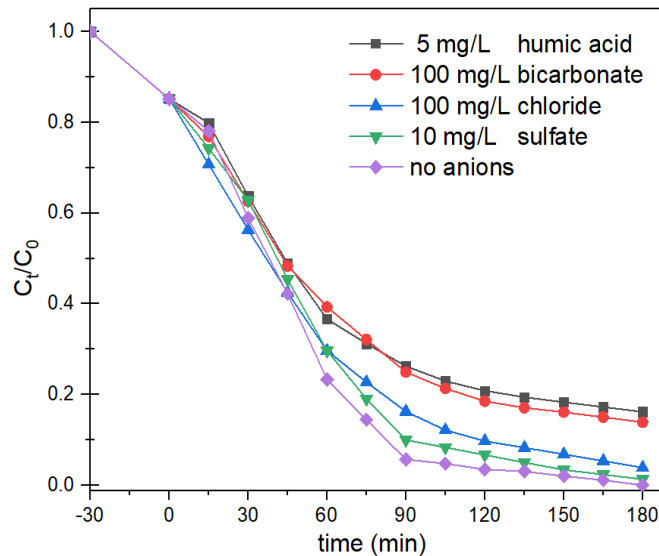


Figure IV- 18. Effet de différentes espèces de la matrice aqueuse sur la dégradation du RhB

Bien que, les radicaux bicarbonates ($E^0 = 1,78 V$) ont un pouvoir oxydant moins important que les radicaux hydroxyde ($E^0 = 2,3V$), les ions sont des oxydants mono-électron qui réagissent à la fois par transfert d'électrons et par mécanismes d'extraction d'hydrogène [25]. Les ions chlorures ont aussi un effet négatif sur la performance photocatalytique de notre système, le rendement de dégradation est abaissé à 95 %, Cette dégradation est attribuée aux $Cl^{\bullet-}$, qui réagissent facilement avec les trous h^+ et le radical hydroxyle $\bullet OH$ comme le montrent les équations suivantes ;



Il est à noter que l'effet d'inhibition des ions chlorures est moins importants que celui d'autre anions utilisé dans cette étude, cela peut être due au pouvoir d'oxydation des ($E^0 Cl^{\bullet-}/Cl^- = 2,41 V$; $E^0 Cl_2^{\bullet-}/2Cl^- = 2,09 V$) qui participe à la réaction d'oxydation de RhB [25]. Alors que les ions sulfates n'ont montré aucun effet sur l'efficacité catalytique de système.

IV-8 Conclusion

Les efficacités des catalyseurs ont été déterminées selon le domaine d'irradiation contrôlée. Une étape d'optimisation a été réalisée en déterminant la concentration des catalyseurs capables d'absorber la totalité du rayonnement incident et la quantité de photons efficaces.

Les résultats de suivi de l'évaluation de la dégradation par UV-vis ont montré une disparition complétée des pics caractéristiques de ces polluants. Les résultats des taux de minéralisation ont montré des valeurs de 94,7 % pour RhB et 54 % pour le phénol.

L'identification des sous-produits de dégradation par LC-ESI-MS et le suivi de leurs cinétiques d'apparition et de disparition nous a permis de proposer un mécanisme de dégradation photocatalytique. L'étude réalisée sur le mécanisme de génération des espèces radicalaires responsables de la dégradation, montre la prédominance des radicaux $\cdot\text{OH}$ et les trous h^+ responsables de la dégradation.

Toutefois, les espèces présentes dans les eaux naturelles tels que les ions inorganiques et les substances humiques peuvent affecter l'efficacité de ces systèmes en piégeant les radicaux $\cdot\text{OH}$ et $\text{O}_2^{\cdot-}$, en s'adsorbant sur la surface de ZnO pur et dopé et co-dopé en fer et aluminium. Les résultats montrent que l'addition de substances humiques dans le système photocatalytique a un effet significatif sur la réaction de dégradation de rhodamine B ainsi que les ions bicarbonate, alors que les ions chlorures et sulfure n'ont pas un impact significatif sur la réaction de dégradation.

Références bibliographiques

- [1] J. Qin, X. Zhang, Y. Xue, N. Kittiwattanothai, P. Kongsittikul, N. Rodthongkum, S. Limpanart, M. Ma, R. Liu, A facile synthesis of nanorods of ZnO/graphene oxide composites with enhanced photocatalytic activity, *Applied Surface Science*, 321 (2014) 226-232.
- [2] M.M. Ba-Abbad, A.A.H. Kadhum, A.B. Mohamad, M.S. Takriff, K. Sopian, Visible light photocatalytic activity of Fe³⁺-doped ZnO nanoparticle prepared via sol-gel technique, *Chemosphere*, 91 (2013) 1604-1611.
- [3] A. Barras, S. Cordier, R. Boukherroub, Fast photocatalytic degradation of rhodamine B over [Mo₆Br₈(N₃)₆]²⁻ cluster units under sun light irradiation, *Applied Catalysis B: Environmental*, 123-124 (2012) 1-8.
- [4] Y. Cui, S.M. Goldup, S. Dunn, Photodegradation of Rhodamine B over Ag modified ferroelectric BaTiO₃ under simulated solar light: pathways and mechanism, *RSC Advances*, 5 (2015) 30372-30379.
- [5] J. Jiang, P. Zhao, L. Shi, X. Yue, Q. Qiu, T. Xie, D. Wang, Y. Lin, Z. Mu, Insights into the interface effect in Pt@BiOI/ZnO ternary hybrid composite for efficient photodegradation of phenol and photogenerated charge transfer properties, *Journal of Colloid and Interface Science*, 518 (2018) 102-110.
- [6] Y. Wang, H. Sun, H.M. Ang, M.O. Tadó, S. Wang, 3D-hierarchically structured MnO₂ for catalytic oxidation of phenol solutions by activation of peroxymonosulfate: Structure dependence and mechanism, *Applied Catalysis B: Environmental*, 164 (2015) 159-167.
- [7] J.-C. Sin, S.-M. Lam, K.-T. Lee, A.R. Mohamed, Preparation of cerium-doped ZnO hierarchical micro/nanospheres with enhanced photocatalytic performance for phenol degradation under visible light, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 409 (2015) 1-10.
- [8] X.-y. Li, Y.-h. Cui, Y.-j. Feng, Z.-m. Xie, J.-D. Gu, Reaction pathways and mechanisms of the electrochemical degradation of phenol on different electrodes, *Water Research*, 39 (2005) 1972-1981.
- [9] Y. Liu, G. Zhu, J. Gao, M. Hojamberdiev, R. Zhu, X. Wei, Q. Guo, P. Liu, Enhanced photocatalytic activity of Bi₄Ti₃O₁₂ nanosheets by Fe³⁺-doping and the addition of Au nanoparticles: Photodegradation of Phenol and bisphenol A, *Applied Catalysis B: Environmental*, 200 (2017) 72-82.
- [10] X. Xu, X. Shen, G. Zhu, L. Jing, X. Liu, K. Chen, Magnetically recoverable Bi₂WO₆-Fe₃O₄ composite photocatalysts: Fabrication and photocatalytic activity, *Chemical Engineering Journal*, 200-202 (2012) 521-531.
- [11] F. Sabatini, R. Giugliano, I. Degano, Photo-oxidation processes of Rhodamine B: A chromatographic and mass spectrometric approach, *Microchemical Journal*, 140 (2018) 114-122.
- [12] W.-K. Jo, R.J. Tayade, Recent developments in photocatalytic dye degradation upon irradiation with energy-efficient light emitting diodes, *Chinese Journal of Catalysis*, 35 (2014) 1781-1792.
- [13] S.-M. Lam, J.-C. Sin, I. Satoshi, A.Z. Abdullah, A.R. Mohamed, Enhanced sunlight photocatalytic performance over Nb₂O₅/ZnO nanorod composites and the mechanism study, *Applied Catalysis A: General*, 471 (2014) 126-135.
- [14] S.B. Hammouda, F. Zhao, Z. Safaei, V. Srivastava, D. Lakshmi Ramasamy, S. Iftekhhar, S. Kalliola, M. Sillanpää, Degradation and mineralization of phenol in aqueous medium by heterogeneous monopersulfate activation on nanostructured cobalt based-perovskite catalysts ACoO₃ (A=La, Ba, Sr and Ce): Characterization, kinetics and mechanism study, *Applied Catalysis B: Environmental*, 215 (2017) 60-73.
- [15] Y. Liu, Y. Zhu, J. Xu, X. Bai, R. Zong, Y. Zhu, Degradation and mineralization mechanism of phenol by BiPO₄ photocatalysis assisted with H₂O₂, *Applied Catalysis B: Environmental*, 142-143 (2013) 561-567.

- [16] Y. Yang, H. Liang, N. Zhu, Y. Zhao, C. Guo, L. Liu, New type of $[\text{Bi}_6\text{O}_6(\text{OH})_3](\text{NO}_3)_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ sheets photocatalyst with high photocatalytic activity on degradation of phenol, *Chemosphere*, 93 (2013) 701-707.
- [17] L.G. Devi, K.E. Rajashekhar, A kinetic model based on non-linear regression analysis is proposed for the degradation of phenol under UV/solar light using nitrogen doped TiO_2 , *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 334 (2011) 65-76.
- [18] J. He, Q.Z. Cai, D. Zhu, Q. Luo, D.Q. Zhang, X.W. Li, X. Zhao, W. Sun, In-situ preparation of WO_3/TiO_2 composite film with increased photo quantum efficiency on titanium substrate, *Current Applied Physics*, 11 (2011) 98-100.
- [19] M. Sundararajan, L. John Kennedy, P. Nithya, J. Judith Vijaya, M. Bououdina, Visible light driven photocatalytic degradation of rhodamine B using Mg doped cobalt ferrite spinel nanoparticles synthesized by microwave combustion method, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 108 (2017) 61-75.
- [20] T. Hirakawa, Y. Nosaka, Properties of $\text{O}_2^{\bullet-}$ and OH^{\bullet} Formed in TiO_2 Aqueous Suspensions by Photocatalytic Reaction and the Influence of H_2O_2 and Some Ions, *Langmuir*, 18 (2002) 3247-3254.
- [21] C. Adán, A. Bahamonde, M. Fernández-García, A. Martínez-Arias, Structure and activity of nanosized iron-doped anatase TiO_2 catalysts for phenol photocatalytic degradation, *Applied Catalysis B: Environmental*, 72 (2007) 11-17.
- [22] S.-M. Lam, J.-C. Sin, A.Z. Abdullah, A.R. Mohamed, Degradation of wastewaters containing organic dyes photocatalysed by zinc oxide: a review, *Desalination and Water Treatment*, 41 (2012) 131-169.
- [23] M.C. Paganini, A. Giorgini, N.P.F. Gonçalves, C. Gionco, A. Bianco Prevot, P. Calza, New insight into zinc oxide doped with iron and its exploitation to pollutants abatement, *Catalysis Today*, (2018).
- [24] J.-C. Sin, S.-M. Lam, A.R. Mohamed, K.-T.J.I.J.o.P. Lee, Degrading Endocrine Disrupting Chemicals from Wastewater by TiO_2 , 2012 (2012).
- [25] P. Villegas-Guzman, J. Silva-Agredo, D. González-Gómez, A.L. Giraldo-Aguirre, O. Flórez-Acosta, R.A. Torres-Palma, Evaluation of water matrix effects, experimental parameters, and the degradation pathway during the TiO_2 photocatalytic treatment of the antibiotic dicloxacillin, *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 50 (2015) 40-48.
- [26] L. Hu, G. Zhang, M. Liu, Q. Wang, P. Wang, Enhanced degradation of Bisphenol A (BPA) by peroxydisulfate with $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Bi}_2\text{O}_3$ catalyst activation: Effects of pH, inorganic anions, and water matrix, *Chemical Engineering Journal*, 338 (2018) 300-310.
- [27] W.-D. Oh, Z. Dong, Z.-T. Hu, T.-T. Lim, A novel quasi-cubic $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3$ catalyst prepared at low temperature for enhanced oxidation of bisphenol A via peroxydisulfate activation, *Journal of Materials Chemistry A*, 3 (2015) 22208-22217.
- [28] K. Seven Yalap, I. Balcioglu, Effects of Inorganic Anions and Humic Acid on the Photocatalytic and Ozone Oxidation of Oxytetracycline in Aqueous Solution, 2009.
- [29] Y. Kanigaridou, A. Petala, Z. Frontistis, M. Antonopoulou, M. Solakidou, I. Konstantinou, Y. Deligiannakis, D. Mantzavinos, D.I. Kondarides, Solar photocatalytic degradation of bisphenol A with CuOx/BiVO_4 : Insights into the unexpectedly favorable effect of bicarbonates, *Chemical Engineering Journal*, 318 (2017) 39-49.
- [30] D.E. Santiago, J. Araña, O. González-Díaz, M.E. Alemán-Dominguez, A.C. Acosta-Dacal, C. Fernandez-Rodríguez, J. Pérez-Peña, J.M. Doña-Rodríguez, Effect of inorganic ions on the photocatalytic treatment of agro-industrial wastewaters containing imazalil, *Applied Catalysis B: Environmental*, 156-157 (2014) 284-292.

Chapitre V

Activation du PMS par l'utilisation de rGO sous sonication : Efficacité de système catalytique sans métal pour la dégradation des polluants

Chapitre V: Activation du PMS par l'utilisation de rGO sous sonication : Efficacité de système catalytique sans métal pour la dégradation des polluant

Dans ce chapitre, nous étudions l'efficacité de la dégradation de divers polluants, la RhB, PBA et TC. par l'activation de PMS en utilisant l'oxyde de graphène réduit combiné aux ultrasons. Par la suite, nous évaluons le rôle des espèces générées dans le processus de dégradation. Une étude de la contribution des métaux détectés dans le rGO sur la performance catalytique est aussi réalisées. Étant donné que la minéralisation de ces composés organiques passe par de nombreux intermédiaires qui seront détectés par l'analyse LC-MS, un mécanisme de dégradation sera également proposé dans ce chapitre.

V-1. Evaluation de l'effet de couplage rGO/PMS en présence des ultrasons sur la dégradation Rhodamine B (RhB)

La figure V-1 représente l'efficacité de la dégradation de Rhodamine B dans différents systèmes de contrôle. Les expériences de contrôle ont été réalisées pour évaluer l'efficacité du système rGO/PMS sous ultrasons pour l'oxydation catalytique du RhB. À noter que, la réaction de dégradation a été optimisée dans les conditions suivantes 20 μ M de RhB, 0,25 mg/mL de rGO et 0,3 mM de PMS sous sonication.

La réaction de dégradation par les ultrasons seule ne montre aucun effet de dégradation de RhB et dans le cas de rGO seul ; un effet d'adsorption obtenu est de l'ordre de 10 %. ~~Alors que~~ l'ajout de (0,3 mM de PMS) sans ultrasons conduit à une dégradation de 12 % de RhB uniquement. Un taux de 28 % de dégradation est atteint avec 0,3 mM de PMS sous ultrasonication. Lorsque du rGO (0,25 mg /mL) est ajouté au mélange de RhB (20 μ m) et de PMS (0,3 mM), environ 15 % du RhB sont dégradés, en absence de l'ultrasonication. En conclusion, les résultats de contrôle ont révélé l'efficacité du système rGO/PMS sous ultrasonications utilisé pour la dégradation du RhB, car une élimination complète a été obtenus après 20 minutes de réaction .

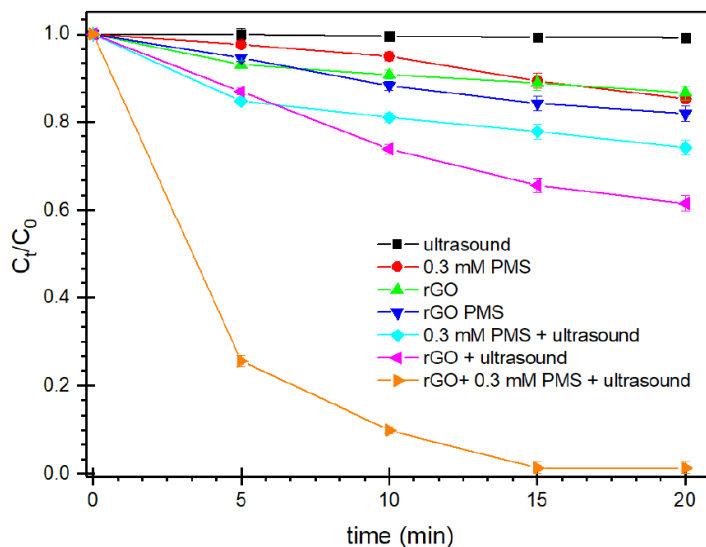


Figure V- 1. Efficacité de dégradation du RhB ($20 \mu\text{M}$) dans différentes conditions d'oxydation .

V-1-2. Optimisation des paramètres influençant la dégradation du Rhodamine B

V-1-2-1. Influence de la concentration du catalyseur

L'effet catalytique de la concentration du rGO (0,25 et 0,5 mg/mL) sur la dégradation du RhB ($20 \mu\text{M}$) en présence du PMS (0,3 mM) sous ultrasonication est illustré sur la figure V-2. Il est clair qu'il y a une différence dans le taux de dégradation au cours des 10 premières minutes, mais une dégradation complète du RhB a été obtenue après 15 minutes d'ultrasonifications pour les deux charges de rGO. Ces résultats ont permis de déduire la charge optimale et suffisante de rGO (0,25 mg/mL), pour ce procédé catalytique.

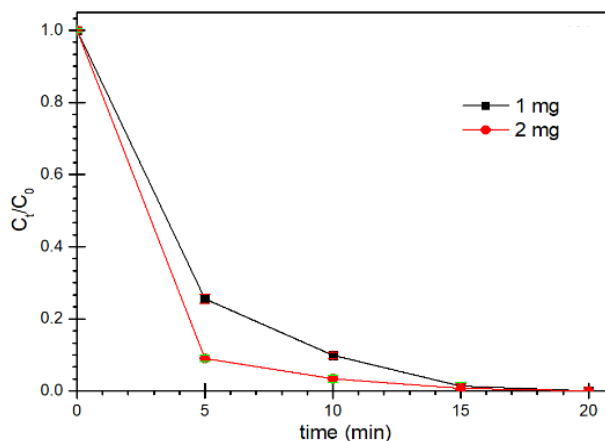


Figure V- 2. Influence de la concentration de rGO.

V-1-2-2. Influence de la concentration de PMS

Dans cette étude, l'effet de la concentration du PMS (0,1, 0,2 et 0,3 mM) sur la dégradation du RhB (20 μ M) par le rGO (0.25 mg/mL) sous ultrasonication a été évalué (figure V-3). L'augmentation de la concentration du PMS de 0,1 à 0,3 mM a entraîné une forte diminution du temps de dégradation de 45 à 20 min, ce qui suggère que une concentration du 0,3 mM du PMS optimale pour conduire à une réaction de dégradation complète.

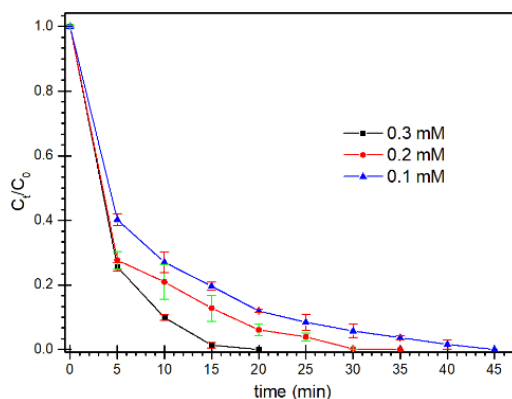


Figure V- 3. Influence de la concentration en PMS.

V-1-2-3. Influence de la concentration initiale du RhB

Les conditions optimisées établies une charge du rGO = 0,25 mg/mL et d'une concentration du PMS = 0,3 mM, ont été utilisées pour l'élimination de différentes concentrations du RhB (20, 30 et 40 μ M) sous ultrasonication. On peut constater qu'en augmentant la concentration du RhB, le temps nécessaire pour atteindre la dégradation complète passe de 20 à 40 minutes pour 20 μ M et 40 μ M, respectivement (figure V-4). Ces résultats nous ont permis de déduire que la concentration optimale de RhB, pour ce procédé catalytique est de 20 μ M.

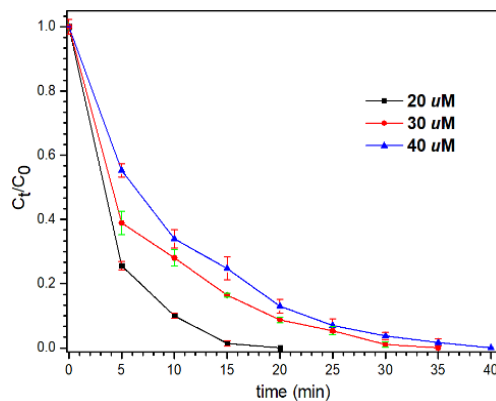


Figure V- 4. Performance du système rGO/PMS pour la dégradation du RhB à différentes concentrations.

V-1-2-4. Influence de la température

En utilisant un système de refroidissement et de réchauffement, les températures de la solution ; [RhB] à 20 μM, de [rGO] à 0.25mg/mL et [PMS] à 0,3 mM, ont été régulées et variées entre 20 et 40 °C sous ultrasons. La figure V-5 montre que la température de réaction a un effet moins important sur l'oxydation du RhB, cette faible dépendance à la température peut être expliquée par l'effet de mobilité des porteurs de charge du graphène [3, 4].

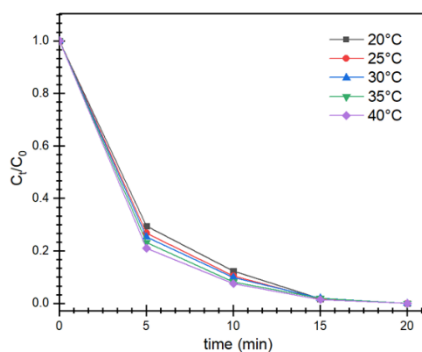


Figure V- 5. Influence de la température sur la réaction d'oxydation. Dans les conditions suivantes : [PMS] = 0,3 mM, [rGO] = 0,25 mg/mL, [RhB] = 20 μM sous ultrasonisation.

V-1-2-5. Influence de pH initial

Pour connaître l'effet du pH sur la dégradation photocatalytique, nous avons étudié la dégradation du RhB dans différents milieux suivant les différentes valeurs du pH (3, 6,4 ,7, 8, et 10), l'ajustement du pH des solutions est réalisé par l'ajout du HNO₃ (1M) ou NaOH (1M). Dans les conditions suivantes : [RhB] à 20 μM, de [rGO] à 0.25mg/mL et [PMS] à 0,3 mM sous ultrasonisation à 25°C. Les résultats représentés sur la figure V-6 montre également que le pH initial de la solution n'a pas eu d'effet sur la dégradation du RhB.

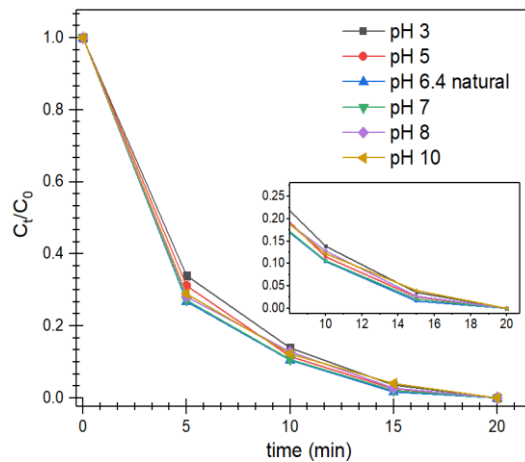


Figure V- 6. Influence du pH sur la réaction d'oxydation. Dans les conditions suivantes : $[PMS] = 0,3 \text{ mM}$, $[rGO] = 0,25 \text{ mg/mL}$, $[RhB] = 20 \mu\text{M}$, sous ultrasonisation..

V-1-3. Étude cinétique de dégradation du RhB

On a réalisé une étude cinétique basée sur plusieurs paramètres afin d'optimiser les conditions de réaction de dégradation du RhB. L'évaluation des différents paramètres nous a ainsi permis de déterminer les conditions optimales pour la réaction d'oxydation du RhB par le système rGO/PMS sous ultrasons.

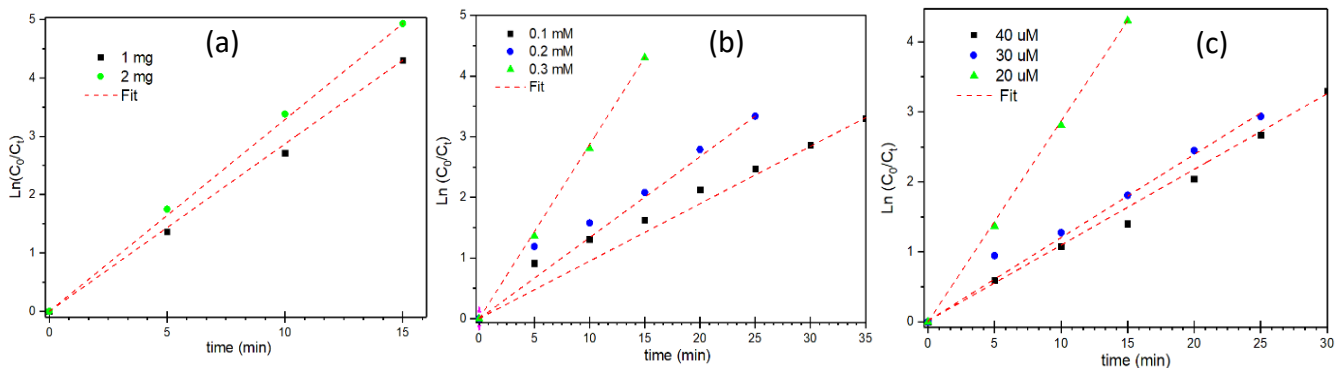


Figure V- 7. Modélisation de la dégradation du RhB par une cinétique d'ordre 1 ;(a) : Influence de la charge du rGO, (b) : Influence de la concentration en PMS, (c) : Performance du système rGO/PMS pour l'élimination du RhB à différentes concentrations.

Des études antérieures ont déjà montré que l'élimination du RhB par l'activation du PMS suit un modèle cinétique du premier ordre [5].

Lors du procédé de traitement d'oxydation, les polluants réagissent avec les espèces générés ($\text{SO}_4^{\bullet-}$ et $\bullet\text{OH}$), la vitesse de la réaction de dégradation peut être exprimée en suivant l'équation cinétique du premier ordre déjà rapporté dans la section I-3-3-1

L'évolution de $\ln(C_0/C)$ en fonction du temps de dégradation du RhB ($20 \mu\text{M}$) en présence de $0,3 \text{ mM}$ de PMS à différentes charges rGO ($0,25$ et $0,50 \text{ mg/mL}$) a été tracées sur la figure V-7 (a). Les constantes de vitesse apparente (k_{app}) estimées pour les différentes

Chapitre V: Activation du PMS par l'utilisation de rGO sous sonication : Efficacité de système catalytique sans métal pour la dégradation des polluant

charges de catalyseur sont $0,287$ et $0,320 \text{ min}^{-1}$ pour $0,25$ et $0,50 \text{ mg/mL}$ respectivement. On observe aussi une légère augmentation de l'efficacité de dégradation qui peut être attribuée à la disponibilité de sites actifs dans la solution pour la réaction avec le PMS, qui génère plus de radicaux. La figure V-7(b) montre la variation de la concentration en PMS sur la dégradation de RhB. On peut voir que le modèle cinétique du premier ordre est bien adapté à la dégradation du RhB, avec des constantes de vitesse de : $0,099$, $0,156$ et $0,287 \text{ min}^{-1}$ pour $0,1$ et $0,2$ et $0,3 \text{ mM}$ du PMS, respectivement. Ce résultat confirme que le taux de dégradation du RhB augmente avec l'augmentation de la concentration initiale en PMS. L'effet de la concentration initiale de colorant sur la dégradation a été réalisée par la variation de la concentration initiale du RhB entre 20 et $40 \mu\text{M}$. Les résultats sont présentés sur la figure V-7 c, on observe une diminution de la constante de vitesse de $0,287$, $0,118$ à $0,108 \text{ min}^{-1}$ avec l'augmentation du RhB, respectivement. Cette observation peut s'expliquer par la diminution des sites actifs due à la compétition des intermédiaires [6]. La diminution de la constante de vitesse de dégradation du RhB avec l'augmentation de la concentration initiale en RhB a aussi été observée par d'autres auteurs [1, 5, 7].

V-2. Evaluation de l'effet de couplage rGO/PMS en présence des ultrasons sur la dégradation Bisphénol A (BPA)

Le BPA est un produit chimique largement utilisé dans la production de plastiques polycarbonates et de résines époxydes. Le BPA est connu comme un composé perturbateur endocrinien d'origine anthropique, qui est nocif pour la santé humaine et pour la vie aquatique. Il est donc impératif de mettre au point des techniques efficaces pour éliminer le BPA de l'eau contaminée.

La dégradation du bisphénol A (BPA) est effectuée afin d'évaluer l'efficacité du système rGO/PMS sous ultrasons. La dégradation catalytique du BPA est réalisée dans les conditions optimisées : $[\text{PBA}] = 100 \mu\text{M}$, $[\text{rGO}] = 0,25 \text{ mg/mL}$ et $[\text{PMS}] = 1 \text{ mM}$, sous ultrasons, le suivi de la dégradation a été réalisée par la spectrophotométrie d'absorption UV-Vs (figure V-9). Une dégradation complète a été atteinte après 40 min d'ultrasons, comme le montre la figure V-8 par la disparition des pics d'absorption caractéristiques à 225 et 275 nm .

À partir de la figure V-9, on constate que l'utilisation des ultrasons seules (absence de PMS et de rGO) n'a aucun effet sur la dégradation du BPA, une faible absorption a été observée lors de l'utilisation du rGO seul et avec les ultrasons 5% et 10% , respectivement. Une faible dégradation de moins de 10% a été obtenue pour 1 mM de PMS sous ultrason. Ces

Chapitre V: Activation du PMS par l'utilisation de rGO sous sonication : Efficacité de système catalytique sans métal pour la dégradation des polluant

résultats obtenu reflètent bien la performance d'utilisation de systèmes rGO/PMS sous ultrasons.

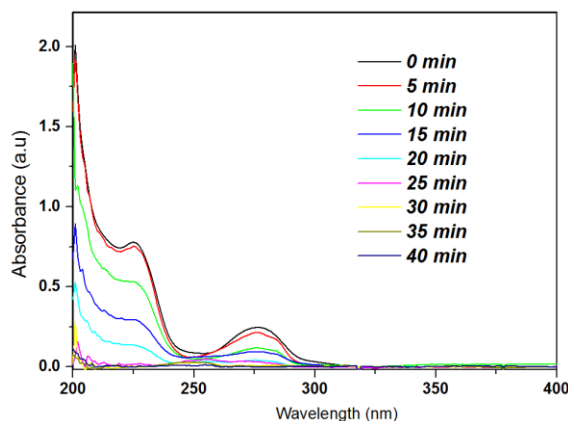


Figure V-8. Spectre d'absorption UV-Vis de la dégradation catalytique de 100 μM du BPA par $[\text{rGO}] = 0,25 \text{ mg/mL}$ et $[\text{PMS}] = 1 \text{ mM}$ sous ultrasonication.

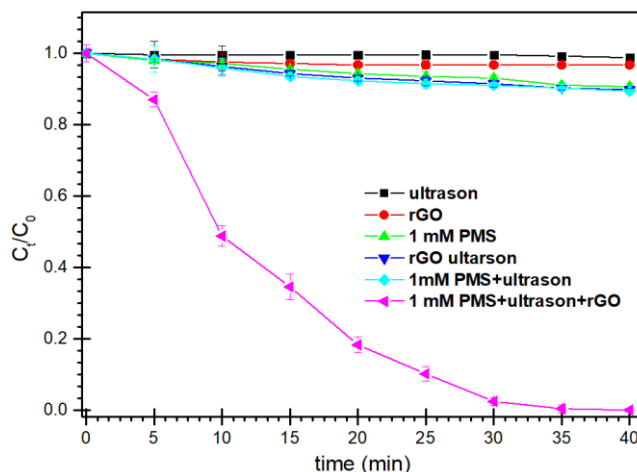


Figure V- 9. Efficacité de la dégradation de 100 μM du BPA, en utilisant différentes conditions d'oxydation.

V-2-1. L'optimisation des différents paramètres influençant sur la dégradation du (BPA)

Une étude cinétique en fonction de plusieurs paramètres a été réalisée afin d'optimiser les conditions pour la réaction de dégradation de BPA. L'évaluation des différents paramètres nous a permis de déterminer les conditions optimales pour la réaction d'oxydation du BPA par le système rGO/PMS sous ultrason. L'influence de la concentration initiale de rGO à 0,25 et 0,50 mg/mL (avec 1 mM de PMS + ultrason) sur le taux de dégradation est présentées à la figure V-10(a). Une évaluation de l'effet de la concentration du PMS pour la concentration à 0,5, 1 et 2 mM a été aussi réalisée et donnée dans la figure V-10 (b). La performance du système à 0,25

Chapitre V: Activation du PMS par l'utilisation de rGO sous sonication : Efficacité de système catalytique sans métal pour la dégradation des polluant

mg/mL + 1 mM du PMS sous ultrasons a été utilisé pour la dégradation des différentes concentrations du BPA de 50, 100 et 150 μ M.

Comme on peut le constater, l'efficacité de la dégradation du BPA est similaire à celle observée pour la dégradation du RhB. Une amélioration de rendement catalytique est observée avec l'augmentation de la concentration du catalyseur. Le même comportement a été observée dans l'effet de la concentration du PMS, avec une concentration plus importante en persulfate qui conduit à attendre l'oxydation complète de PBA, ce qui peut être expliqué par la stabilité de la molécule de bisphénol A.

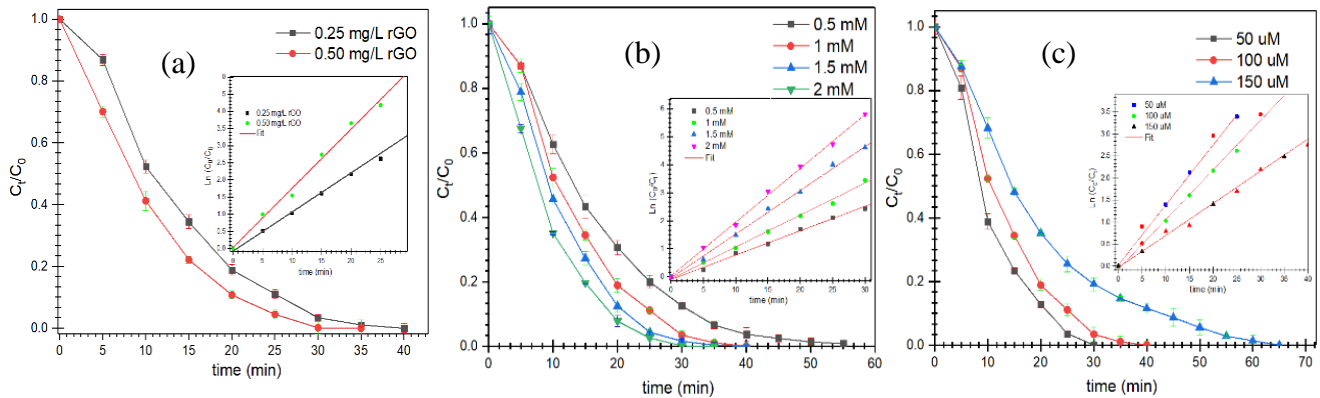


Figure V- 10. Efficacité de la dégradation du BPA;(a) Influence de la charge de rGO, (b) Influence de la concentration en PMS ,(c) Performance du système rGO/PMS pour l'élimination du BPA à différentes concentrations

Les images insérées dans la figure V-10 représentent l'étude cinétique de la dégradation de BPA dans différentes conditions d'optimisation. Généralement, la réaction de dégradation du BPA par PMS est décrite en utilisant la cinétique du second ordre [8, 9]. Dans cette étude, en admettant qu'une quantité excessive et constante de radicaux oxydants existe dans le mélange réactionnel au cours de l'oxydation du BPA, l'équation de vitesse peut être réduite à une pseudo-équation du premier ordre [10]. Le modèle cinétique le mieux adapté à nos données expérimentales est déterminé à partir des équations suivantes :

Équation du modèle du pseudo- premier ordre :

$$\ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right) = -k_{app}t \quad (V-1)$$

Équation du modèle du pseudo-seconde ordre :

$$\frac{1}{C_t} - \frac{1}{C_0} = k_{app}t \quad (V-2)$$

C_t est la concentration du BPA dans la phase aqueuse, C_0 est la concentration initiale, k_{app} est la constante de vitesse de pseudo-premier et pseudo-deuxième ordre (1/min et mL/mg.min, respectivement) et "t" est la durée (min).

Chapitre V: Activation du PMS par l'utilisation de rGO sous sonication : Efficacité de système catalytique sans métal pour la dégradation des polluant

Les valeurs de la constante de vitesse et des coefficients de corrélation (R^2) sont présentées dans le Tableau V-1. Cependant, comme le montrent (figure V-10) que l'oxydation du BPA à 100 % est atteinte en moins de 40 minutes pour une concentration de 100 μM en présence (0,25 mg/mL de rGO+1 mM de PMS) sous ultrason avec ($R^2 > 0,99$). Il est clair que les radicaux oxydants dans le mélange réactionnel restent en quantité suffisante pendant le processus de dégradation. Les résultats de linéarité de rapport $\ln(C_0/C)$ en fonction du temps, comme le montre les images insérées (figure V-10) et les coefficients de corrélation donnés dans le Tableau V-1, montrent que la cinétique des réactions de dégradation suit à une loi cinétique d'ordre 1.

Tableau V- 1. Paramètres cinétiques de la dégradation du BPA.

Condition de la réaction	Premier ordre		Seconde ordre	
		R^2	K_{app}	R^2
0.25	0,114	0,991	0,099	0,936
0.50	0,172	0,987	0,102	0,920
La concentration de PMS (mM)				
0.5	0,087	0,981	0,092	0,966
1	0,114	0,991	0,099	0,936
1.5	0,156	0,987	0,105	0,945
2	0,192	0,988	0,108	0,9623
La concentration BPA (μM)				
50	0,136	0,984	0,101	0,956
100	0,114	0,991	0,099	0,936
150	0,073	0,975	0,081	0,973

V-3. Evaluation de l'effet de couplage rGO/PMS en présence des ultrasons sur la dégradation tétracycline (TC)

L'efficacité du système rGO/PMS sous ultrasons pour la dégradation de la tétracycline (TC) a été évaluée. Les antibiotiques de la famille des tétracyclines sont des produits hydrophiles du fait qu'ils sont facilement solubilisés dans l'eau (230 à 630 mg/l) et qu'ils ont de faibles coefficients de partage octanol-eau [11]. Les TCs sont utilisées en médecine humaine pour le traitement des ulcères stomacaux et des infections bactériennes pulmonaires, cutanées, génitales et urinaires et aussi les tétracyclines sont des antibiotiques très utilisés en élevage pour le traitement des infections bactériennes. Dans les traitements conventionnels des stations

Chapitre V: Activation du PMS par l'utilisation de rGO sous sonication : Efficacité de système catalytique sans métal pour la dégradation des polluant

d'épuration, elles ne sont pas complètement éliminées et les tétracyclines se retrouvent alors dans les effluents des stations d'épuration et aussi dans les compartiments environnementaux à des concentrations de l'ordre du ng/L [11]. Les études de biodégradabilité réalisées sur ces composés ont montré que tout comme la plupart des antibiotiques, les tétracyclines sont peu biodégradables [11, 12].

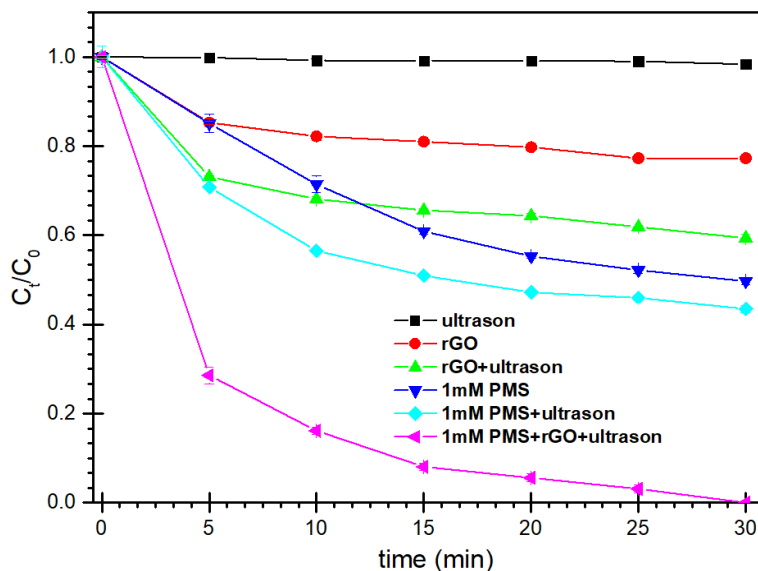


Figure V- 11. Efficacité de la dégradation de 100 µM du BPA en utilisant différentes conditions d'oxydation sous ultrasons.

La performance du système rGO/PMS sous ultrasons avec des conditions optimisées de (0.25 mg/mL de rGO +1 mM de PMS) pour la dégradation de 100 µM de tétracycline a été évaluée. La figure V-11 montre les résultats des expériences de contrôle dans diverses conditions expérimentales. Il est clair que les ultrasons n'ont aucun effet sur la dégradation du TC. Une faible efficacité de l'ordre de 20 % a été observée avec l'ajout de rGO seule. Les ultrasons ont permis d'améliorer ce résultat pour atteindre environ 40 %, ce qui peut être dû l'adsorption du TC sur le catalyseur. La dégradation atteint une efficacité de 50 % avec l'utilisation de 1 mM de persulfate sous ultrasons après 30 minutes de réaction une dégradation de 100% pour le même temps de réaction en présence de système rGO/PMS ultrasons. Les spectres UV-visible (Fig.V-12) confirment l'efficacité de ce système pour la dégradation TC, par la disparition des pics d'absorption caractéristique de la TC.

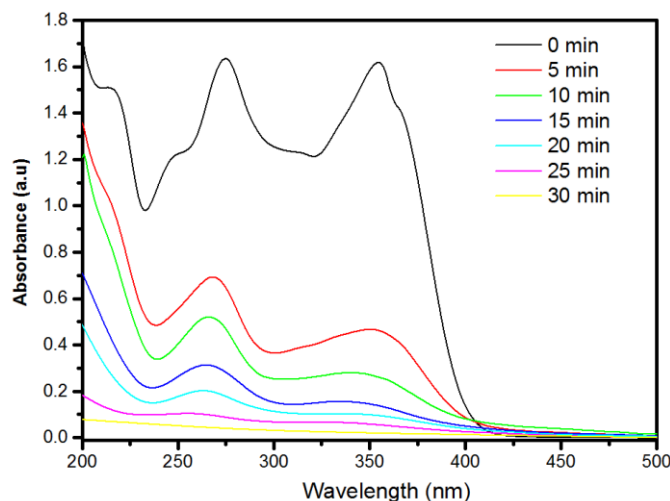


Figure V- 12. Spectre d'absorption UV-Vis de la dégradation catalytique. Conditions : $[TC] = 100 \mu\text{M}$ par $[rGO] = 0,25 \text{ mg/mL}$ et $[PMS] = 1 \text{ mM}$ sous ultrasons.

V-4. L'analyse de taux de Minéralisation

Le terme Carbone Organique Total (COT) est utilisé pour décrire la teneur en contaminants organiques à base de carbone présents dans les systèmes de purification d'eau. La mesure du carbone organique total est la façon la plus fiable et la plus exacte de caractériser la composition d'un déchet en termes de matières organiques.

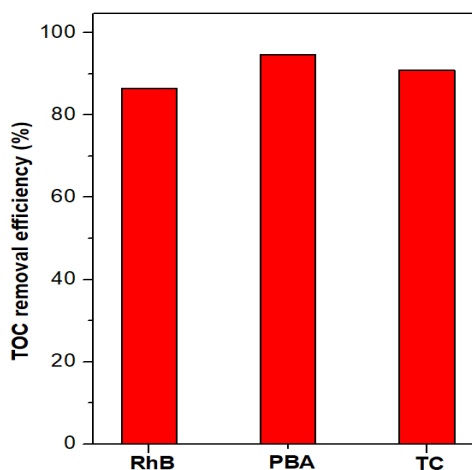


Figure V- 13. Efficacité du COT pour l'élimination du RhB, BPA et TC en utilisant le système rGO/PMS sous ultrasonication.

Les analyses de COT ont été faites sur les divers polluants (RhB, BPA et TC). Les réactions d'oxydation ont été réalisées dans les conditions optimisées de système rGO/PMS sous ultrasons. Les résultats sont illustrés dans la figure V-13. Nous observons que l'analyse du

Chapitre V: Activation du PMS par l'utilisation de rGO sous sonication : Efficacité de système catalytique sans métal pour la dégradation des polluant

COT a révélé qu'environ 86 % du RhB a été minéralisé en moins de 20 minutes par le système rGO/PMS, dans les conditions : $[\text{RhB}] = 20 \mu\text{M}$, $[\text{rGO}] = 0,25 \text{ mg/mL}$ et $[\text{PMS}] = 0,3 \text{ mM}$ sous ultrasons. De ce résultat on peut dire non seulement le RhB a été décomposé en petites molécules, mais qu'il a été complètement minéralisé par ce processus, conformément à l'analyse d'absorption UV-Vis. L'analyse du COT de la dégradation du BPA avec le système rGO/PMS sous ultrasons avec les conditions suivantes : $[\text{PBA}] = 100 \mu\text{M}$, $[\text{rGO}] = 0,25 \text{ mg/mL}$ et $[\text{PMS}] = 1 \text{ mM}$, ont montrés un taux de minéralisation supérieur à 95 %. Ce dernier révèle l'efficacité de ce processus d'oxydation pour la minéralisation complète du BPA. La teneur en carbone organique total a été mesurée aux conditions optimales pour la dégradation de $100 \mu\text{M}$ du TC, les résultats sont présentés sur la figure V-13. Comme, on peut constater que l'efficacité d'élimination de la tétracycline dans le système rGO/PMS ($0,25 \text{ mg/mL}$ de rGO + 1 mM de PMS) sous ultrasons atteint un taux de minéralisation supérieur à 91 % en 30 minutes. Ce résultat confirme l'efficacité du système rGO/PMS pour non seulement la dégradation des polluants, mais aussi que l'utilisation rGO sous ultrasons pour l'activation de PMS a conduit également à une minéralisation complète en CO_2 et H_2O de TC.

V-5. Analyse par chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC)

➤ Analyse par HPLC des produits de dégradation du RhB

L'analyse par chromatographie liquide à haute performance (HPLC) a été réalisée pour suivre la formation possible d'intermédiaires lors de la dégradation du RhB ($20 \mu\text{M}$) par système rGO/PMS ($0,25 \text{ mg/mL}$ de rGO et $0,3 \text{ mM}$ de PMS) sous ultrasonication (figure V-14). Les chromatogrammes, enregistrés à 0, 10 et 20 min, ont révélé une disparition progressive du pic RhB (temps de rétention $\sim 13 \text{ min}$) sans aucune apparition de nouveaux pics. Ceci indique clairement que la dégradation du RhB s'est produite par la dégradation du réseau aromatique. Ce résultat a été déjà confirmé par l'analyse du COT.

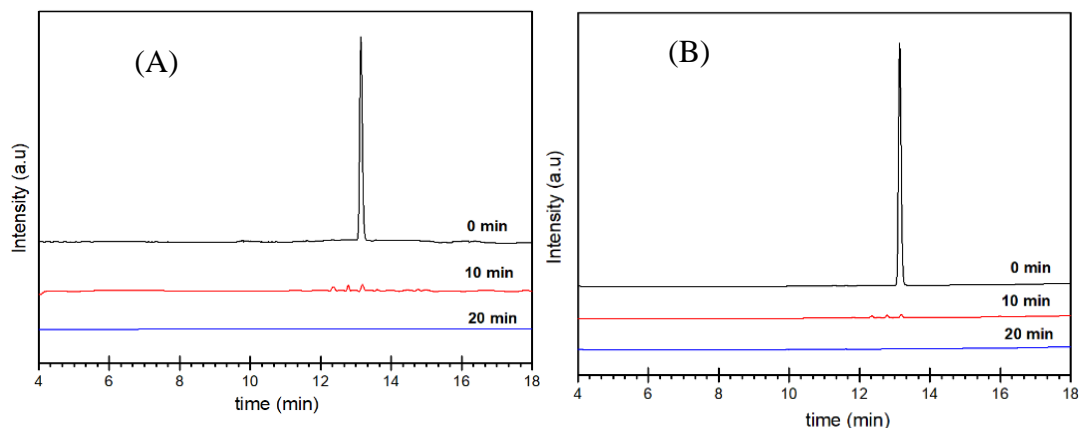


Figure V- 14. Chromatogrammes HPLC de, (A) $\lambda=215$ nm et (B) $\lambda=254$ nm.

➤ Analyse par HPLC des produits de dégradation du BPA

Afin de mieux comprendre le processus de dégradation et les produits intermédiaires, le mélange réactionnel a été suivi par HPLC équipé d'un détecteur UV-vis à 215 et 254 nm. La figure V-15 représente les chromatogrammes du BPA (100 μ M) qui ont été enregistrés avant et après la réaction avec 0,25 mg/mL de rGO en présence de PMS (1 mM) pour 20 et 40 min. Le pic BPA avec un temps de rétention de \sim 9 min, dans nos conditions expérimentales, a complètement disparu après 40 min. Ce résultat a été aussi confirmé par l'analyse TOC.

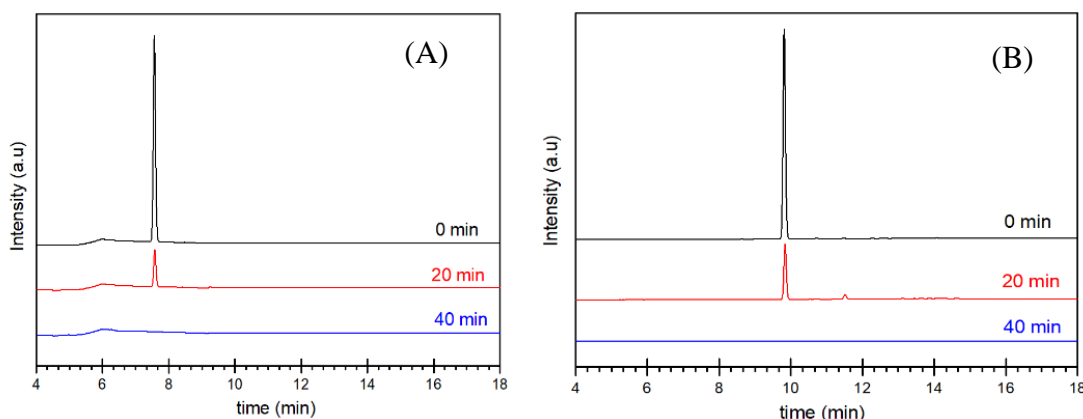


Figure V- 15. Chromatogrammes HPLC de RhB (100 μ M) (A) $\lambda=215$ nm et (B) $\lambda=254$ nm.

➤ Analyse par HPLC des produits de dégradation de TC

L'analyse par chromatographie liquide à haute performance (HPLC) a été réalisée pour suivre la formation possible d'intermédiaires lors de la dégradation du TC équipé d'un détecteur UV-Vs à 215 et 355 nm. La figure V-16 illustre les chromatogrammes HPLC -UV obtenus à partir d'aliquotes prélevées à différents temps de réaction de TC (100 μ m) par le système rGO/PMS (0,25 mg/mL de rGO +1 mM de PMS) sous ultrasons. Il a montré que l'intensité du pic de tétracycline (\sim 6 min) diminue avec l'avancement de processus de réaction d'oxydation. Dans le même temps, les nouveaux pics ont été détectés et leur intensité augmente avec le temps

Chapitre V: Activation du PMS par l'utilisation de rGO sous sonication : Efficacité de système catalytique sans métal pour la dégradation des polluant

de réaction. On remarque aussi que, leur temps de rétention est plus court que celui de la tétracycline, ceci peut s'expliquer par la formation des composés intermédiaires plus polaires pendant les processus d'oxydation. Notons que, le chromatogramme a t= 30 minutes révèle une dégradation complète, ce qui a été confirmé par l'analyse COT qui a montré un taux de minéralisation supérieur à 95 %.

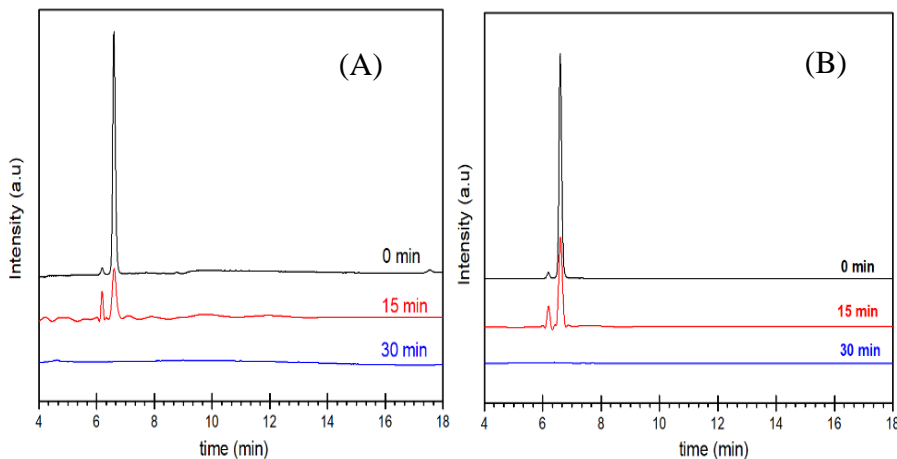


Figure V- 16. Chromatogrammes HPLC du RhB (100 µM), (A) $\lambda=215$ nm et (B) $\lambda=355$ nm.

V-6. Étude de la recyclabilité de catalyseur

La stabilité de tout système catalytique est un aspect important pour tout développement ultérieur et/ou mise en œuvre pour des applications pratiques. La stabilité du système rGO/PMS pour la dégradation du RhB a été évaluée par des expériences de recyclabilité. La figure V-17 illustre la performance du rGO (0,25 mg /mL) /PMS (0,3 mm) pour la dégradation catalytique du RhB (20 µM) sous ultrasonication (36 khz, 200 W).

Le test de recyclabilité sert à mesurer la stabilité des catalyseurs en réalisant plusieurs cycles d'oxydation. Nous avons suivi le même protocole que celui utilisé pour l'oxydation et à la fin du neutralisation du polluant, une solution de ce dernier concentrée est ajoutée dans le réacteur afin de revenir aux conditions initiales.

Les expériences montrent qu'aucun changement dans le temps de dégradation complet n'a été observé jusqu'à 7^{ème} cycles par la suite, le temps de dégradation a augmenté légèrement pour atteindre 30, 35 et 50 minutes pour les cycles : 8, 9, et 10, respectivement. Ces résultats obtenus révèlent clairement la bonne stabilité du système rGO/PMS pour la dégradation du RhB sous ultrasons. Compte tenu de son activité et de sa stabilité, ce système constitue donc un excellent candidat pour les applications environnementales dans le traitement des eaux contenant des polluants émergents.

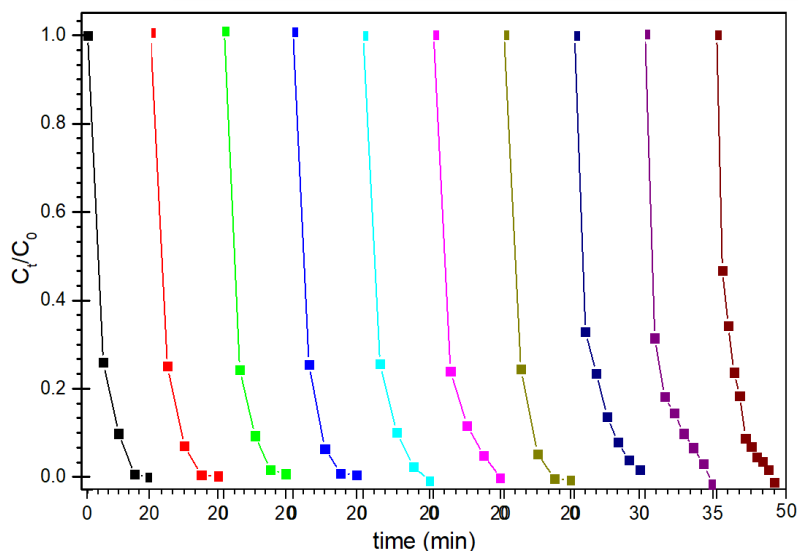


Figure V- 17. Recyclage répété des rGO avec PMS pour la dégradation du RhB sous ultrasonication, conditions (35 KHz) ($[rGO]= 0,25 \text{ mg/mL}$; $[RhB] = 20 \mu\text{M}$; $[PMS] = 0.3 \text{ mM}$).

V-7. Etude de la stabilité du catalyseur

La stabilité du catalyseur dans les conditions de fonctionnement est essentielle à l'efficacité du processus catalytique. Nous avons ainsi caractérisé rGO qui a été soumis à 3 heures d'ultrasonication en présence de 0,3 mM de PMS.

V-7-1. Analyse par FTIR et Raman

L'analyse par FTIR de rGO après la réaction d'oxydation est donnée dans la figure V-18 (A). La comparaison des spectres révèle qu'il n'y a pas de changement observable par rapport à l'apparition ou à la disparition des pics caractéristiques de rGO après la réaction d'oxydation.

L'analyse Raman (figure V-18 (B)) montre un décalage vers le rouge des fréquences des bandes D et G d'environ 5 cm^{-1} par rapport à celui du rGO, alors que le rapport I_D/I_G n'a pas été affecté de manière significative qui est de : 1,05 pour rGO et 1,08 après traitement par PMS pendant 3 h sous ultrasonication).

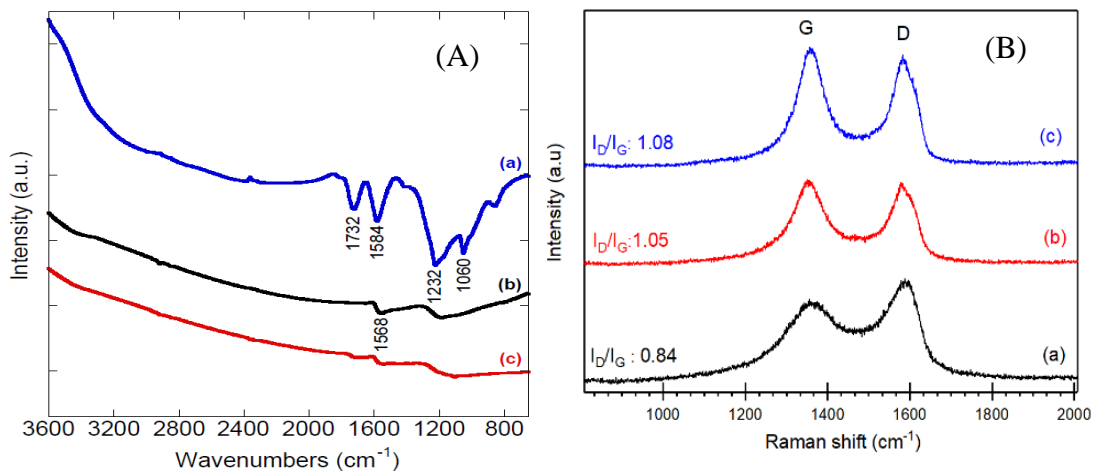


Figure V- 18. (A) Spectres FTIR et (B) Raman de (a) GO, (b) rGO et (c) rGO traités avec du PMS (0,3 mM) sous ultrasonication pendant 3 heures.

V-7-3. Analyse par XPS

La figure V-19 montre les spectres à haute résolution XPS de C 1s de rGO et rGO traité aux ultrasons en présence du PMS (0,3 mM), il est clair qu'aucun changement n'a été observé par rapport à la position et l'intensité des pics de deconvolution de C1s. L'analyse XPS a encore révélé une légère oxydation du rGO (Tableau V-2). D'après ces résultats, il est évident que le rGO est stable dans nos conditions expérimentales et compte tenu de son activité et de sa stabilité, il constitue donc un excellent candidat dans l'application environnementale pour les procédés catalytiques de traitement des eaux contenant des contaminants.

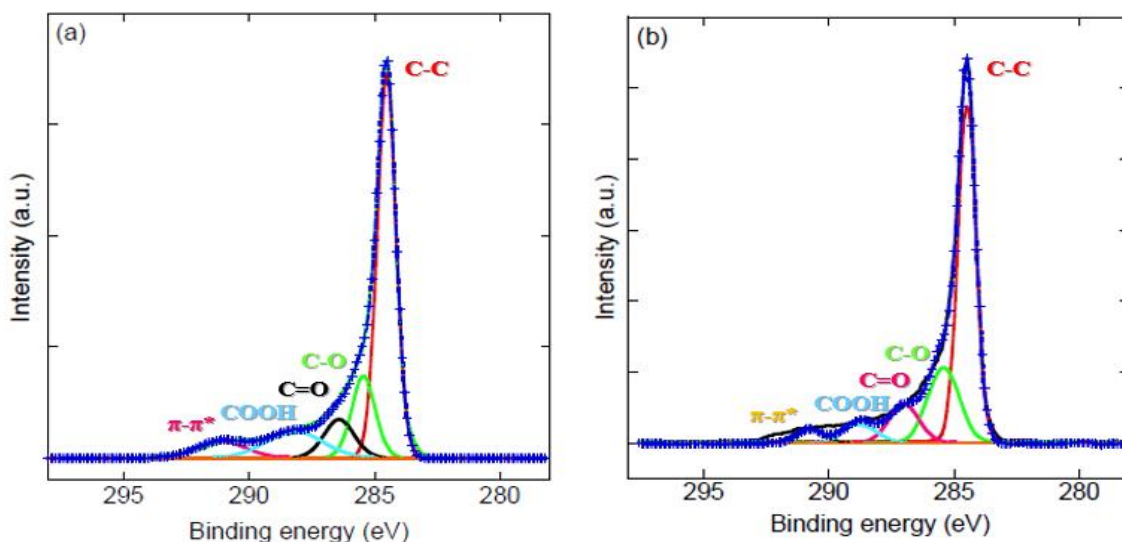


Figure V- 19. Spectre XPS à haute résolution de la région C1s de l'oxyde de graphène réduit (a) avant et (b) après réaction avec 0.3 mM PMS pendant 3 heures sous ultrasonication.

Chapitre V: Activation du PMS par l'utilisation de rGO sous sonication : Efficacité de système catalytique sans métal pour la dégradation des polluant

Tableau V- 2. Composition chimique des échantillons déterminée par des mesures XPS.

Échantillon	C (at%)	O (at%)	(at%)	C/O
rGO	92,11	5,71	2,1	7,51
rGO-PMS*	92,11	6,1	1,79	7,01

*rGO-PMS après réaction avec 0,3 mM PMS pendant 3 heures sous ultrasonication.

V-8. L'étude du mécanisme catalytique

Nous avons effectué des expériences d'inhibiteur à l'aide d'éthanol (EtOH) et de *tert*-butanol (TBA) comme agents de quencher, afin de mieux comprendre le mécanisme de la réaction d'oxydation et de déterminer les intermédiaires possibles dans la dégradation catalytique du RhB par système rGO/PMS sous ultrasonifications. Les alcools (méthanol, éthanol, isopropanol, *tert*-butanol) possèdent des constantes de vitesse élevées avec les radicaux ($\cdot\text{OH}$ et $\text{SO}_4^{\cdot-}$) et donc peuvent être utilisés comme inhibiteurs de ces radicaux. L'EtOH est à la fois inhibiteur des radicaux hydroxyles ($\cdot\text{OH}$, $k_{\text{HO}\cdot} = 1,2-1,8 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) et sulfate ($\text{SO}_4^{\cdot-}$, $k_{\text{SO}_4^{\cdot-}} = 1,6-7,7 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Cependant TBA réagit plus rapidement avec des radicaux $\cdot\text{OH}$ ($k_{\text{HO}\cdot} = 6,0 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) mais beaucoup moins avec les radicaux $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ($k_{\text{SO}_4^{\cdot-}} = 4 \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) [13, 14].

La figure V-21 illustre, la réaction du RhB (20 μM) avec le rGO (0,25 mg/mL) et du PMS (0.3 mM) sous ultrasons en présence ou en absence des quencher des $\cdot\text{OH}$ et $\text{SO}_4^{\cdot-}$

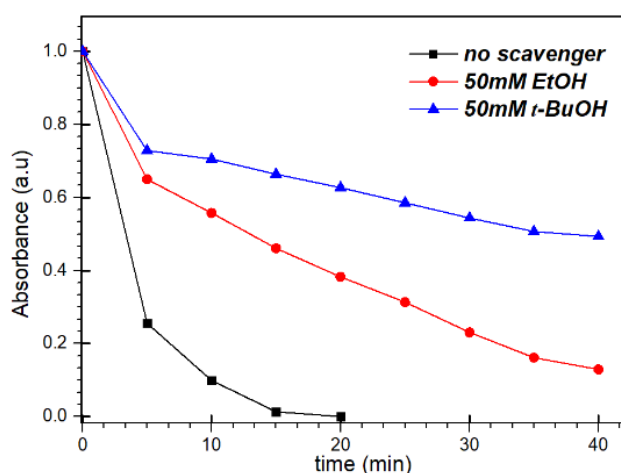


Figure V- 20. Effet de l'éthanol (EtOH) et du *tert*-butanol (TBA) comme pièges à radicaux pour la dégradation du RhB (20 μM), conditions [rGO] = 0,25 mg/L et [PMS] = 0,3 mM sous ultrasons, [EtOH] = 50 mM et [TBA] = 50 mM.

Chapitre V: Activation du PMS par l'utilisation de rGO sous sonication : Efficacité de système catalytique sans métal pour la dégradation des polluant

Les résultats ont révélé que l'EtOH inhibait la dégradation du RhB mais dans une moindre proportion que TBA, ce qui suggère que les radicaux $\cdot\text{OH}$ sont les espèces radicales actives dominantes qui influe sur le processus de dégradation. Cependant, cela n'exclut pas une contribution secondaire des radicaux $\text{SO}_4^{\cdot-}$. Il est intéressant de noter que les taux d'inhibition de l'EtOH et de la TBA dans les 5 premières minutes sont comparables. Ceci est très probablement dû à la formation initiale de radicaux $\text{SO}_4^{\cdot-}$ majoritairement, suivi par la formation de radicaux $\cdot\text{OH}$ par la suite.

V-8-1. Analyse par RPE

La technique de spectroscopie par Résonance Paramagnétique Électronique (RPE) a été utilisée comme complément d'analyse. Les analyses RPE ont été effectuées pour identifier les espèces actives radicalaire impliquées dans la dégradation du RhB par rGO/PMS sous ultrasons.

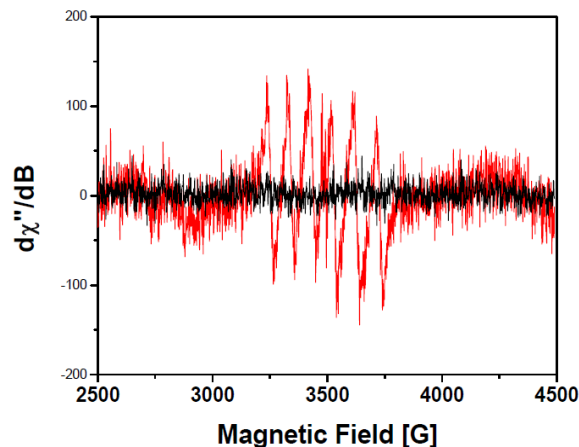


Figure V- 21. Spectre EPR des rGO et rGO/PMS enregistrés à température

La figure V-21 révèle qu'aucun signal détecté à température ambiante dans le cas de présence du PMS seule, comme le montre le spectre (noir) EPR. Le spectre du rGO-PMS a montré un signal isotrope faible à environ $g=2,05$ avec 6 lignes et un couplage hyperfin de 82 G. Ce signal provient de la présence de traces d'ions Mn^{2+} ($I=5/2$). Les expériences de piégeage du spin « spin-trapping » par addition d'agent de piège DMPO montre sur (figure V-22A), un signal très intense lié à la formation d'un produit adduit après une minute de l'ajout de DMPO pour la réaction (rGO 0,25mg/mL + 0,3 mM de PMS sous ultrasonifications). Les signaux enregistrés après 10 et 20 minutes ont révélés des profils similaires (la figure V-22B). Les spectres représentent la superposition de 2 espèces. Les quatre lignes avec de l'intensité 1 :2:2 :1 est due au piège du radical $\cdot\text{OH}$ dont la constante de couplage hyperfine est caractérisé par $A_N=A_H=14,8\text{G}$. Un signal supplémentaire caractérisé par des étoiles peut provient d'une espèce DMPO oxydée $A_N= 7,2\text{ G}$ $A_H= 4,1\text{G}$. Au cours du temps de la réaction de 10 à 20 minutes,

Chapitre V: Activation du PMS par l'utilisation de rGO sous sonication : Efficacité de système catalytique sans métal pour la dégradation des polluant

nous pouvons clairement conclure qu'une prédominance du radical $\cdot\text{OH}$ est observable et atteint le maximum après 20 minutes de réaction. Ces résultats sont en accord avec les expériences d'inhibition « scavenger » par des alcool.

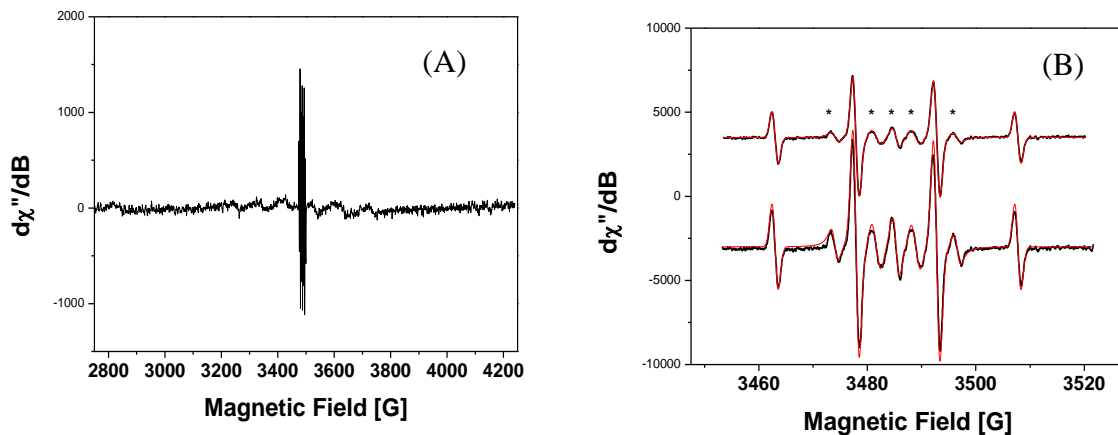


Figure V- 22. (A) Spectre EPR du produit d'adduit de spin formé après 1 min, et (B) les spectres expérimentaux de signal après 10 et 20 min respectivement. Les étoiles désignent les espèces oxydées de DMPO.

Les résultats obtenus permettent de proposer un mécanisme d'activation de PMS par rGO sous l'effet des ultrasons, selon les équations (V-5) et (V-6) ;



En effet, le rGO en tant que matériau riche en électrons peut facilement transférer des électrons sous ultrasons pour générer du $\text{SO}_4^{\cdot-}$ et du $\cdot\text{OH}$ à partir de la décomposition du PMS (Eq. V-5). La réaction consécutive de $\text{SO}_4^{\cdot-}$ avec H_2O conduit à la génération de radicaux $\cdot\text{OH}$ (Eq.V-6). Les radicaux $\text{SO}_4^{\cdot-}$ et $\cdot\text{OH}$ sont tous les deux impliqués dans la dégradation des polluants. Cependant, des radicaux $\cdot\text{OH}$ peuvent potentiellement être générés par ultrasonifications directe du système rGO/ H_2O , cette voie est moins efficace dans ces conditions puisque moins de 40 % du RhB est dégradé après 20 min, comparativement à la dégradation complète enregistrée en présence du PMS.

V-9. Evaluation de l'effet de Mn

V-9-1. Analyse chimique élémentaire La spectroscopie d'émission atomique à plasma couplé par induction

La présence d'ion Mn dans GO et rGO a été quantifiée par l'analyse ICP-OES, les résultats sont représentée dans le Tableau V-3. La présence de Mn dans le GO (1,88 % en poids) provient très probablement du processus d'oxydation en utilisant du KMnO_4 pendant la

Chapitre V: Activation du PMS par l'utilisation de rGO sous sonication : Efficacité de système catalytique sans métal pour la dégradation des polluant

préparation du GO. La réduction par l'hydrazine n'a pas été suffisante pour éliminer les espèces de Mn, comme le confirme aussi la présence d'une quantité de Mn (1,89 % en poids) dans le rGO. Les ions Mn^{2+} sont connus par leur capacité à activer le PMS pour générer des espèces réactives, capables de décomposer les colorants organiques [15].

Pour illustrer le rôle potentiel de Mn résiduel dans le rGO sur le processus catalytique de dégradation du RhB, le rGO a été traité avec un mélange d'acide HNO_3/H_2SO_4 à 80 °C, pendant 24 et 48 heures pour éliminer les ions manganèses. L'analyse ICP-OES montre une diminution significative de la quantité de Mn à 0,22 et 0,04 % en poids après un traitement à 24 et 48 heures, respectivement (Tableau V-3).

Tableau V- 3. Quantification de Mn obtenue par analyse ICP-OES

Échantillon	Mn (wt%)
GO	1,88
rGO	1,89
rGO-acid*	0,22
rGO-acid**	0,04

*traité avec de l' HNO_3/H_2SO_4 (1/1) à 80 °C pendant 24 heures.

** traité avec de l' HNO_3/H_2SO_4 (1/1) à 80 °C pendant 48 heures.

V-9-2. Analyse de rGO traité par l'acide

Afin d'illustrer d'éventuelles modifications dans la composition chimique ou structurale de rGO, traité avec le mélange d'acide HNO_3/H_2SO_4 pendant 24 et 48 heures à une température de 80°C, une série d'analyse a été réalisée (analyse Raman et XPS).

V-9-2-1. Analyse Raman

Le traitement par l'acide n'a pas provoqué de modifications chimiques importantes, comme le montre l'analyse Raman (figure V-23).

L'analyse Raman a montré qu'une légère diminution du rapport I_D/I_G à 0,96 pour l'échantillon rGO traité avec HNO_3/H_2SO_4 à 80 °C pendant 24 h, contre 1,05 enregistré pour le rGO préparé (Tableau V-4).

Tableau V- 4. Rapports I_D/I_G des échantillons obtenus par analyse Raman

Échantillons	D-band (cm^{-1})	G-band (cm^{-1})	I_D/I_G
GO	1367	1589	0,84
rGO	1356	1583	1,05
rGO-acid*	1356	1583	0,96

*traité avec de l' $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ (1/1) à 80 °C pendant 24 heures.

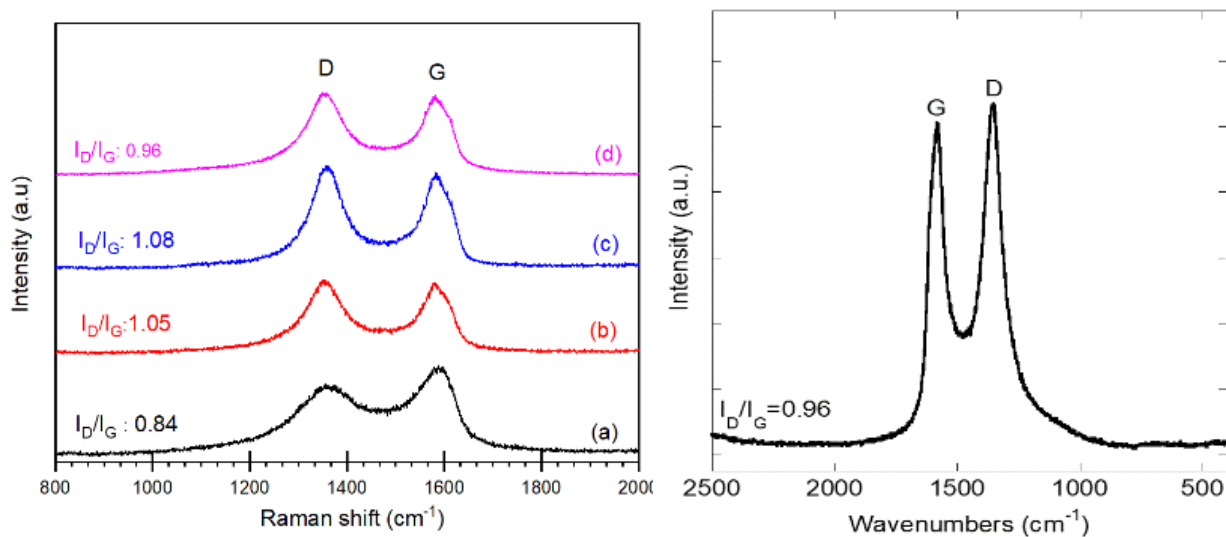


Figure V- 23. Spectre Raman de (a) GO, (b) rGO et après réaction avec 0,3 mM PMS pendant 3 heures sous ultrasons (c) Spectre Raman de rGO traité avec un mélange de $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ (1/1) à 80°C pendant 24 heures.

V-9-2-2. Analyse par XPS

La figure V-24 montre les spectres de haute résolution de rGO et rGO traitées avec un mélange d'acide $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ dans le but d'éliminer le résidu de Mn. La comparaison des spectres avant et après le traitement en acide, montre une légère modification illustrée par l'apparition d'un pic de la liaison C-O (285,1 eV), déterminé par la déconvolution C1s, pour l'échantillon traité avec le mélange d'acide pendant 48 heures (figure V-24 (c)).

En outre, les données XPS ont révélées une oxydation très limitée de la surface du rGO, comme montre aussi la légère diminution du rapport atomique de C/O de 7,51 (rGO tel que préparé) à 6,58 et 6,1 après traitement acide à 80 °C pendant 24 et 48 heures, respectivement (Tableau V-5).

Chapitre V: Activation du PMS par l'utilisation de rGO sous sonication : Efficacité de système catalytique sans métal pour la dégradation des polluant

Les résultats précédents nous permettent de suggérer que le traitement à l'acide a éliminé les espèces de Mn sur rGO, mais n'a pas induit un changement considérable de la composition chimique du rGO. Ceci est favorable pour vérifier la contribution du Mn dans le processus de dégradation.

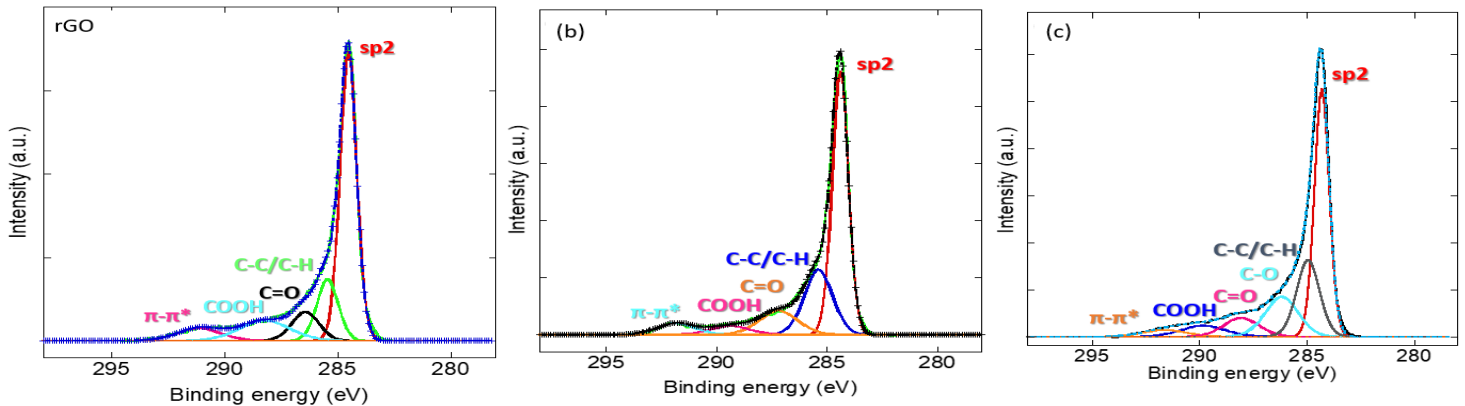


Figure V- 24. Spectre XPS haute résolution de la région C1s de la rGO, rGO traitée avec un mélange de $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ (1/1) en solution aqueuse à 80°C pendant (b) 24 heures et (c) 48 heures.

Tableau V- 5. La composition chimique des échantillons déterminée par des analyses XPS.

Échantillon	C (at%)	O (at%)	N (at%)	C/O
rGO	92,11	5,71	2,1	7,51
rGO-acid*	91,41	6,47	2,12	6,58
		8,1	1,74	6,1

*traité avec de l' $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ (1/1) à 80 °C pendant 24 heures.

*traité avec de l' $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ (1/1) à 80 °C pendant 48 heures.

V-9-3. Evaluation catalytique

Les résultats précédents (ICP-OES, Raman et XPS) portent que le traitement par l'acide éliminé principalement les espèces de Mn sur rGO, sans induire un changement significatif de la composition. Ceci permet d'évaluer la contribution du Mn sur le processus de dégradation. La dégradation catalytique du RhB (20 μM) a été évaluée à l'aide du système de 0,25 mg/mL de rGO traité à l'acide et 0,3 mM de PMS sous ultrasonifications.

Le résultat montre clairement que l'élimination du Mn influence sur la cinétique de la dégradation du RhB, la figure V-25 révèle que pour atteindre une dégradation complète, la réaction nécessite une sonication de 35 minutes pour le rGO traité avec $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ à 80°C pendant 24 heures. Alors que, l'utilisation de rGO nécessite que 20 min pour élimination complète de RhB dans les même condition expérimental. Dans le cas de l'échantillon de rGO

Chapitre V: Activation du PMS par l'utilisation de rGO sous sonication : Efficacité de système catalytique sans métal pour la dégradation des polluant

traité pendant 48 heures où la dégradation complète n'a pas été atteinte même après 55 minutes de réaction.

D'après l'analyse XPS, le traitement par l'acide a entraîné une légère oxydation de la matrice de rGO, ceci peut être également contribué à une diminution du taux de dégradation du fait que le système GO/PMS est moins efficace que celui de rGO/PMS.

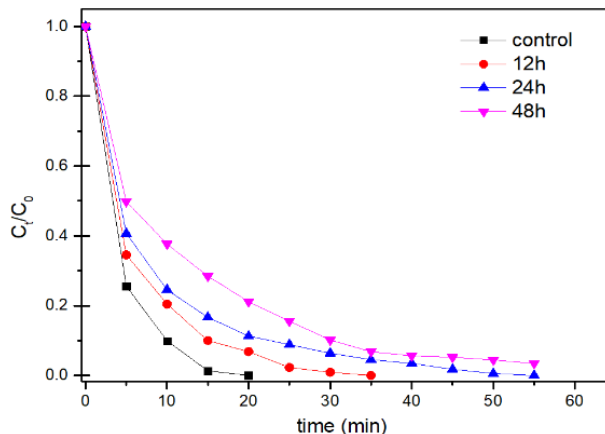


Figure V- 25. Efficacité de dégradation de RhB (20 µM) en utilisant du rGO traité à l'acide pendant différents temps ($[rGO] = 0,25 \text{ mg/mL}$ et $[PMS] = 0,3 \text{ mM}$) sous ultrasons.

V-10. Mécanismes de dégradation du BPA par le processus d'oxydation

Pour mieux illustrer le mécanisme de dégradation catalytique du BPA, les intermédiaires de réaction d'oxydation en utilisant du PMS (1 mM) activé par du rGO (0,25 mg/mL) sous ultrasonication ont été analysés en utilisant LC-ESI-MS en mode négatif.

Les chromatogrammes du BPA après dégradation catalytique par le système rGO/PMS sous ultrasonifications montrent six intermédiaires possibles avec des temps de rétention à 21,87, 18,54, 16,45, 15,01, 14,54, 12,83 et 8,52 minutes, comme le montre la figure V-26. L'analyse a révélé que le pic principal avec un temps de rétention de 21,87 minutes correspond au BPA ($m/z=227$), le pic à 18.54 min avec m/z 243 est attribué au BPA catéchol [16], ce pic a été observé à la première étape de la dégradation catalytique du BPA. Cet intermédiaire est très probablement produit par une attaque électrophile du radical $\cdot\text{OH}$ sur le cycle aromatique du BPA. Cependant, on peut exclure sa formation par transfert d'électrons du BPA au $\text{SO}_4^{\cdot-}$ pour obtenir un cation radical BPA ($\text{BPA}^{\cdot+}$), qui réagit rapidement avec H_2O par extraction d'hydroxyle ou réaction d'addition pour générer un radical (hydroxyle) [17]. Le pic à 16,45 min ($m/z=134$) est attribué au 4-(prop-1-en-2 yl) phénol [18]. Le composé à 14.54 minutes ($m/z=94$) est attribuable à la molécule de phénol [19]. Les intermédiaires avec des temps de rétention de

Chapitre V: Activation du PMS par l'utilisation de rGO sous sonication : Efficacité de système catalytique sans métal pour la dégradation des polluant

12,83 minutes ($m/z=143$) et 15,01 minutes ($m/z=167$) sont attribués respectivement à l'acide 3,6-dihydroxyhexa-2,4-diénoïque et au 4-(2-hydroxypropan-2-yl)-catéchol [17] et [20]. L'ion à m/z 82, détecté à 8,52 minutes, peut être attribué au penta-1,4-diène-3-one [20].

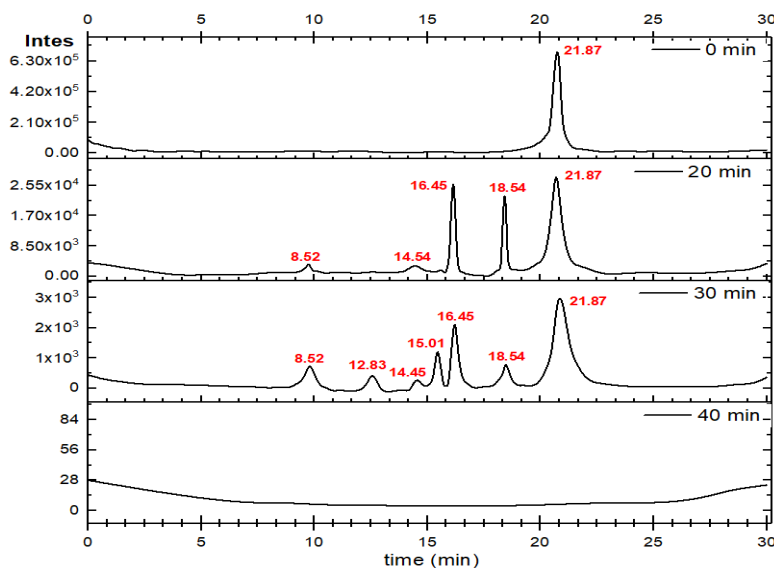


Figure V- 26. Chromatogrammes LC-ESI (-)-MS à ions totaux pour le suivi de la dégradation du BPA par oxydation en milieu aqueux, après des temps de réaction de 0, 20, 30 et 40 min

Il est bien connu que les radicaux $\text{SO}_4^{\bullet-}$ sont généralement impliqués dans les réactions de transfert d'électrons, contrairement aux radicaux HO^{\bullet} , qui peuvent participer à des réactions par abstraction d'hydrogène ou par addition [21]. De plus, le $\text{SO}_4^{\bullet-}$ est un radical sélectif qui réagit spécifiquement avec le cycle aromatique, tandis que le HO^{\bullet} peut réagir à la fois avec le cycle aromatique et la chaîne aliphatique. Bien que le radical OH^{\bullet} n'est pas sélectif, l'existence d'un groupe -OH donneur d'électrons dans le bisphénol A et l'attaque électrophilique du radical OH^{\bullet} peut augmenter la densité électronique du cycle aromatique, favorisant ainsi l'addition de OH^{\bullet} sur le cycle phényle du BPA, pour générer l'intermédiaire 1 [17] et [22]. Ceci a été porté dans une étude précédente sur la dégradation du BPA par POA [17]. La formation des intermédiaires 2-4 peut être produite par l'addition de HO^{\bullet} sur le cycle phénolique de BPA, suivie d'un clivage de liaison C-C et d'une réaction d'hydratation. Par la suite, l'ouverture du cycle a entraîné la formation d'acide 3,6-dihydroxyhexa-2,4-diénoïque et de penta-1,4-diène-3-one, qui peuvent être par la suite minéralisés en CO_2 et H_2O .

En se basant sur les intermédiaires de réaction identifiés, un mécanisme de dégradation du BPA par le système rGO /PMS sous ultrasons peut être schématiquement proposé (la figure V-27).

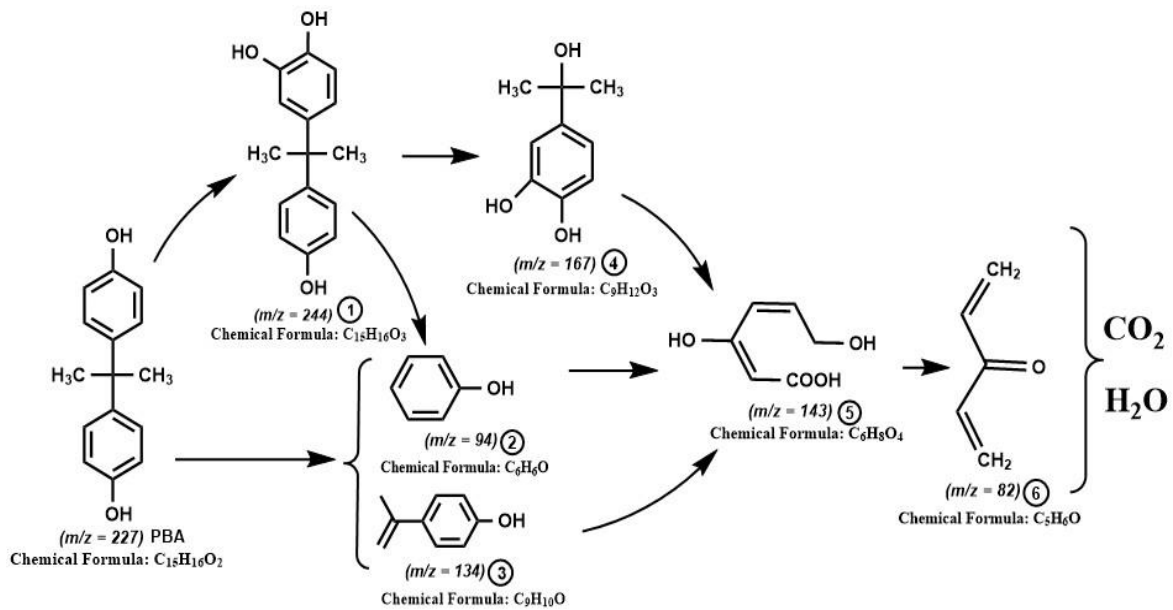


Figure V- 27. Mécanisme de dégradation proposé pour le BPA par réaction catalytique par rGO/PMS sous ultrasonication.

V-11. Mécanismes de dégradation du TC par le processus d'oxydation

La voie de dégradation de TC a été évaluée à l'aide de la méthode LC-ESI-MS. Comme on peut le voir dans la figure V-28, la dégradation de TC par le système rGO de 0,25 mg/mL et 1 mM PMS sous ultrasonication, s'est produite essentiellement dans les 15 premières minutes avec l'apparition de plusieurs intermédiaires. Le pic principal de tétracycline a été détecté à 11,46 minutes ($m/z=445$) et son intensité diminue progressivement. Les autres pics observés sur le spectre de LC-MS de TC sont probablement générés selon la séquence suivante : m/z 445 \rightarrow m/z 427 (perte H_2O) \rightarrow m/z 410 (perte NH_3) [23]. Après la réaction de TC avec PMS/rGO durant 15 minutes sous ultrasonifications, de nouveaux pics ont été détectés à des temps de rétention de 1,98, 2,3, 3,3, 10,1, 21,0, 23,7, 26,3 et 29,3 minutes.

La formation de ces intermédiaires résulte de différentes voies impliquant des réactions d'oxydation successives. En effet, l'addition du radical $\cdot OH$ préférentiel sur la double liaison C11a-C12 suivi d'un réagencement en position C12 génère l'intermédiaire primaire ($m/z = 461$) [24]. L'intermédiaire 2 détecté à $m/z=427$, désigné sous le nom d'anhydrotétracycline (ATC), est produit par une voie de déshydratation de la TC en C6 [25].

Chapitre V: Activation du PMS par l'utilisation de rGO sous sonication : Efficacité de système catalytique sans métal pour la dégradation des polluant

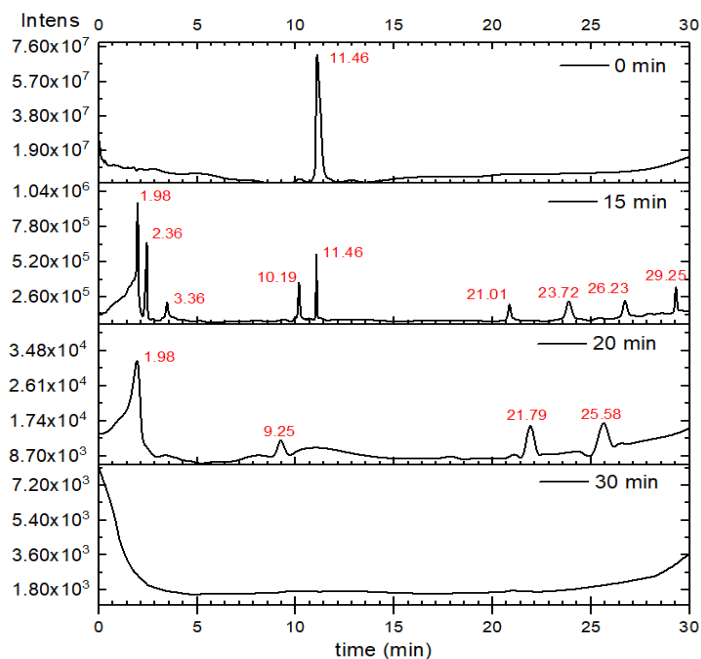


Figure V- 28. Chromatogrammes LC-ESI (-)-MS à ions total pour le suivi de la dégradation du TC par oxydation en milieu aqueux, après des temps de réaction de 0, 20, 15 et 30 min.

L'addition du radical HO[•] sur la double liaison C2-C3 de l'intermédiaire primaire 1 conduit à la formation d'un intermédiaire 3 avec $m/z = 477$ [26], Alors que l'oxydation de la double liaison en position C6a-C7 de l'intermédiaire 1 peut probablement donné l'intermédiaire 4 ($m/z = 509$) contenant un groupe acide carboxylique et un groupe cétone.

L'intermédiaire 5 ($m/z = 447$) peut-être formé par l'oxydation radicale du groupe -N(CH₃)₂ en C4, générant un groupe cétone. On peut supposer que l'intermédiaire 7 ($m/z = 525$) est produit à partir de 3 par oxydation de la double liaison C6a-C7 qui produit un groupe cétone et un groupe carboxylique en position C6a et C7, respectivement.

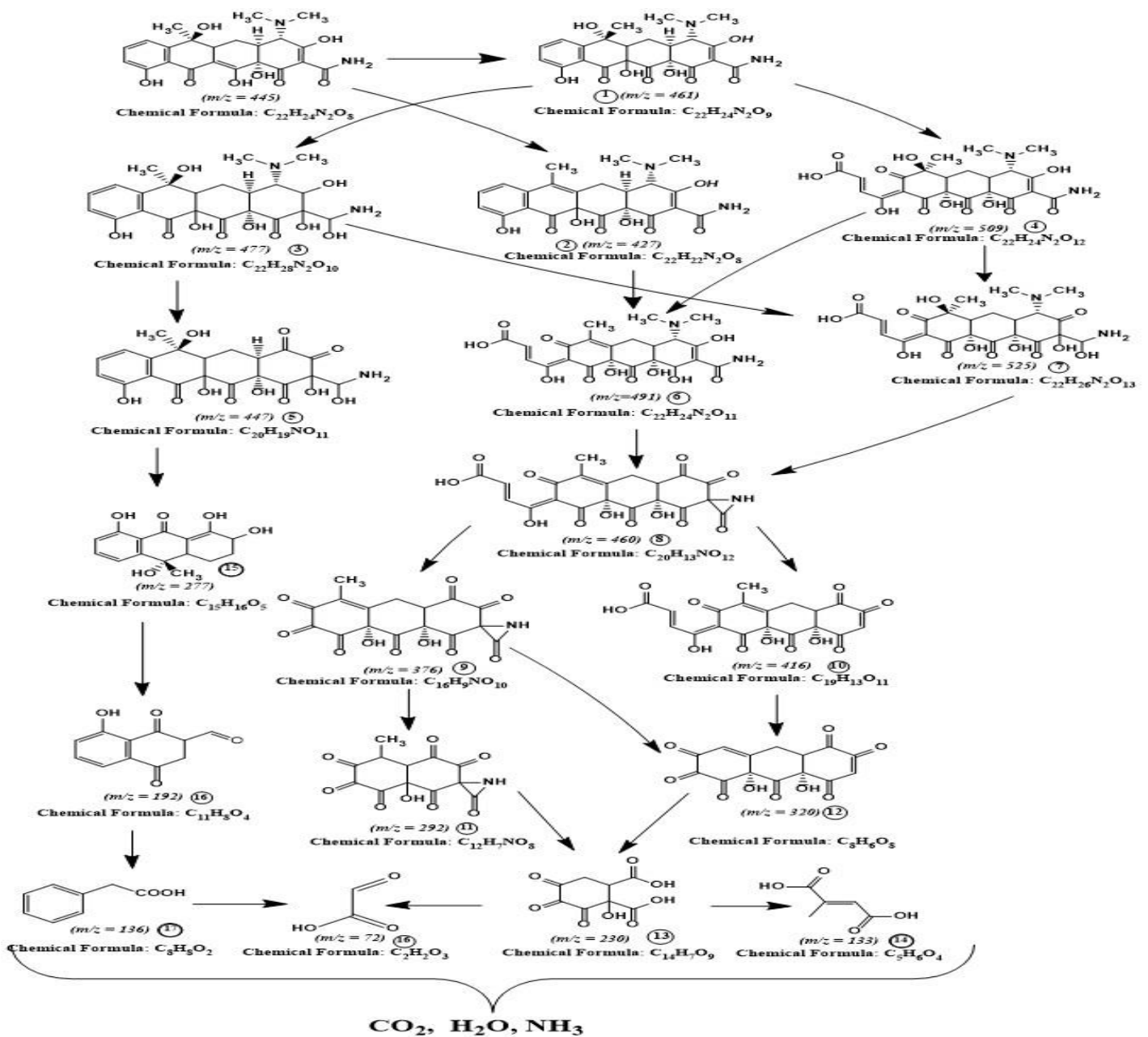
L'intermédiaire 7 peut également être généré par addition HO[•] sur la double liaison C2-C3 de l'intermédiaire 4 ($m/z = 509$), produisant un groupe hydroxyle et un groupe cétone sur les positions C2 et C3 respectivement.

L'intermédiaire 6 ($m/z = 491$) est formé par déshydratation de l'intermédiaire 4 à C6. L'intermédiaire 8 ($m/z = 460$) peut être formé par oxydation de N(CH₃)₂ de l'intermédiaire 6, suivie d'une déshydratation se référant à une élimination de deux molécules de H₂O en position C4 et C2. La double liaison carbone-carbone C10-10a et le groupe amide en C2 sont facilement oxydables par le radical [•]OH pour donner les intermédiaires 9 et 10 ; lorsque l'attaque a lieu au niveau de la double liaison carbone C10-10a, l'intermédiaire 9 ($m/z = 376$) est formé, tandis que lors d'une attaque [•]OH en position C2, l'intermédiaire 10 ($m/z = 416$) est produit.

L'oxydation de l'intermédiaire 9 par [•]OH aux positions C5a ou C11a conduit à la formation de l'intermédiaire 11 ($m/z=292$) ou bien de l'intermédiaire 12 ($m/z=320$). La

Chapitre V: Activation du PMS par l'utilisation de rGO sous sonication : Efficacité de système catalytique sans métal pour la dégradation des polluant

dégradation de l'intermédiaire 5 se poursuit peut-être par la rupture de la liaison simple carbone-carbone pour produire l'intermédiaire 13 ($m/z=277$), ce qui a également été signalé par d'autres études [26]. Ensuite, l'intermédiaire 13 peut être transformé en intermédiaire 14 ($m/z=192$) par perte des groupes méthyles et hydroxyles et rupture de la liaison simple C-C. L'intermédiaire 15 ($m/z=136$) est produit par addition d'hydrogène et dihydroxylation, de même que l'intermédiaire 17 ($m/z=133$), qui est l'acide 2-méthylfumérique, qui pourrait être le dernier sous-produit avant minéralisation complète. D'après les intermédiaires détectés de la réaction de dégradation, les voies possibles de la dégradation du TC, sont l'illustrées sur la figure V-29.



. Figure V- 29. Voies de dégradation proposées pour la tétracycline par la réaction catalytique avec le système rGO/PMS sous ultrasonication

V-12. Impacts des constituants naturels de l'eau

La figure V-30 montre les effets de diverses espèces de la matrice hydrique (Cl^- , NO_3^- , HCO_3^- , HCO_3^{2-} , PO_4^{3-} et acide humique) sur la dégradation du BPA, choisi comme un contaminant modèle.

Les concentrations des espèces (organiques et inorganiques dissoutes) de la matrice de l'eau ont été choisies de manière à ressembler aux caractéristiques typiques des eaux usées [33]. La plupart des espèces étudiées n'ont pas affecté de manière significative le processus de dégradation, à l'exception de l'acide humique qui a un impact négatif significatif sur la dégradation du BPA. Ce phénomène peut être attribué à divers processus comme l'adsorption d'acide humique à la surface du catalyseur, ce qu'a conduit à sa désactivation partielle [34] ou à la participation d'acides humique dans le procédé catalytique, selon les équations (V-7) et/ou (V-8) [33].

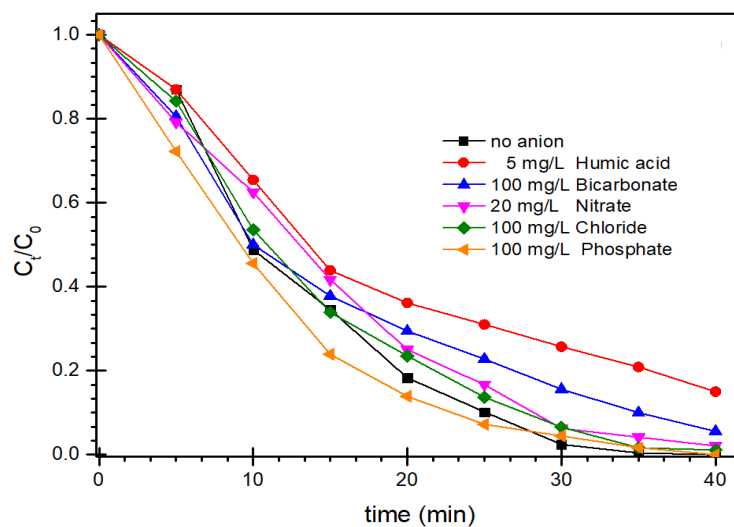
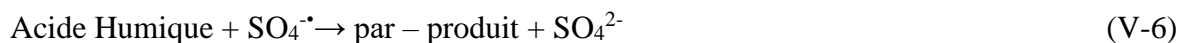


Figure V- 30. Effet de différentes espèces de la matrice aqueuse sur la dégradation du BPA ($100 \mu\text{M}$) [$\text{rGO} = 0.25 \text{ mg/mL}$, $[\text{PMS}] = 1 \text{ mM}$ sous ultrasons.

Notons aussi que la présence HCO_3^- a une impacte négative mais moins important que AH sur la dégradation du BPA, cela peut être dû au fait que le bicarbonate est considéré comme un puissant quencher de $\text{SO}_4^{\bullet-}$ et de OH^\bullet suivant les équations : (V-9) et (V-10) [33, 35],



$$(k_{\text{HCO}_3^-/\text{SO}_4^{\bullet-}} = 1,6 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1})$$



$$(k_{\text{HCO}_3^-/\text{HO}^\bullet} = 8,5 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1})$$

V-13 Conclusion

On a utilisé l'irradiation par ultrasons pour augmenter le taux de dégradation de divers polluants organiques tels que la rhodamine B (RhB), le bisphénol A (BPA) et la tétracycline (TC) par activation peroxymonosulfate (PMS) en présence de la r GO (oxyde de graphène) réduit. Ce procédé simple et efficace est appliqué dont des conditions ambiantes pour obtenir une dégradation complèment des polluantes cibles avec un taux d'élimination du carbone organique total (COT) supérieur à 85%.

L'analyse par résonance paramagnétique électronique (RPE) a révélé le rôle dominant des radicaux hydroxyles dans le processus de dégradation ainsi que l'importance des traces de métaux résiduels (Mn) dans la r GO. En effet, la dissolution du Mn dans le mélange d'acides a conduit à une diminution significative du taux de dégradation du RhB dans des conditions optimales de réaction d'oxydation par le système rGO/PMS sous ultrasonifications

Il ressort clairement de ces résultats que les métaux traces présents dans l'oxyde de graphène réduit ont une influence sur ses propriétés catalytiques. Un mécanisme possible de dégradation du BPA et du TC a été proposé sur la base d'une analyse LC-MS.

Références Bibliographiques

- [1] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, A.A. Firsov, Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films, 306 (2004) 666-669.
- [2] H. Sun, S. Liu, G. Zhou, H.M. Ang, M.O. Tadé, S. Wang, Reduced Graphene Oxide for Catalytic Oxidation of Aqueous Organic Pollutants, ACS Applied Materials & Interfaces, 4 (2012) 5466-5471.
- [3] X. Huang, X. Hou, J. Zhao, L. Zhang, Hematite facet confined ferrous ions as high efficient Fenton catalysts to degrade organic contaminants by lowering H₂O₂ decomposition energetic span, Applied Catalysis B: Environmental, 181 (2016) 127-137.
- [4] M.B. Ali, A. Barras, A. Addad, B. Sieber, H. Elhouichet, M. Férid, S. Szunerits, R. Boukherroub, Co₂SnO₄ nanoparticles as a high performance catalyst for oxidative degradation of rhodamine B dye and pentachlorophenol by activation of peroxymonosulfate, Physical Chemistry Chemical Physics, 19 (2017) 6569-6578.
- [5] C. Abed, C. Bouzidi, H. Elhouichet, B. Gelloz, M. Ferid, Mg doping induced high structural quality of sol-gel ZnO nanocrystals: Application in photocatalysis, Applied Surface Science, 349 (2015) 855-863.
- [6] C. Marinescu, M. Ben Ali, A. Hamdi, Y. Cherifi, A. Barras, Y. Coffinier, S. Somacescu, V. Raditoiu, S. Szunerits, R. Boukherroub, Cobalt phthalocyanine-supported reduced graphene oxide: A highly efficient catalyst for heterogeneous activation of peroxymonosulfate for rhodamine B and pentachlorophenol degradation, Chemical Engineering Journal, 336 (2018) 465-475.
- [7] R. Matta, K. Hanna, T. Kone, S. Chiron, Oxidation of 2,4,6-trinitrotoluene in the presence of different iron-bearing minerals at neutral pH, Chemical Engineering Journal, 144 (2008) 453-458.
- [8] J. Sharma, I.M. Mishra, V. Kumar, Degradation and mineralization of Bisphenol A (BPA) in aqueous solution using advanced oxidation processes: UV/H₂O₂ and UV/S₂O₈²⁻ oxidation systems, Journal of Environmental Management, 156 (2015) 266-275.
- [9] J. Sharma, I. Mishra, D.D. Dionysiou, V.J.C.E.J. Kumar, Oxidative removal of Bisphenol A by UV-C/peroxymonosulfate (PMS): Kinetics, influence of co-existing chemicals and degradation pathway, 276 (2015) 193-204.
- [10] A. Gogoi, P. Mazumder, V.K. Tyagi, G.G. Tushara Chaminda, A.K. An, M. Kumar, Occurrence and fate of emerging contaminants in water environment: A review, Groundwater for Sustainable Development, 6 (2018) 169-180.
- [11] P. Verlicchi, M. Al Aukidy, E. Zambello, Occurrence of pharmaceutical compounds in urban wastewater: Removal, mass load and environmental risk after a secondary treatment—A review, Science of The Total Environment, 429 (2012) 123-155.
- [12] G.V. Buxton, C.L. Greenstock, W.P. Helman, A.B. Ross, Critical Review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}/\cdot\text{O}^-$ in Aqueous Solution, 17 (1988) 513-886.
- [13] P. Neta, R.E. Huie, A.B. Ross, Rate Constants for Reactions of Inorganic Radicals in Aqueous Solution, 17 (1988) 1027-1284.
- [14] G. Wei, X. Liang, Z. He, Y. Liao, Z. Xie, P. Liu, S. Ji, H. He, D. Li, J. Zhang, Heterogeneous activation of Oxone by substituted magnetites Fe_{3-x}M_xO₄ (Cr, Mn, Co, Ni) for degradation of Acid Orange II at neutral pH, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 398 (2015) 86-94.
- [15] A. Amine-Khodja, A. Boulkamh, C.J.A.c.B.e. Richard, Phototransformation of metobromuron in the presence of TiO₂, 59 (2005) 147-154.
- [16] B. Darsinou, Z. Frontistis, M. Antonopoulou, I. Konstantinou, D. Mantzavinos, Sono-activated persulfate oxidation of bisphenol A: Kinetics, pathways and the controversial role of temperature, Chemical Engineering Journal, 280 (2015) 623-633.

Chapitre V: Activation du PMS par l'utilisation de rGO sous sonication : Efficacité de système catalytique sans métal pour la dégradation des polluant

- [17] A.O. Kondrakov, A.N. Ignatev, F.H. Frimmel, S. Bräse, H. Horn, A.I. Revelsky, Formation of genotoxic quinones during bisphenol A degradation by TiO₂ photocatalysis and UV photolysis: A comparative study, *Applied Catalysis B: Environmental*, 160-161 (2014) 106-114.
- [18] J. Choi, M. Cui, Y. Lee, J. Kim, Y. Son, J. Khim, Hydrodynamic cavitation and activated persulfate oxidation for degradation of bisphenol A: Kinetics and mechanism, *Chemical Engineering Journal*, 338 (2018) 323-332.
- [19] X. Li, Z. Wang, B. Zhang, A.I. Rykov, M.A. Ahmed, J. Wang, Fe_xCo_{3-x}O₄ nanocages derived from nanoscale metal-organic frameworks for removal of bisphenol A by activation of peroxymonosulfate, *Applied Catalysis B: Environmental*, 181 (2016) 788-799.
- [20] C.-Y. Wang, X. Zhang, H.-B. Qiu, W.-K. Wang, G.-X. Huang, J. Jiang, H.-Q. Yu, Photocatalytic degradation of bisphenol A by oxygen-rich and highly visible-light responsive Bi₁₂O₁₇Cl₂ nanobelts, *Applied Catalysis B: Environmental*, 200 (2017) 659-665.
- [21] E. Kusvuran, D. Yildirim, Degradation of bisphenol A by ozonation and determination of degradation intermediates by gas chromatography-mass spectrometry and liquid chromatography-mass spectrometry, *Chemical Engineering Journal*, 220 (2013) 6-14.
- [22] Q. Han, H. Wang, W. Dong, T. Liu, Y. Yin, H. Fan, Degradation of bisphenol A by ferrate(VI) oxidation: Kinetics, products and toxicity assessment, *Chemical Engineering Journal*, 262 (2015) 34-40.
- [23] F. Minisci, A. Citterio, C. Giordano, Electron-transfer processes: peroxydisulfate, a useful and versatile reagent in organic chemistry, *Accounts of Chemical Research*, 16 (1983) 27-32.
- [24] M. Molkenhain, T. Olmez-Hanci, M.R. Jekel, I. Arslan-Alaton, Photo-Fenton-like treatment of BPA: Effect of UV light source and water matrix on toxicity and transformation products, *Water Research*, 47 (2013) 5052-5064.
- [25] I. Dalmázio, M.O. Almeida, R. Augusti, T.M.A. Alves, Monitoring the Degradation of Tetracycline by Ozone in Aqueous Medium Via Atmospheric Pressure Ionization Mass Spectrometry, *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 18 (2007) 679-687.
- [26] A.M. Kamel, H.G. Fouda, P.R. Brown, B. Munson, Mass spectral characterization of tetracyclines by electrospray ionization, H/D exchange, and multiple stage mass spectrometry, *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 13 (2002) 543-557.
- [27] Y. Wang, H. Zhang, J. Zhang, C. Lu, Q. Huang, J. Wu, F. Liu, Degradation of tetracycline in aqueous media by ozonation in an internal loop-lift reactor, *Journal of Hazardous Materials*, 192 (2011) 35-43.
- [28] H. Shen, J. Wang, J. Jiang, B. Luo, B. Mao, W. Shi, All-solid-state Z-scheme system of RGO-Cu₂O/Bi₂O₃ for tetracycline degradation under visible-light irradiation, *Chemical Engineering Journal*, 313 (2017) 508-517.
- [29] D. Fu, Z. Chen, D. Xia, L. Shen, Y. Wang, Q. Li, A novel solid digestate-derived biochar-Cu NP composite activating H₂O₂ system for simultaneous adsorption and degradation of tetracycline, *Environmental Pollution*, 221 (2017) 301-310.
- [30] Y. Liu, X. He, Y. Fu, D.D. Dionysiou, Kinetics and mechanism investigation on the destruction of oxytetracycline by UV-254nm activation of persulfate, *Journal of Hazardous Materials*, 305 (2016) 229-239.
- [31] J. Wang, D. Zhi, H. Zhou, X. He, D. Zhang, Evaluating tetracycline degradation pathway and intermediate toxicity during the electrochemical oxidation over a Ti/Ti₄O₇ anode, *Water Research*, 137 (2018) 324-334.
- [32] J. Niu, H.-Z. Lin, S.-G. Jiang, X. Chen, K.-C. Wu, Y.-J. Liu, S. Wang, L.-X. Tian, Comparison of effect of chitin, chitosan, chitosan oligosaccharide and N-acetyl-d-glucosamine on growth performance, antioxidant defenses and oxidative stress status of *Penaeus monodon*, *Aquaculture*, 372-375 (2013) 1-8.

Chapitre V: Activation du PMS par l'utilisation de rGO sous sonication : Efficacité de système catalytique sans métal pour la dégradation des polluant

[33] W.-D. Oh, Z. Dong, Z.-T. Hu, T.-T. Lim, A novel quasi-cubic $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3$ catalyst prepared at low temperature for enhanced oxidation of bisphenol A via peroxymonosulfate activation, *Journal of Materials Chemistry A*, 3 (2015) 22208-22217.

[34] B.P. Chaplin, E. Roundy, K.A. Guy, J.R. Shapley, C.J. Werth, Effects of Natural Water Ions and Humic Acid on Catalytic Nitrate Reduction Kinetics Using an Alumina Supported Pd-Cu Catalyst, *Environmental Science & Technology*, 40 (2006) 3075-3081.

[35] J. Sharma, I.M. Mishra, D.D. Dionysiou, V. Kumar, Oxidative removal of Bisphenol A by UV-C/peroxymonosulfate (PMS): Kinetics, influence of co-existing chemicals and degradation pathway, *Chemical Engineering Journal*, 276 (2015) 193-204.

Chapitre VI

***L'activation hétérogène du monopersulfate par Co_3O_4 -rGO
pour la dégradation des polluants organiques.***

Chapitre VI : L'activation hétérogène du monopersulfate par rGO-Co₃O₄ pour la dégradation des polluants organiques.

Le sixième chapitre sera consacré à l'évaluation de la performance catalytique de composite rGO-Co₃O₄ pour l'activation de PMS dans le but de dégrader des polluants phénoliques. Une étude cinétique en fonction des paramètres de dégradation sera étudiée. Aussi l'effet de couplage du système rGO-Co₃O₄/PMS à l'irradiation par lumière visible a été étudié.

VI.1. L'activation du PMS par le catalyseur hétérogène Co₃O₄/rGO pour la dégradation du pentachlorophénol

VI-1-1. Evaluation de l'Activité catalytique

La figure VI-1a montre les courbes de la dégradation du pentachlorophénol dans différentes conditions expérimentales. On constate que l'élimination du PCP en présence de PMS (0,3 mM) seule est pratiquement nulle, ce qui indique la stabilité du PCP en présence de PMS, alors qu'une légère efficacité de 35 % d'élimination du PCP est observée en présence de 0,5 g/L du catalyseur rGO-10Co₃O₄ seule, ce qui peut être attribué à l'effet de l'adsorption. L'activité catalytique de catalyseur rGO-10Co₃O₄ en présence de 0,3 mM du PMS montre une efficacité élevée pour l'oxydation de 50 mM du PCP. Une dégradation complète est atteinte au bout de 14 minutes, comme le montre la figure VI-1 qui représente, les spectres obtenus de l'oxydation par UV-vis.

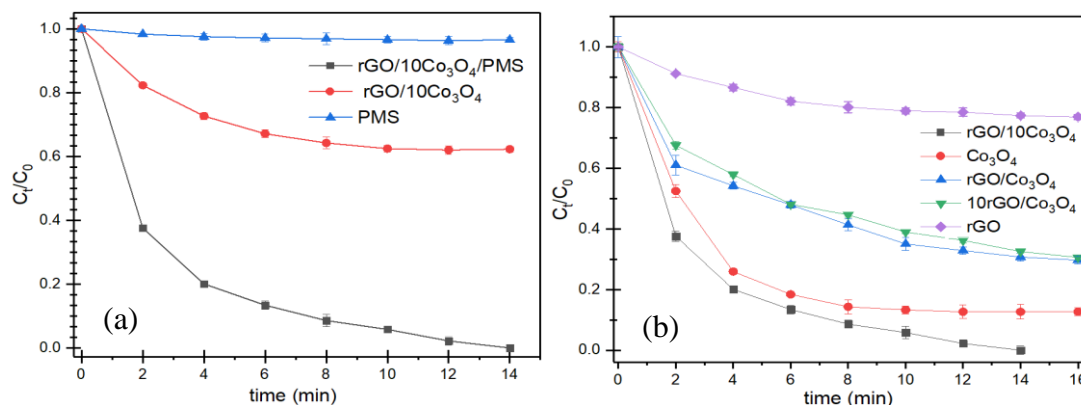


Figure VI- 1. Effet du rapport rGO-Co₃O₄ sur la dynamique de la dégradation du PCP, Conditions de réaction : [catalyseur] 0,5 = g/L, [PMS]= 0,3 mM, [PCP] = 50 mM et T= 25 °C.

La figure VI-1b illustre l'évaluation de variation de rapport rGO-Co₃O₄ optimal pour le processus de dégradation du PCP, les échantillons (0,5 g/L) des rGO, Co₃O₄, et rGO-Co₃O₄ avec des rapports en masse différents ont été testés pour la dégradation de 50 mM du PCP, par l'activation de 0,3 mM du PMS. Les résultats obtenus ont montré l'activité catalytique élevée

Chapitre VI : L'activation hétérogène du monopersulfate par rGO-Co₃O₄ pour la dégradation des polluants organiques.

du catalyseur rGO-10Co₃O₄ sur l'ensemble de la gamme des catalyseurs testés. On a observé que les différents rapports rGO sur le Co₃O₄ ont des activités catalytiques différentes, comparées à l'efficacité de dégradation du PCP à la même concentration de PMS. La plus grande efficacité de dégradation du PCP (100% après 14 min) a été obtenue pour le rapport rGO: Co₃O₄ = 1:10.

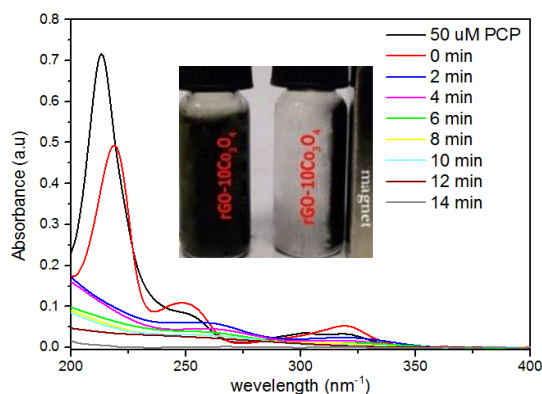


Figure VI- 2. Evolution en fonction du temps d'oxydation du spectre d'absorption UV Visible d'une solution aqueuse du PCP (50mM) en présence du rGO-10Co₃O₄ (0.5 g./L) et 0,3 mM du PMS.

Compte tenu de son effet catalytique le plus élevé, le rGO-10Co₃O₄ a été choisi pour des expériences d'optimisation des propriétés catalytiques plus en détail. En plus de son activité catalytique efficace, rGO-10Co₃O₄ peut également être récupéré par un champ magnétique externe (voir l'image insert de la figure VI-2), ce qui en fait un bon candidat dans une application environnementale comme catalyseur hétérogène.

VI-2. Optimisation des paramètres qui influencent sur la dégradation du PCP

VI-2-1. Influence de la charge du catalyseur

La figure VI-3(a) représente l'effet de la charge du catalyseur sur l'activation du PMS (0.3mM) pour la dégradation de (50 mM) de PCP. La cinétique de dégradation du PCP obéit à un modèle de pseudo premier ordre, avec un coefficient de corrélation ($R^2 > 0,982$), la cinétique de ce modèle est décrite par l'équation rapporté dans la section I-3-3-1

La dégradation du PCP à différentes concentrations du catalyseur suit bien le modèle cinétique du pseudo-premier ordre, illustré par figure VI-3(b). Il est connu que, l'augmentation de charge du catalyseur peut faire émerger des sites plus actifs pour réagir avec le PMS, ce qui favorise considérablement la génération de radicaux actifs. On observe une augmentation de la constante de vitesse de 0,201 ($R^2=0,980$), 0,324 ($R^2=0,992$) à 0,365 ($R^2=0,986$) min⁻¹ avec

Chapitre VI : L'activation hétérogène du monopersulfate par rGO-Co₃O₄ pour la dégradation des polluants organiques.

l'évolution de charge en catalyseur de 0,25, 0,50 et 0,75 g/L, respectivement. Cette amélioration de taux de dégradation réduit le temps nécessaire pour l'élimination complète du PCP de 20 minutes pour la concentration de 0,25 g/L et à 14 minutes pour la concentration en 0,50 g/L.

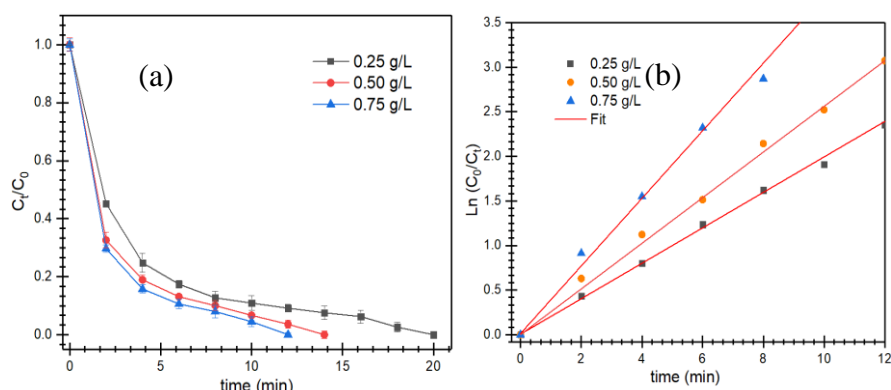


Figure VI- 3.(a) Effet de la concentration du catalyseur rGO-10Co₃O₄ sur la dégradation du PCP, (b) les courbes cinétiques de dégradation du PCP..

VI-2-2. Influence de la concentration du PMS

L'influence de la concentration de PMS sur la dégradation du PCP par le processus rGO-10Co₃O₄/PMS est illustrée par la figure VI-4. Le taux de dégradation, comme on peut le voir sur la figure VI-4(b), suit une cinétique du pseudo-premier ordre. Une amélioration de la performance du taux de dégradation avec l'augmentation de la concentration du PMS de 0,1 à 0,6 mM. Il en résulte que la constante de vitesse de dégradation augmente rapidement de 0,208 ($R^2=0,984$) à 0,394 ($R^2=0,992$) min^{-1} , puis elle diminue rapidement de 0,467 ($R^2=0,978$) à 0,152 ($R^2=0,988$) min^{-1} à mesure que la concentration en PMS augmente de 1 à 1,6 mM. Des résultats similaires ont été déjà rapportés dans la littérature [1, 2]. L'augmentation significative du taux de dégradation peut être due à l'attaque par des radicaux plus actifs tels que $\text{SO}_4^{\cdot-}$ et $\cdot\text{OH}$ aux faibles concentrations PMS. Alors que, la diminution du taux de dégradation peut être attribuée à un comportement du PMS n'ayant pas réagi, comme quencher des radicaux actifs selon les réactions suivantes [3].



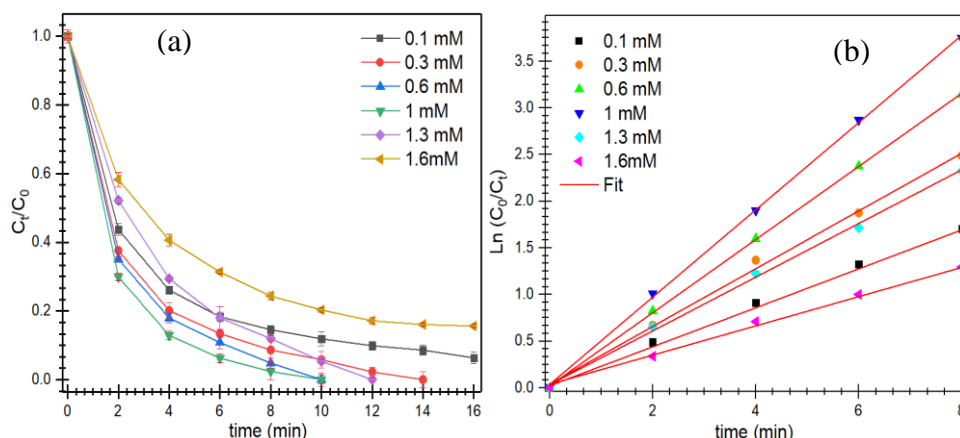


Figure VI- 4 (a) Effet de la concentration de PMS sur l'élimination du PCP. (b) les courbes cinétiques de dégradation.

VI-2-3. Influence de la concentration du PCP

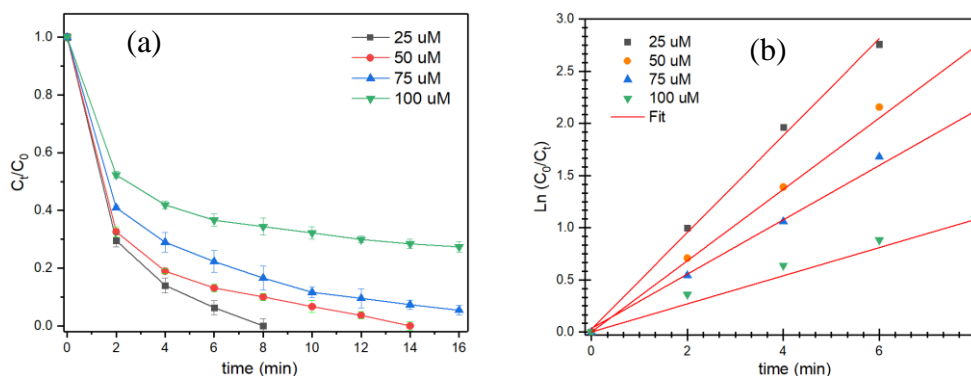


Figure VI- 5 (a) Effet de la concentration de PCP sur la dégradation. (b) les courbes cinétiques de dégradation. Conditions de réaction : catalyseur [rGO-10Co₃O₄] = 0,5 g/L, [PMS] = 0,3 mM, et $T = 25^\circ\text{C}$.

L'influence de la concentration initiale du PCP de 25 à 100 mM sur la dégradation a été évaluée en présence de 0,5 g/L du catalyseur rGO-10Co₃O₄ et de 0,3 mM du PMS, les graphes sont présentés sur la figure VI-5. Noté que, nous avons utilisé une solution de 1 mM du NaOH et une autre de 1 mM H₂SO₄ pour ajuster le pH initial de solution. Comme on peut le constater, l'efficacité de dégradation du PCP diminue avec l'augmentation de la concentration initiale. Le taux d'efficacité d'élimination a pu atteindre 100 % à une concentration initiale de 25 mM de PCP en 10 minutes. Alors que, le temps nécessaire pour atteindre une efficacité de dégradation complète passe à 14 minutes avec l'augmentations de la concentration initiale du PCP à 50 mM. L'augmentation de la concentration initiale a fait chuter l'efficacité du taux de dégradation à 95 puis à 85 % pour les concentrations en PCP de 75 à 100 mM, respectivement. Les constantes de vitesse apparente des réactions ont diminué de 0,464 ($R^2=0,993$), 0,324 ($R^2=0,992$), 0,260 ($R^2=0,986$) à 0,132 ($R^2=0,982$) min^{-1} avec l'augmentation de la concentration du PCP (25, 50,

Chapitre VI : L'activation hétérogène du monopersulfate par rGO-Co₃O₄ pour la dégradation des polluants organiques.

75, 100) mM, respectivement. Cette baisse d'efficacité de dégradation peut être attribuée à l'adsorption excessive du PCP sur le catalyseur, ce qui conduit à la saturation des sites actifs, d'où la faible activité catalytique pour l'activation du PMS. La faible efficacité de la réaction d'oxydation du PCP peut être aussi due au déficit en PMS, car les radicaux actifs produits seront rapidement consommés par les excès en PCP et les produits intermédiaires de dégradation. Des résultats similaires ont également été rapportés pour la dégradation des polluants par le peroxosulfate activé par les catalyseurs hétérogènes [2, 4, 5].

VI-2-4. L'influence de pH

L'influence du pH initial sur la dégradation du PCP par le processus rGO-10Co₃O₄/PMS, est étudiée et présentée par la figure VI-6. Les tests ont été réalisés pour une concentration de 50 mM de PCP et 0,5 g/l de catalyseur rGO-10Co₃O₄ pour l'activation de 0,3 mM de PMS à la température ambiante. Il est bien connu que le procédé d'oxydation avancée à base de radical sulfate peut se révéler plus efficace dans une plage de pH plus large que la réaction de Fenton classique [6]. La figure VI-6a illustre l'efficacité de dégradation du PCP en fonction du pH, il est clair que le taux de dégradation augmente considérablement à partir du pH initial de 5,2 pour atteindre l'efficacité la plus élevée à une valeur du pH = 6, alors qu'une diminution considérable de la dégradation a été observée à partir de pH = 7.

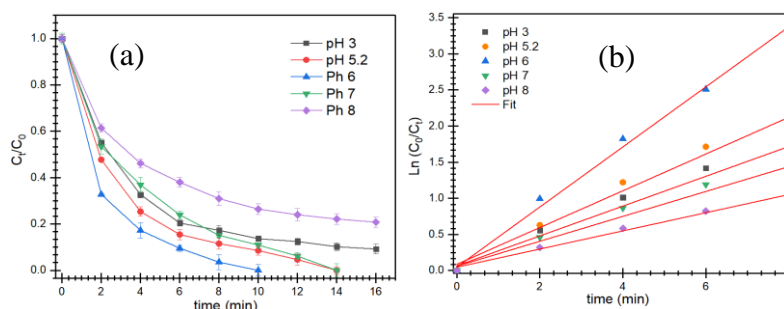


Figure VI- 6. Effet de pH initiale sur l'efficacité de dégradation du PCP. (b) Les courbes cinétiques de dégradation conditions de réaction : catalyseur [rGO-10Co₃O₄] = 0,5 g/L, [PMS] = 0,3 mM, [PCP] = 50 mM, T = 25°C.

En outre, les constantes de vitesse de la réaction (k_{app}) à différentes valeurs de pH sont déduites de la figure VI-6(b), qui montre une bonne corrélation avec le modèle cinétique de premier ordre. La meilleure dégradation du PCP se produit à pH = 6 et sa constante de vitesse de dégradation correspondante est de 0,474 ($R^2=0,986$) min^{-1} . La valeur k_{app} est de 0,302 ($R^2=0,985$) min^{-1} pour le pH neutre. Le pH = 5,2 naturel (sans ajustement de la solution) montre une constante de vitesse de 0,324 ($R^2=0,922$) min^{-1} . Dans le cas de pH plus acide, la cinétique

Chapitre VI : L'activation hétérogène du monopersulfate par rGO-Co₃O₄ pour la dégradation des polluants organiques.

a été sensiblement réduite k_{app} est de 0,206 ($R^2=0,986$) min^{-1} . Le PMS est considéré comme étant beaucoup plus stable dans les conditions acides [7], serait donc plus lente à des valeurs de pH relativement basses. Par contre, à pH plus basique une baisse significative de l'efficacité de la dégradation a été observée avec $k_{app} = 0,127$ ($R^2=0,985$).

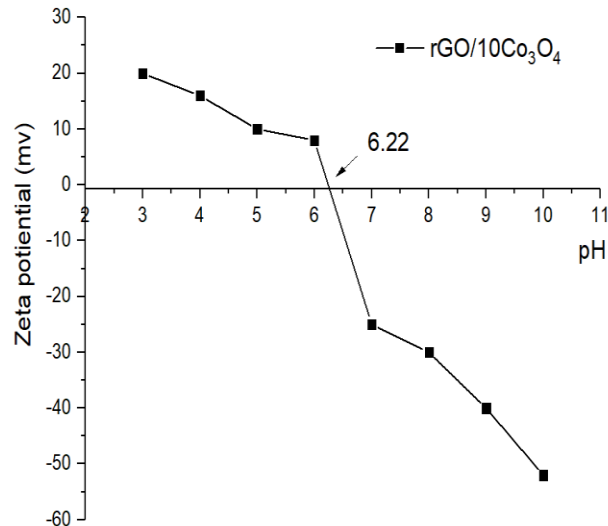


Figure VI- 7. Potentiel zêta de la suspensions rGO-10Co₃O₄ en fonction du pH.

Le pH définit la charge superficielle des nanoparticules de rGO-10Co₃O₄ par la traction ou le relargage de protons à travers des groupes hydroxyles de surface. La charge superficielle de rGO-10Co₃O₄ est positive à un pH inférieur au $\text{pH}_{\text{pzc}} = 6,22$ (voir la figure VI-7) avec un $\text{pH} < \text{PZC}$; si $\text{pH} > \text{PZC}$, la charge nette est négative. Par conséquent, l'état acide peut entraîner une charge positive à la surface du rGO-10Co₃O₄. Dans le cas d'une solution plus alcaline, la surface plus négative du catalyseur a une force électronique plus élevée pour repousser l'anion PMS négatif (en particulier, des anions PMS divalents qui pourrait se former à un $\text{pH} > 8$), ce qui réduit la quantité de PMS qui peut être catalysé (activé) à la surface de catalyseur, qui conduit à la base de l'efficacité de dégradation du PCP. Par contre, à l'état acide, l'effet d'inhibition du pH par la formation de la liaison H entre H^+ et le groupe O-O de HSO_5^- serait plus important, ce qui bloque la réaction du HSO_5^- avec la surface du catalyseur à charge positive. Des résultats similaires ont également été rapportés [2, 8]. De plus, le taux de dégradation le plus élevé s'est produit à des pH entre 7-6, ce qui laisse supposer que le procédé rGO-10Co₃O₄ convient parfaitement au traitement de l'eau potable, qui se produit généralement dans un environnement neutre.

VI-3. L'activation du PMS par le catalyseur hétérogène Co₃O₄/rGO pour la dégradation du BPA

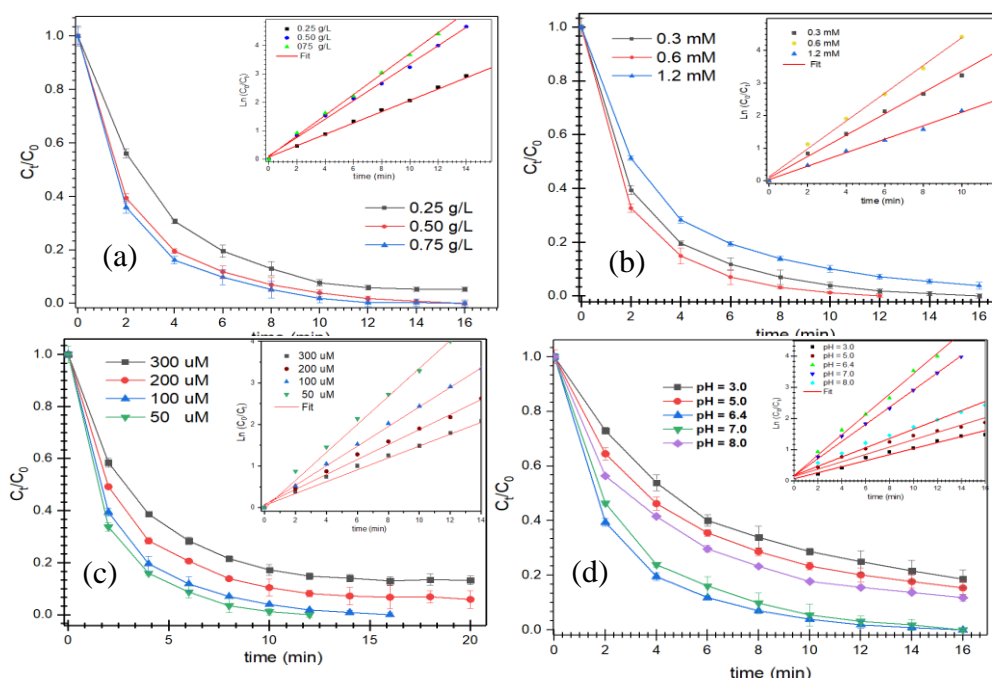


Figure VI- 8. Influence a) de la charge du catalyseur, b) de la concentration en PMS, c) de la concentration initiale de bisphénol A, et (d) pH de la solution initial sur la dégradation de PBA par l'activation de PMS en présence de rGO-10Co₃O₄.

L'activité catalytique du rGO-10Co₃O₄ a été étudiée pour l'activation catalytique du PMS en milieu aqueux pour l'oxydation de 100µM du bisphénol A en solution aqueuse, illustrée sur la figure VI-8. La cinétique de la dégradation du BPA a été étudiée à l'aide de deux modèles, la cinétique du premier ordre et celle du second ordre. Les équations intégrales des deux modèles sont présentées par les équations déjà rapporté dans la section I-3-3-1

Les paramètres obtenus à partir des modèles sont présentés dans le Tableau VI-1. Comme on peut constater que la cinétique du premier ordre présente de meilleurs résultats d'ajustement de coefficient de régression, ce qui suggère que la dégradation du PBA peut suivre la cinétique du premier ordre.

Chapitre VI : L'activation hétérogène du monopersulfate par rGO-Co₃O₄ pour la dégradation des polluants organiques.

Tableau VI- 1. Paramètres cinétiques de la dégradation du BPA

Condition de la réaction	Premier ordre		Seconde ordre	
	K ₁	R ²	K ₂	R ²
charge de rGO-10Co₃O₄ (g/L)				
0.25	0,198	0,991	0,109	0,936
0.50	0,321	0,987	0,110	0,920
0.75	0,360	0,996	0,105	
concentration du PMS (mM)				
0.3	0,321	0,997	0,110	0,966
0.6	0,456	0,998	0,101	0,936
1.2	0,207	0,996	0,095	0,945
concentration du BPA (μM)				
50	0,321	0,994	0,109	0,956
100	0,225	0,991	0,080	0,936
200	0,180	0,985	0,075	0,983
300	0,142	0,985	0,062	0,980

La charge du catalyseur joue un rôle important dans le système hétérogène des POA. La figure VI-8a montre le taux de dégradation de BPA (100 μM) sous différentes concentrations de catalyseur à 0,25, 0,50 et 0,75 g/L, en présence de 0,3 mM de PMS. L'efficacité du catalyseur est améliorée avec l'augmentation du dosage du catalyseur, en raison de l'existence d'un plus grand nombre de sites catalytiques actifs pour générer plus de radicaux HO[•] et SO₄^{•-} qui conduit une élimination de BPA [9, 10]. On peut noter que, la décomposition atteinte 92 % en 16 minutes à la concentration de 0,25 g/L du catalyseur. Alors que, l'augmentation de la concentration à 0,50 et 0,75 g/L a permis une dégradation de 100 % en 16 minutes. On note que, la teneur en catalyseur n'a pas affecté la cinétique de dégradation de manière significative. Cela peut être dû au fait que l'efficacité catalytique tend à être stable au fur et à mesure que le dosage du catalyseur augmente.

L'effet du PMS sur la dégradation de BPA (100 μM) est illustré à la figure VI-8b, l'efficacité catalytique augmente en raison de l'augmentation du PMS de 0,3 à 0,6 mM, ce qui permet de générer davantage de SO₄^{-2•} et HO[•] qui conduit à la dégradation du BPA.

Le taux d'oxydation a été affecté négativement lorsque la concentration d'oxone a été augmentée d'avantage, ce qui peut être dû à la neutralisation des radicaux sulfate par HSO₅⁻ et à la formation de SO₅⁻ moins réactif selon les réactions VI-2 et VI-3.

Chapitre VI : L'activation hétérogène du monopersulfate par rGO-Co₃O₄ pour la dégradation des polluants organiques.

L'effet de la concentration du BPA a été évalué et illustré dans la figure VI-8c. Il est clair que l'efficacité de la dégradation diminue quand la concentration en BPA augmente de 50 à 300 μM en présence de 0,3 mM de PMS avec 0,50 g/L du rGO-10Co₃O₄.

La figure VI-8c montre l'effet du pH de la solution initiale sur l'élimination du BPA. L'efficacité d'élimination augmente de 78 % à 100 % avec l'augmentation du pH de 3,0 à 7,0 en 16 minutes, puis diminue sensiblement à pH alcalin. Cette observation peut être attribuée à l'augmentation de charge négative à la surface du catalyseur avec le pH basique (voir la figure VI-7) [11]. Le phénomène a été discuté dans l'effet du pH sur la dégradation de PCP. Ce résultat peut être interprété, on se référant aux résultats des autres auteurs [12, 13], selon lesquels le pH optimal pour la décomposition du PMS activé par le Co (II) est presque neutre (c.-à-d. $4 < \text{pH} < 8$), par contre les milieux extrêmement acide et basique ne permettent pas l'activation de PMS par Co (II), car la capacité catalytique du Co (II) est profondément inhibée par la formation de Co(HO)₂ à la surface de rGO-10Co₃O₄[12].

VI-4. Evaluation de l'effet de couplage rGO-10Co₃O₄/PMS sous lumière visible

VI-4-1. L'activité catalytique du système rGO-10Co₃O₄/PMS/Vis

La figure VI-9 donne les résultats de la cinétique de la dégradation de 50 mM du PCP et 100 μM du BPA dans différents systèmes. Les expériences de contrôle ont montré que le PCP et PBA sont stables dans les systèmes PMS/Vis, révélant que le PMS ne peut pas être activé seulement par irradiation de la lumière visible. Près de 35 et 46 % de PCP et PBA a été éliminé en 20 minutes respectivement, probablement en raison de la forte capacité d'adsorption du catalyseur. Pour l'expérience avec rGO-10Co₃O₄ sous l'irradiation lumière visible, une légère amélioration de l'élimination de PBA a été observée (figure VI-9B), alors que aucun effet a été observé pour le PCP.

Dans le système, rGO-10Co₃O₄/PMS, la dégradation de PBA (100 μM) était assez importante avec une élimination de 95 % après 20 minutes. Alors que, sous irradiation vis une dégradation plus rapide et complète est obtenue pendant la réaction d'oxydation en 12 minutes. Ces résultats suggèrent que rGO-10Co₃O₄ sous-irradiation visible peut activer le PMS pour induire une forte dégradation du PBA par l'intermédiaire d'espèces réactives comme le SO₄⁻ et [•]OH. Ces résultats obtenues confirme la performance du système rGO-10Co₃O₄/PMS/Vis pour la dégradation du BPA.

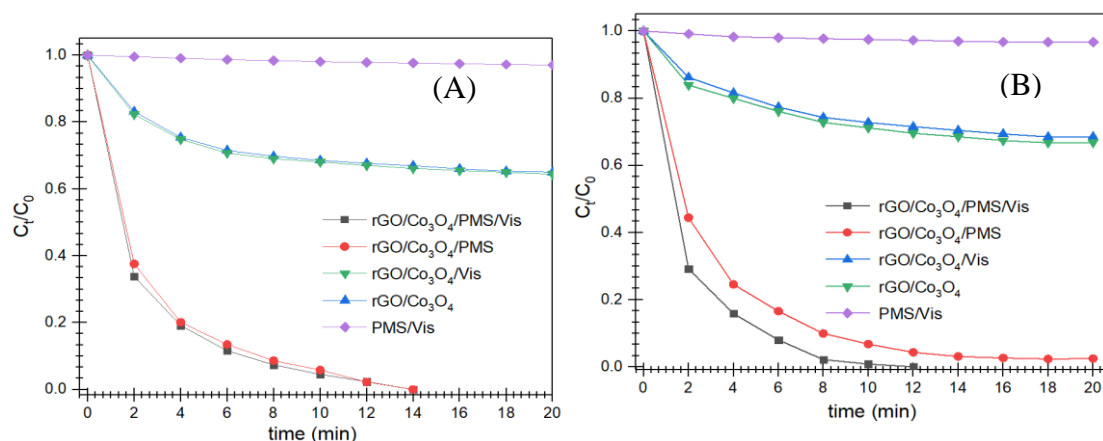


Figure VI- 9. Dégradation avec différents systèmes, (A) [PCP] = 50 mM et (B) [BPA] = 100 μ M. Conditions : [rGO-10Co₃O₄] = 0,5 g/L, [PMS] = 0,3 mM, puissance de la lampe = 0,3 W, et T = 25°C.

VI-4-2. Optimisation des paramètres système rGO/Co₃O₄/PMS/Vis la dégradation du BPA

Pour déterminer davantage l'efficacité du système rGO-10Co₃O₄/PMS/Vis pour la dégradation du BPA, on a étudié l'effet de différents paramètres de la réaction, notamment les concentrations de rGO-10Co₃O₄, PMS, BPA et du pH initial des solutions. Les résultats sont présentés dans la figure VI-10.

L'élimination du BPA à différentes concentrations de catalyseur en solution en présence de 0,3 mM du PMS sous irradiation de lumière visible est illustrée sur la figure VI-10a. Des résultats montrent une augmentation de la dégradation du BPA avec l'augmentation de la charge du rGO-10Co₃O₄ de 0,25 g/L à 0,75 g/L. Une élimination de 100 % du BPA est obtenue en 8 minutes avec une charge de 0,75 g/L du catalyseur. Une diminution d'efficacité catalytique d'oxydation de BPA a été observée avec l'augmentation en charge du rGO-10Co₃O₄ à 1 g/L. Bien que, l'amélioration de l'activité catalytique de dégradation est attribuée à la disponibilité accrue des sites actifs avec l'augmentation de la charge de catalyseur. Alors que, la diminution de l'efficacité de la dégradation peut être due au fait de la neutralisation des radicaux ou à la consommation peu efficace du PMS. Dans le cas où la charge du catalyseur est élevée. Cette observation a été déjà rapporté dans la littérature [14].

La figure VI-10b montre l'effet de la concentration du PMS sur le taux d'élimination de 100 μ M du BPA en présence de 0,5 g/L de rGO-10Co₃O₄. Les expériences montrent que le temps nécessaire à la dégradation complète du BPA diminue considérablement avec l'augmentation de la concentration de PMS de 0,1 à 1,0 mM en 20 à 6 min respectivement. Puis une réduction de l'efficacité de dégradation avec l'augmentation de PMS à 1,3 mM. Cette

Chapitre VI : L'activation hétérogène du monopersulfate par rGO-Co₃O₄ pour la dégradation des polluants organiques.

observation a déjà été discuté précédemment, l'excès du PMS pourrait entraîner la neutralisation des radicaux générés ($\cdot\text{OH}$ et $\text{SO}_4\cdot^-$).

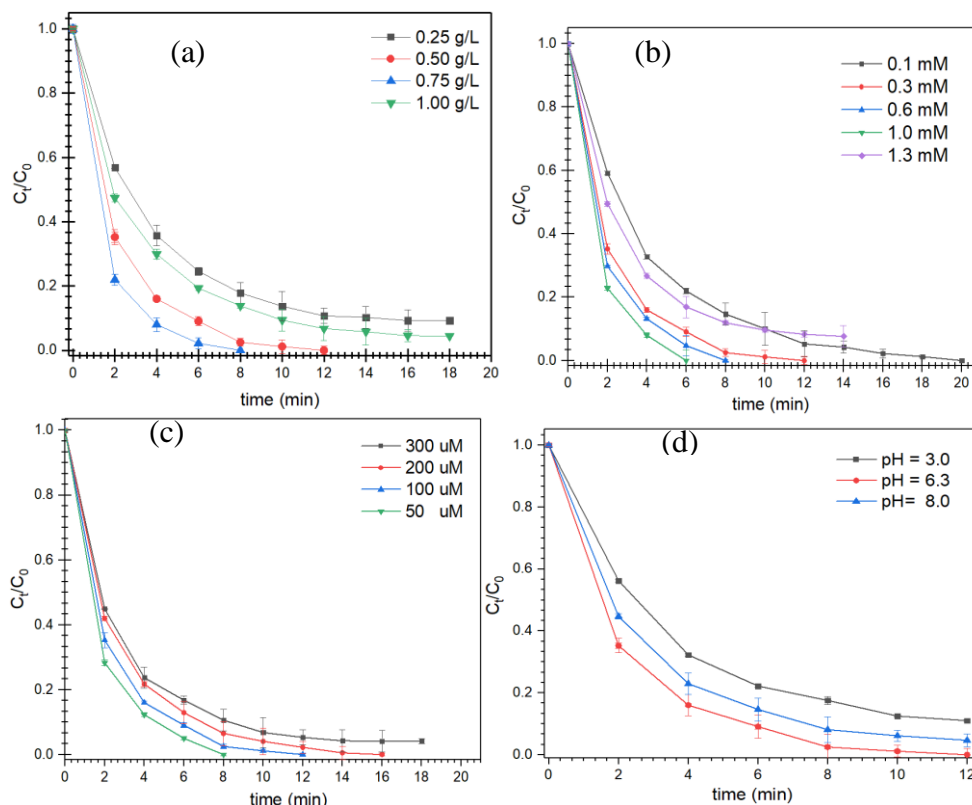


Figure VI- 10. Influence a) de la charge du catalyseur, b) de la concentration en PMS, c) de la concentration initiale de bisphénol A, et (d) pH de la solution initiale sur la dégradation de PBA par l'activation de PMS en présence de rGO-10Co₃O₄ sous irradiation de lumière visible.

L'influence du pH de la solution initiale sur la dégradation de 100 μM du BPA a également été étudiée à trois valeurs du pH différents, en présence de 0,3 mM PMS et 0,5 g/L du rGO-10 Co₃O₄ sous irradiation de lumière visible. Comme illustrée à la figure VI-10d, les observations montrent un comportement similaire à celle réalisées par l'effet du pH sans l'irradiation de lumière visible. Une augmentation de la cinétique de dégradation a été obtenue avec l'augmentation du pH initial, du pH = 3 à un rendement de dégradation maximum à un pH ~6, suivi d'une diminution considérable à des pH alcalins.

VI-5. L'analyse de taux de Minéralisation

Le carbone organique total (COT) est l'un des paramètres composites le plus important dans l'évaluation de la pollution organique de l'eau. Puisqu'il inclut tous les composés du carbone en une seule masse, il est défini avec précision et en quantité absolue. Par conséquent, cela peut être déterminé directement.

Chapitre VI : L'activation hétérogène du monopersulfate par rGO-Co₃O₄ pour la dégradation des polluants organiques.

Les résultats de la minéralisation ont été analysés en étudiant le contenu de la solution réactionnelle en COT. Les résultats des analyses sont portés sur la figure VI-11.

Le taux de minéralisation après une réaction d'oxydation de 50 mM du PCP par l'activation de 0,3 mM du PMS, en présence de catalyseur rGO-10Co₃O₄ est de 98 %, après une réaction de 14 minutes. Alors que, pour la réaction de 50 μ M du BPA dans les mêmes conditions. On remarque un taux de minéralisation de 91 %. Une amélioration du taux de minéralisation à 97 % pour la dégradation de 100 μ M du BPA après l'utilisation de système rGO-10Co₃O₄/PMS sous lumière visible. Les résultats de la dégradation du PCP et du PBA ont permis une minéralisation complète en CO₂ et H₂O.

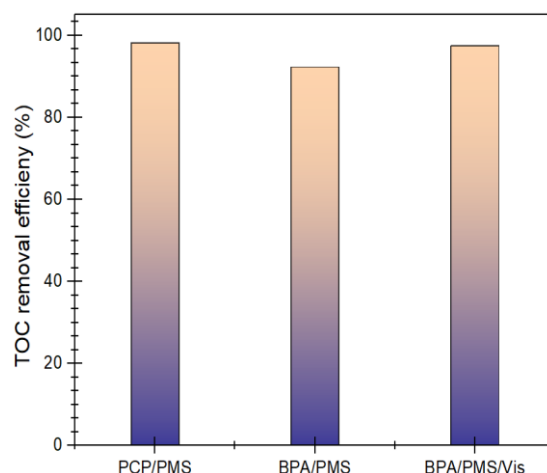


Figure VI- 11. Analyse du COT pour l'élimination du PCP/PMS, BPA /PMS en présence de rGO/Co₃O₄ et BPA en utilisant le système rGO/Co₃O₄/PMS/Vis.

VI-6. Analyse par chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC)

VI-6-1. Analyse par HPLC des produits de dégradation du PCP

L'analyse par chromatographie liquide à haute performance (HPLC) a été réalisée pour suivre la formation possible d'intermédiaires lors de la dégradation du PCP, la réaction d'oxydation est effectuée dans les conditions optimales pour la dégradation de 50 mM du PCP par l'activation du PMS en utilisons le catalyseur rGO-10Co₃O₄, à un pH de 5,2. Le pic du PCP est identifié avec un temps de rétention de ~ 24 minutes. Ce pic caractéristique de pentachlorophénol est complètement disparu après 14 minutes sans l'apparition de nouveaux pics. Les résultats suggèrent qu'une décomposition complète du PCP est produit en H₂O et CO₂,

Chapitre VI : L'activation hétérogène du monopersulfate par rGO-Co₃O₄ pour la dégradation des polluants organiques.

ce qui a été déjà confirmé par l'analyse de COT, indiquant que le système rGO-10Co₃O₄/PMS est très efficace pour la dégradation complète des polluants organiques.

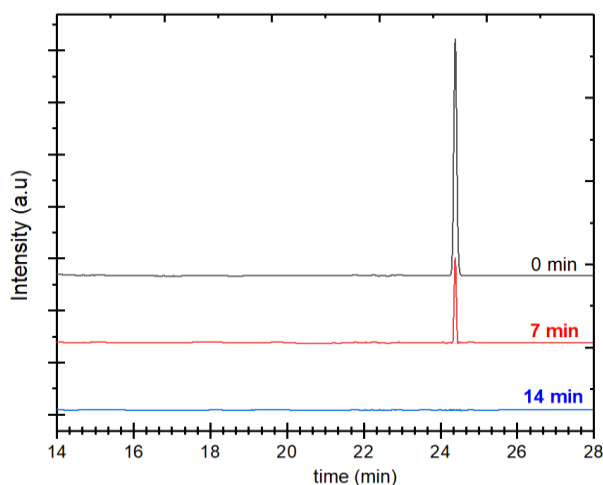


Figure VI- 12. Chromatogrammes HPLC de PCP enregistrés à une longueur d'onde de 215 nm

VI-6-2. Analyse par HPLC des produits de dégradation du PBA

Pour confirmer le processus de dégradation et détecter d'éventuels intermédiaires, les échantillons des solutions de BPA après la réaction d'oxydation sont analysés par HPLC équipée d'un détecteur UV-vis à 215 nm. Les variations dans le temps des chromatogrammes HPLC sont présentées dans la figure VI-13. Les réactions de dégradation du PBA de 100 μ M réalisées par le système rGO-10Co₃O₄/PMS/Vis dans les conditions optimales de performance à un pH de 6,4 et une concentration de 0,3 mM du PMS en présence de 0,5 g/L du rGO-10Co₃O₄.

L'analyse à t= 0 minutes révèle un pic intense à un temps de rétention de ~ 21 minutes, l'intensité de ce pic caractéristique du BPA diminue rapidement jusqu'à une disparition totale au bout de 12 minutes de réaction sans de nouveaux pics. Ces résultats indiquent qu'une dégradation complète de bisphénol A est produite en CO₂ et H₂O.

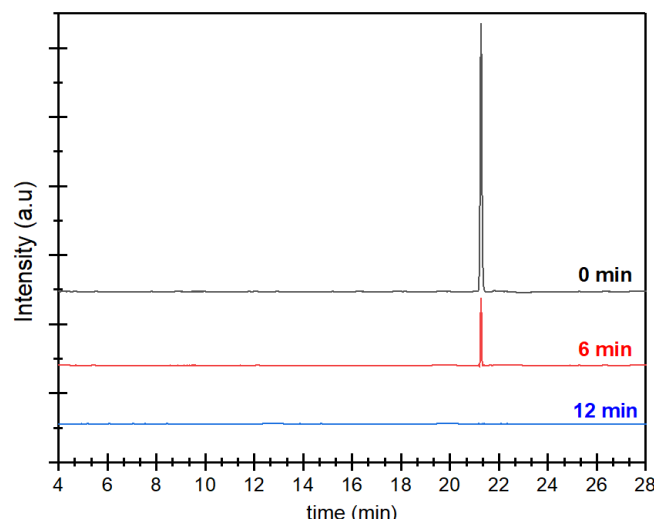


Figure VI- 13. Chromatogrammes de HPLC de PBA enregistrés à un longueur d'onde 215 nm.

VI-7. Étude de la recyclabilité de catalyseur

La stabilité est le caractère la plus importante pour un bon catalyseur solide dans la réaction solide-liquide, la réutilisabilité de rGO-10Co₃O₄ est alors testée. Une fois que la dégradation est terminée (1^{er} cycle), le catalyseur utilisé est recueilli par filtration et remis dans la solution fraîche du PCP sans aucun traitement. Ensuite, 0,3 mM de PMS a été ajouté et le deuxième cycle de dégradation est effectué. Ces étapes ont été répétées plusieurs fois. La réaction d'oxydation est réalisée suivant les conditions optimales, à une concentration de 50 mM de PCP et en présence 0,5 g/L de catalyseur rGO-10Co₃O₄ pour l'activation de 0,3 mM de PMS. Comme le montre la figure VI-14, après le cinquième cycle, l'élimination de PCP était encore de 100 % en 14 min, pour le catalyseur recyclé. Par la suite, le temps de dégradation a légèrement augmenté, à partir de 4^{ème} cycle à 18, 22, 36, 48 et 64 min pour le 5, 6, 7, 8 à 9^{ème} cycles, respectivement. Pour le système rGO-Co₃O₄/PMS. Ce résultat montre l'excellente stabilité du catalyseur hétérogène rGO-Co₃O₄ et aussi son efficacité pour activer l'oxone pour la dégradation des contaminants organique.

Des expériences similaires ont été effectuées pour tester la recyclabilité du système rGO-10 Co₃O₄/PMS sous lumière visible. Les résultats sont représentés sur la figure VI-15. On note que les réactions d'oxydation sont réalisées dans les conditions déterminées après optimisation, à une concentration de 100 µM du BPA dégradée par l'activation de 0,3 mM du PMS en utilisant 0,5 g/L d catalyseur rGO-10 Co₃O₄ sous une lumière visible. La performance de rGO-10Co₃O₄ pour générer des radicaux actifs capables d'éliminer les polluants récalcitrants organiques dans l'eau, n'est pas affectée après plusieurs cycles de réutilisation. Ceci justifie la possibilité

Chapitre VI : L'activation hétérogène du monopersulfate par rGO-Co₃O₄ pour la dégradation des polluants organiques.

d'utilisation de catalyseur rGO-10Co₃O₄ pour des applications environnementales pour les traitements des eaux.

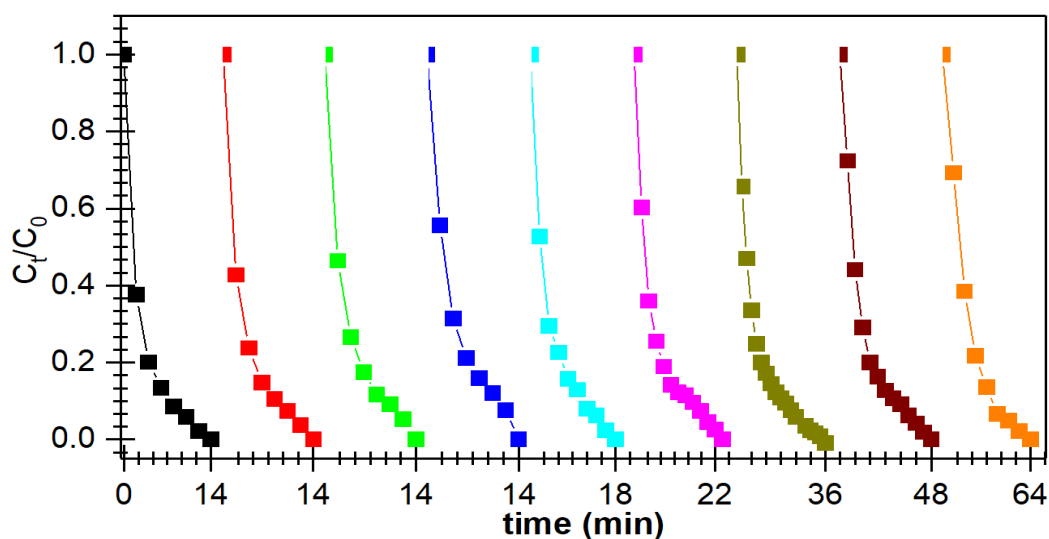


Figure VI- 14. Expériences de recyclage pour la dégradation catalytique du PCP en présence de 0,5 g/L rGO-10Co₃O₄ et de 0,3 mM du PMS. La concentration initiale de PCP est de 50 mM.

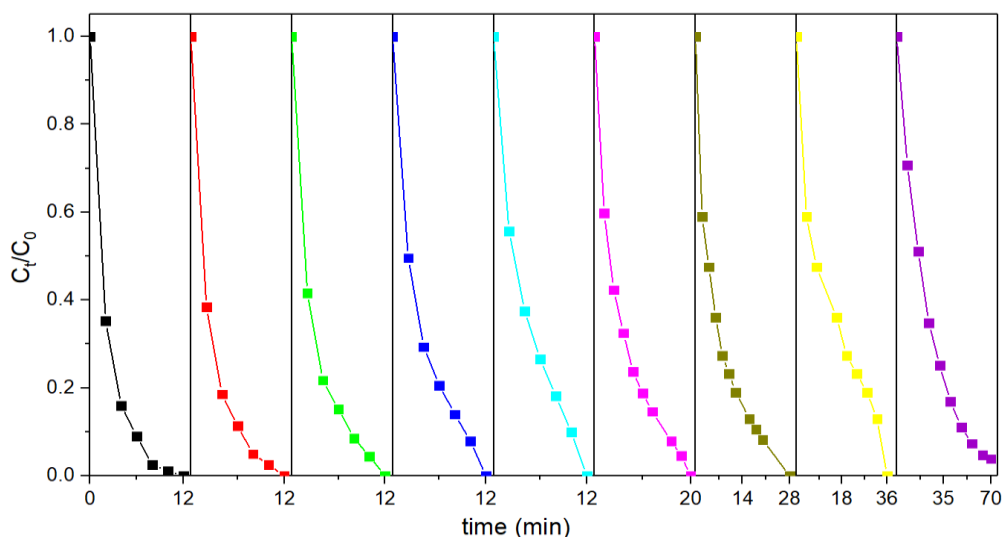


Figure VI- 15. Expériences de recyclage pour la dégradation catalytique du PBA en présence de 0,5 g/L du rGO-10Co₃O₄ et de 0,3 mM du PMS sous lumière visible. La concentration initiale de PBA est de 100 μ M.

VI-8. Evaluation de l'effet de métaux dans l'activité catalytique rGO-Co₃O₄

VI-8-1. Analyse chimique élémentaire ICP-OES

La teneur en ions Co et d'autres ions susceptibles d'influencer la réaction d'activation du PMS ont été analysés et quantifiés, une analyse par ICP-OES est effectuée sur le catalyseur

Chapitre VI : L'activation hétérogène du monopersulfate par rGO-Co₃O₄ pour la dégradation des polluants organiques.

rGO-Co₃O₄ avant et après la réaction d'oxydation, notons aussi qu'une analyse de solution de dégradation finale a été réalisée. L'ensemble des résultats sont présentés dans le Tableau VI-2.

Les résultats révèlent une teneur de 33,1 % de cobalt dans le catalyseur rGO-10Co₃O₄ avant la réaction d'oxydation par 0,3 mM du PMS et en comparaison avec la mesure réalisée après la réaction de dégradation montre une perte de 3,6 % de cobalt, cette dernière est relarguée par le catalyseur au cours de la réaction, qui est en bon accord avec des travaux déjà réalisés [15-17]. Ceci prouve aussi la bonne adhérence des nanoparticules de Co₃O₄ à la surface des feuilles de graphène.

Tableau VI- 2. Quantification de métaux obtenue par analyse ICP-OES

Echantillons	Aluminium	Cobalt	Chrome	Cuivre	Fer	Manganèse	Nickel	Zinc	Samarium	Etain
	mg/g									
rGO-10Co ₃ O ₄ *	18	331	0,05	0,15	1,00	1,25	0,35	0,15	-	-
rGO-10Co ₃ O ₄ **	20,63	295	0,067	0,100	3,00	1,10	0,23	0,17	-	-
	* Avant la réaction d'oxydation avec 0,3 mM de PMS									
	** Après la réaction d'oxydation avec 0,3 mM de PMS									
la solution final (g/L)	Aluminium	Cobalt	Chrome	Cuivre	Fer	Manganese	Nickel	Zinc	Samarium	Etain
	<0,005	2.1	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005

VI-8-2. Evaluation catalytique

Des études, précédentes ont montré que les ions telles que : Co²⁺ et Mn²⁺ peuvent activer le PMS [15]. Bien que ces études ont révélés une activité catalytique faible avec une cinétique de dégradation lente. Des expériences ont été réalisées afin de mettre en évidence le rôle des ions dans le processus d'activation du PMS.

Les résultats d'analyse par ICP-OES ont montré des teneurs importantes en Cobalt, manganèse et aluminium. Les ions des métaux détectés ont été testés pour la dégradation des polluants modèles utilisés dans les différents systèmes, les réactions ont été réalisées dans les conditions optimales pour l'activation de PMS. Les sels CoCl₂, MnCl₂ et AlCl₃ sont utilisés comme sources d'ion.

L'activité catalytique du Co (II), Mn (II) et Al (III), pour la dégradation du PCP et BPA a été évaluée dans une solution aqueuse. La réaction de dégradation a été effectuée dans une cuvette de quartz spectrométrique. 10 µL du catalyseur des différents sels (5 µM) a été ajouté dans une solution aqueuse de 2 mL de polluants modèles sous agitation constante. La solution a été agitée pendant environ 30 minutes pour atteindre un équilibre d'adsorption-désorption

Chapitre VI : L'activation hétérogène du monopersulfate par rGO-Co₃O₄ pour la dégradation des polluants organiques.

entre les polluant modèle et le catalyseur dans des conditions obscure. Ensuite, 2,4 μ L de 0,3 mM du peroxymonosulfate a été ajouté à la solution aqueuse.

Afin d'identifier les espèces actives dans le catalyseur rGO-10Co₃O₄, la performance des ions Co (II), Mn (II) et Al (III), pour l'activation de 0,3 mM de PMS nous avons étudiée la dégradation de 50 mM du PCP dans les mêmes conditions expérimentales, les résultats sont données dans la figure VI-16A. Le taux de la dégradation en présence d'ion Co (II) est de 65 % en 16 minutes et pour les ions de Mn (II) le taux de de dégradation est de 10 %, alors que les ions des Al (III) n'activent pas le PMS.

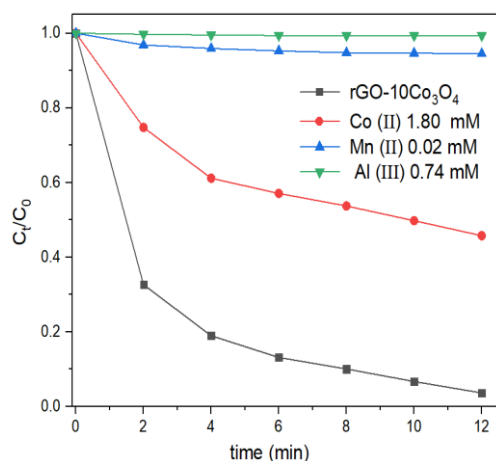


Figure VI- 16(A). Évolution de la dégradation catalytique de 50 mM du PCP en utilisant les ions détectés par ICP-OES en présence de 0,3 mM du PMS

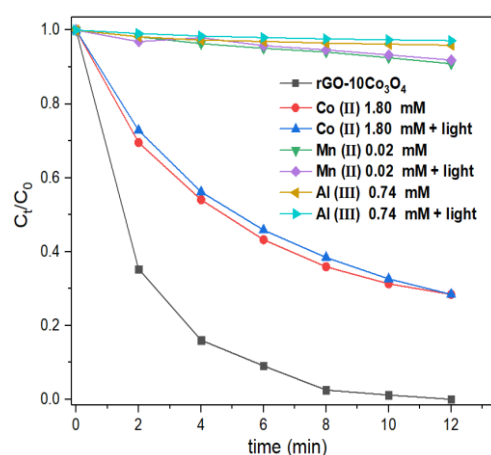


Figure VI- 16(B). Évolution de la dégradation catalytique de 100 μ M de PBA en utilisant les ions détectés par ICP-OES en présence de 0,3 mM du PMS sous lumière visible.

Dans les mêmes conditions expérimentales, l'activité catalytique des ions a été évaluée pour la dégradation de 100 μ M du BPA sous lumière visible et en présence de 0,3 mM du PMS, les résultats sont présentés sur la figure VI-16B. L'activité des ions Co (II) pour la dégradation de PBA est de 70 %, alors que l'activité catalytique d'activation du PMS par les ions Mn (III) et Al (III) est négligeable. Ces résultats suggèrent que les ions Co (II) sont les espèces actives des rGO-10Co₃O₄, mais on remarque que l'activité catalytique pour l'activation du PMS est restée moins importante à celle observée pour le système rGO-10Co₃O₄/PMS pour la dégradation du PCP ou pour le système rGO-10Co₃O₄/PMS/Vis pour la dégradation du PBA. Cette différence peut d'expliquer par l'activation de peroxymonosulfate qui se produit principalement par les ions Co (II) à la surface de catalyseur rGO-10Co₃O₄.

VI-9. L'étude du mécanisme catalytique

Il est bien connu que le $\text{SO}_4^{\cdot-}$, le HO^{\cdot} et le $\text{SO}_5^{\cdot-}$ peuvent être générés par l'activation de PMS [19, 20]. Le taux de neutralisation des radicaux oxydants par méthanol et le tert-butanol (TBA) varient entre 1.3 et 3.5 pour les radicaux HO^{\cdot} et entre 18 et 200 pour les radicaux $\text{SO}_4^{\cdot-}$. Le méthanol est un puissant quencher du $\text{SO}_4^{\cdot-}$ et du HO^{\cdot} grâce à sa plus grande réactivité ($2,5 \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) et HO^{\cdot} ($9,7 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$), tandis que le TBA est un inhibiteur efficace pour HO^{\cdot} ($6,0 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) et moins pour $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ($4,0 \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) [19, 20]. De plus, comparativement au $\text{SO}_4^{\cdot-}$ et au $\cdot\text{OH}$, le $\text{SO}_5^{\cdot-}$ est relativement inerte au TBA et au méthanol. Ainsi, les expériences d'inhibition réalisées avec de méthanol permettent de différencier la contribution du $\text{SO}_5^{\cdot-}$ et du $\text{SO}_4^{\cdot-}/\cdot\text{OH}$, tandis que celles faites avec la TBA permettant de distinguer entre la contribution de $\text{SO}_4^{\cdot-}$ et celle de $\cdot\text{OH}$ [21, 22].

Afin de comprendre le comportement de ces radicaux dans le système rGO-10 Co₃O₄/PMS, dans le processus de dégradation du PCP, on a ajouté du méthanol et du TBA au mélange de 50 mM du PCP et 0,3 mM du PMS en présence de 0,5 g/L du rGO-10 Co₃O₄. La figure VI-17 montre que le méthanol a inhibé presque complètement la dégradation du PCP, indiquant que la contribution du $\text{SO}_5^{\cdot-}$ est négligeable. On a remarqué aussi que le taux de dégradation diminue de façon insignifiante de 100 % à 20 % en présence de 100 mM du Méthanol. Alors qu'en présence de 100 mM du TBA, le taux de d'élimination du PCP est de 75 %. Cela révèle que, la cinétique de la dégradation du PCP est beaucoup plus faible en présence de Méthanol que celle avec le TBA. Dans le cas de la TBA, les radicaux $\text{SO}_4^{\cdot-}$ sont piégés à une vitesse plus faible que celle des radicaux $\cdot\text{OH}$, ce qui peut expliquer que les radicaux $\text{SO}_4^{\cdot-}$ présents dans le mélange réactionnel sont responsables de la dégradation du PCP.

Chapitre VI : L'activation hétérogène du monopersulfate par rGO-Co₃O₄ pour la dégradation des polluants organiques.

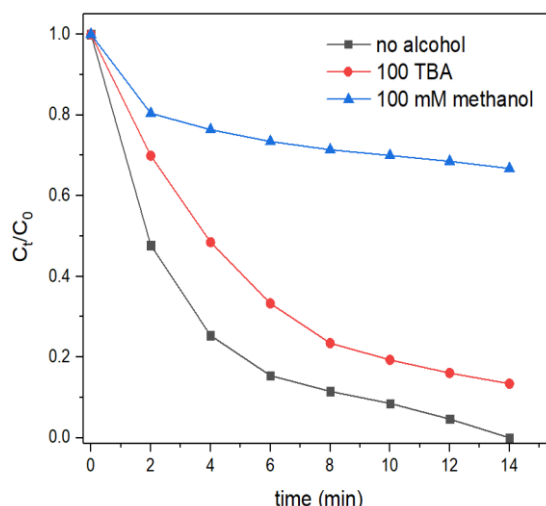


Figure VI- 17. Effet d'inhibition du méthanol et de la TBA sur la dégradation des PCP dans le procédé rGO-10Co₃O₄/PMS. Conditions: [rGO-10Co₃O₄] = 0,5 g/L, [PMS] = 50 mM et pH = 5,2.

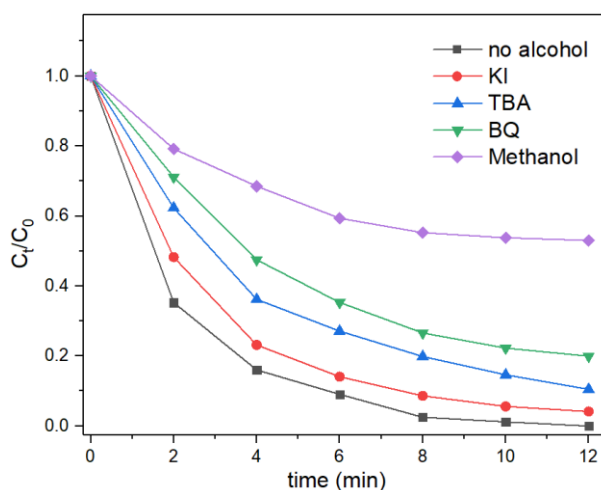


Figure VI-18. Effet d'inhibition sur la dégradation des PBA dans le procédé rGO-10Co₃O₄/PMS/Vis. Conditions: [rGO-10Co₃O₄] = 0,5 g/L, [PMS] = 100 μM, pH = 5,2 et 25 °C.

Dans le cas de système rGO-10 Co₃O₄/PMS/Vis. Il est généralement admis que plusieurs espèces réactives, telles que h⁺, ·OH, SO₄⁻, et O₂⁻ précipitent dans la photocatalyse des polluants organiques par PMS. Les réactions d'inhibition sont réalisées, en ajoutant quatre piègeurs de radicaux, le méthanol 100 mM, l'iodure de potassium 20 mM, le benzoquinone 100 mM et le t-butanol (TBA) 100 mM au milieu réactionnel, la réaction de dégradation de 100 μM du BPA est effectuée en présence de 0,3 mM du PMS et 0,5 g/L du rGO-10 Co₃O₄ sous irradiation de lumière visible. Les variations de la cinétique de la dégradation sont illustrées sur la figure VI-18. Lorsque 100 mM de méthanol a été ajoutée, on a observé une diminution remarquable de taux de dégradation du PBA de 100 % à 30 %, ce qui montre que les radicaux hydroxyles et sulfates ont été piégés (quenché) au cours de la réaction catalytique. Par contre, l'ajout de 100 mM du TBA, le taux de dégradation de BPA est passé à 65 %. Alors que, le BQ

Chapitre VI : L'activation hétérogène du monopersulfate par rGO-Co₃O₄ pour la dégradation des polluants organiques.

présente un effet inhibiteur beaucoup plus fort que le TBA et le KI, ce qui suggère aussi que le rôle de l' O₂^{•-} en cours de traitement est supérieur à celui du [•]OH et des trous h⁺. Les résultats des tests classiques de neutralisation, ont montré que les radicaux sulfates sont plus réactifs que les radicaux hydroxyles et les radicaux SO₄^{•-} sont les réactifs majeurs qui dominent la dégradation du BPA.

VI-10. Impacts des constituants naturels dans l'eau

Les espèces de la matrice hydrique peuvent influencer sur le devenir des composés cibles dans le milieu naturel, les sels inorganiques et les matières organiques sont omniprésentes dans les eaux usées, causant des eaux usées complexes, les réactions des radicaux libres dans le traitement des eaux usées sont affectées par la présence de ces constituants naturels [23, 24].

Afin d'évaluer les effets de différents anions inorganiques sur la dégradation catalytique des polluants organiques réfractaires, plusieurs sels inorganiques, NaCl, NaNO₃, Na₂CO₃, NaH₂PO₄ et Na₂SO₄, ainsi que l'effet des acides humiques, en tant que matière organique naturelle, ont été introduits dans les deux systèmes rGO-10Co₃O₄/PMS et rGO-10 Co₃O₄/PMS/Vis, respectivement.

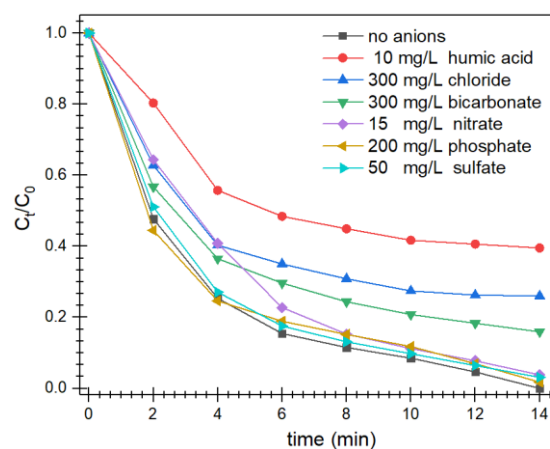


Figure VI-19. Effet de différentes espèces de la matrice aqueuse sur la dégradation de 0,3mM du PCP, dans les conditions $[rGO-Co_3O_4] = 0,5 \text{ mg/mL}$ et $[PMS] = 0,3 \text{ mM}$.

L'efficacité de la dégradation de 50 mM du PCP avec la présence de 0,5 g/L du rGO-10 Co₃O₄ et 0,3 mM du PMS a été évaluée avec l'ajout des différents anions, les résultats sont représentés dans la figure VI-19. Ils ont montré que l'AH, Cl⁻ et HCO₃⁻ ont exercé un impact négatif significatif sur la dégradation de PCP, alors que, les anions NO₃⁻, SO₄²⁻ et PO₄³⁻ n'ont pas eu d'impact significatif sur la dégradation du PCP. La performance du procédé de la dégradation du système rGO-10 Co₃O₄ /PMS a été testée en présence d'acides humiques (HA), qui sont l'une des principales substances organiques présentes dans les eaux usées. On remarque

Chapitre VI : L'activation hétérogène du monopersulfate par rGO-Co₃O₄ pour la dégradation des polluants organiques.

que, la cinétique de la dégradation de PCP est fortement affectée, en présence de 10 mg/L d'AH une dégradation de 40 % pendant les 14 minutes de la réaction d'oxydation. Cette variations peut être attribuée à la compétition entre le HA et PCP pour la consommation des radicaux libres générés par l'activation du PMS. (SO₄^{•-} et HO[•]) [24]. De plus, l'AH peut également saturer le catalyseur, ce qui entraîne la désactivation des sites catalytiques actifs pour l'activation du PMS.

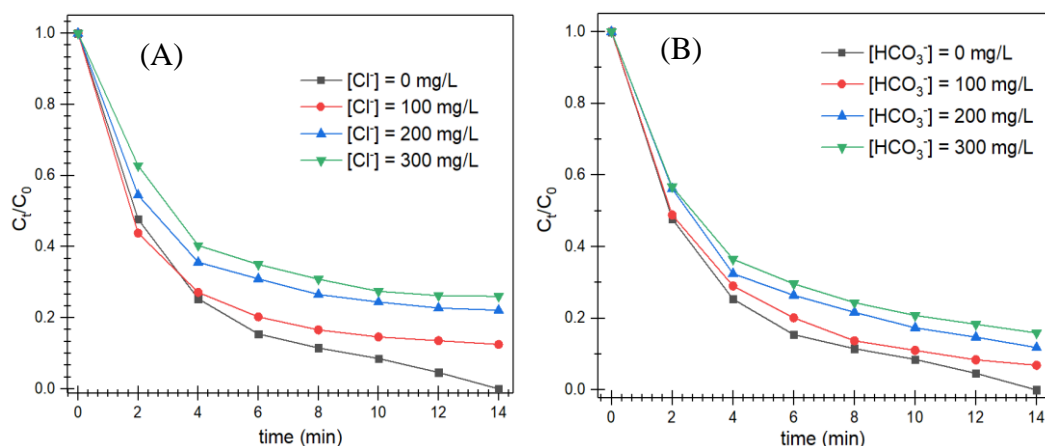
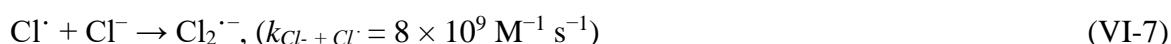
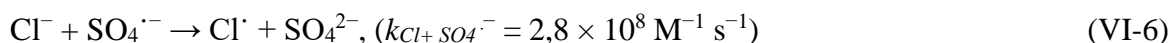


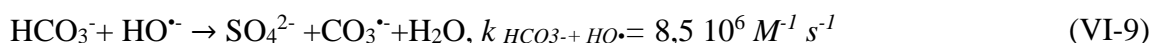
Figure VI- 18. Effet des concentrations de (A) Cl⁻ et (B) HCO₃⁻ sur l'efficacité d'élimination du PCP. Conditions de réaction : [PCP] = 0,3 mM, [PMS] = 0,3 mM, [rGO-10Co₃O₄] = 0,5 g L⁻¹, T = 25 °C, et pH= 5.3.

Les efficacités de dégradation diminuent considérablement et ont atteint 98,4, 97,2, 96,3, 65,2 et 53,2 % en présence de SO₄²⁻, PO₄⁻, NO₃⁻, HCO₃⁻ et Cl⁻, respectivement, après 14 minutes de réaction. On a observé que l'inhibition des anions inorganiques sur la dégradation du PCP est dans l'ordre suivant : Cl⁻ > HCO₃⁻ > NO₃⁻ > PO₄⁻ > SO₄²⁻. La figure VI-20 illustre l'efficacité de la dégradation du PCP par le système rGO-10Co₃O₄/PMS à différentes concentrations de Cl⁻ de 0 à 300 mg/L. L'efficacité de dégradation du PCP diminue de 100% à 53,2%. Cependant, l'ion chlorure est un piègeur important de SO₄^{•-} et peut réagir avec SO₄^{•-} pour produire Cl[•] qui sera ensuite converti en un radical plus faible Cl₂^{•-} (E₀ = 2,09 V), comme suit :



En présence de bicarbonate, l'efficacité catalytique du système rGO-Co₃O₄/PMS diminue à 65,2 % avec l'augmentation de la concentration en HCO₃⁻ de 0 à 400 mg/L. Il est connu que les ions bicarbonates (HCO₃⁻) sont des neutralisateurs (scavenger) de radicaux hydroxyles et sulfates efficace [21, 25]. Par conséquent, la présence d'ions bicarbonate aurait un effet négatif sur la dégradation du PCP, leur potentiel redox est de 1,78 V et leur capacité de piégeage des radicaux SO₄^{•-} et HO[•] est donnée par l'équations suivant [21, 25]:

Chapitre VI : L'activation hétérogène du monopersulfate par rGO-Co₃O₄ pour la dégradation des polluants organiques.



Bien que le NO_3^- puisse avoir un effet négatif sur la dégradation du PCP, son influence est très faible. Cela peut s'expliquer par l'adsorption et la réduction du NO_3^- à la surface du catalyseur rGO-10Co₃O₄ [26, 27], participant ainsi l'activation du PMS. Selon des études antérieures, un anion PO_4^{3-} à pH naturel peut induire la formation de $\text{SO}_4^{\bullet-}$ à partir du PMS, ce qui peut avoir un effet positif sur la dégradation du PCP. Cependant, une concentration élevée comme celle utilisée dans cette étude (100 mg/L) est nécessaire pour avoir un effet significatif sur la performance catalytique [24, 28]. Les ions SO_4^{2-} n'ont pas d'effets significatifs sur la dégradation du PCP, cela peut s'expliquer par la faible capacité de piégeage de ces ions, cette observation a été déjà signalée par d'autres études [24, 25, 29].

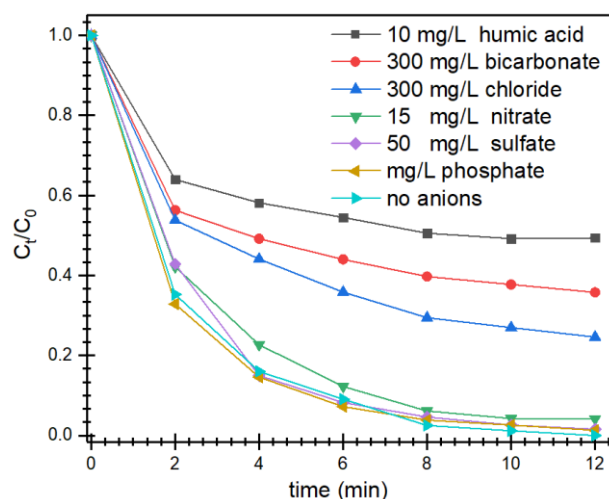


Figure VI- 19. Effet de différentes espèces de la matrice aqueuse sur la dégradation de 100 μM du BPA. suivant les conditions : [rGO-Co₃O₄]=0,5 mg/mL, [PMS]=0,3 mM, sous lumière visible.

La réaction d'oxydation de 100 μM du PBA est réalisée en présence de 0,5 g/L du rGO-10Co₃O₄ et 0,3 mM du PMS sous irradiation de lumière visible. L'efficacité catalytique de la dégradation de système diminue considérablement après l'ajout de 10 mg/L d'acide humique pour atteindre 55 %. L'influence négative de l'acide humique est déjà mentionnée dans cette étude et d'autres [24, 30]. En présence des différents anions les taux de dégradation ont atteint 97,4, 95,8, 94,3, 72,5 et 63,2 % pour SO_4^{2-} , NO_3^- , PO_4^- , Cl^- et HCO_3^- , respectivement, après 12 minutes de réaction. L'ordre d'inhibition de ces anions sur la cinétique de la dégradation est le suivant : $\text{HCO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{PO}_4^-$. Comme a été décrit précédemment l'effet de neutralisation des ions bicarbonate est élevé pour les radicaux actifs ($\text{SO}_4^{\bullet-}$, HO^{\bullet}), illustré par l'équation (VI-8) et (VI-9) [21, 25], qui a une influence négative sur la performance de la cinétique de la dégradation du PBA. L'ajout des ions chlorures a montré, un effet d'inhibition

Chapitre VI : L'activation hétérogène du monopersulfate par rGO-Co₃O₄ pour la dégradation des polluants organiques.

de la dégradation du PBA avec l'augmentation de la concentration en Cl⁻ de 0 à 200 mg/L, pour atteindre 72,5% en 12 minutes de réaction d'oxydation, comme l'illustre la figure VI-22. Cependant, lorsque la concentration en Cl⁻ a été portée à 300 mg/L, la cinétique de la dégradation de PBA s'est améliorée pour atteindre 95 %. Cette différence peut s'expliquer comme suit, certains anions Cl⁻ prouvent réagir avec le SO₄^{•-} pour générer du Cl[•] et d'autres anions Cl⁻ peuvent participer à la formation du Cl₂ et du ClOH avec la formation le Cl[•] [23, 31]. Le Cl₂ et le ClOH générés sont actifs pour réagir avec le HSO₅⁻ par transfert d'électrons, ce qui conduit l'amélioration de l'activité catalytique du système rGO-10Co₃O₄/PMS/Vis avec de fortes concentrations en Cl⁻, ce qui peut être illustré par les équations (VI-10) et (VI-11) [23, 31].



L'effet des autres anions sur l'activité catalytique de système rGO-10Co₃O₄/PMS/Vis pour la dégradation du PBA est faible. Cette activité peut être attribuée aux mêmes mécanismes déjà abordé dans ce chapitre. Il est à noter que, l'effet d'inhibition de bicarbonate est plus important pour le système rGO-10Co₃O₄/PMS/Vis que pour le rGO-10Co₃O₄/PMS. Ce qui peut être dû à la compétition entre le bicarbonate et le PBA pour la réaction avec les espèces photo-oxydation généré, les bicarbonates sont surtout considérés comme des piègeurs (quencher) HO[•] et SO₄^{•-}. De plus, les radicaux carbonates (CO₃⁻/HCO₃⁻) ont une réactivité (E° = 1,78 Vs) plus faibles que les radicaux [•]OH et SO₄^{•-} [32]. Il est également possibles que les radicaux CO₃⁻ soit généré par la réaction (HCO₃⁻ + h⁺_{VB} → CO₃⁻ + H₂O), ce qui peut inhiber la formation des radicaux très actifs [•]OH à la surface de catalyseur rGO-10Co₃O₄ par le mécanisme de photo-oxydation (h⁺_{VB} + H₂O → HO[•] + H⁺). L'action des anions CO₃⁻ sur les composés organiques ont une constante de vitesse inférieure (2 à 3 fois) à la réaction des radicaux [•]OH et SO₄^{•-} avec les contaminants [21]. Le bicarbonate agit aussi sur le potentiel d'oxydation des radicaux libres en augmentant le pH.

Chapitre VI : L'activation hétérogène du monopersulfate par rGO-Co₃O₄ pour la dégradation des polluants organiques.

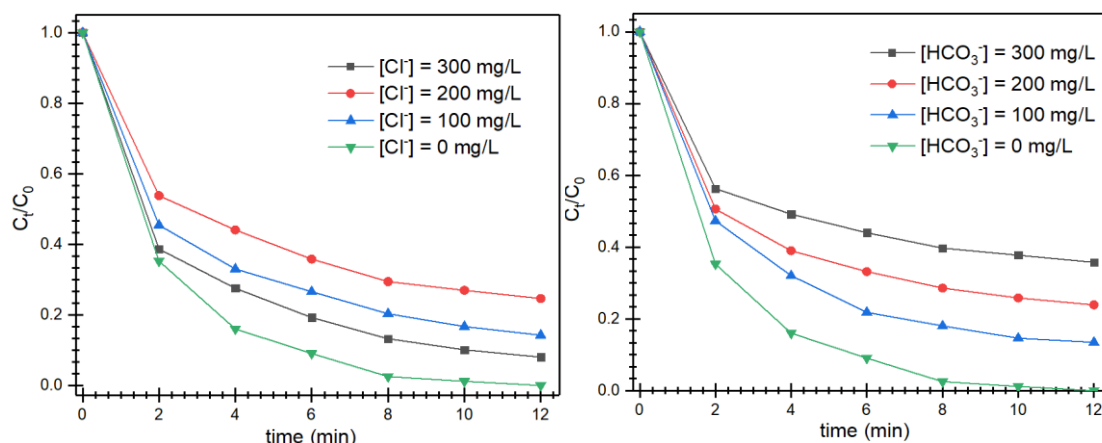


Figure VI- 20.Effet des concentrations de (A) $[Cl^-]$ et (B) $[HCO_3^-]$ sur l'efficacité d'élimination du PBA. Conditions de réaction : $[PBA] = 100 \mu M$, $[PMS] = 0,3 mM$, $[rGO-10Co_3O_4] = 0,5 g L^{-1}$, $T = 25 ^\circ C$ et $pH = 5,3$ sous irradiation de lumière visible.

VI-10. Conclusion

Il est démontré par les résultats des études d'activité catalytique, que le couplage des nanoparticules Co₃O₄ avec des feuilles de graphène a entraîné une activité catalytique plus élevée pour la dégradation du pentachlorophénol que le Co₃O₄ pur, attribuée aux rôles du rGO dans la dispersion des nanoparticules et l'activation du PMS.

Une étude a été réalisée en fonction des différents paramètres de fonctionnement, à savoir le pH, le dosage PMS et la charge du catalyseur, qui nous a permis de déterminer les conditions optimales de dégradation des produits phénoliques.

Le couplage rGO-10Co₃O₄//PMS avec l'irradiation sous lumière visible a augmenté l'efficacité de dégradation du système par rapport au bisphénol A. Les résultats de la minéralisation indiquent des taux à 98 % pour le PCP, alors pour BPA, il est de 91 % sans irradiation et 97 % avec irradiation de lumière visible.

La présence de chlorures et d'acides humiques dans la solution pourrait affecter de façon significative le taux de dégradation du PCP et du BPA, l'étude réalisée a mis en évidence l'effet négative de la présence de l'acide humique et des ions chlorure et bicarbonate.

Références bibliographiques

- [1] J. Deng, S. Feng, X. Ma, C. Tan, H. Wang, S. Zhou, T. Zhang, J. Li, Heterogeneous degradation of Orange II with peroxymonosulfate activated by ordered mesoporous MnFe₂O₄, *Separation and Purification Technology*, 167 (2016) 181-189.
- [2] C. Tan, N. Gao, Y. Deng, J. Deng, S. Zhou, J. Li, X. Xin, Radical induced degradation of acetaminophen with Fe₃O₄ magnetic nanoparticles as heterogeneous activator of peroxymonosulfate, *Journal of Hazardous Materials*, 276 (2014) 452-460.
- [3] Y.-H. Guan, J. Ma, X.-C. Li, J.-Y. Fang, L.-W. Chen, Influence of pH on the Formation of Sulfate and Hydroxyl Radicals in the UV/Peroxymonosulfate System, *Environmental Science & Technology*, 45 (2011) 9308-9314.
- [4] M.B. Ali, A. Barras, A. Addad, B. Sieber, H. Elhouichet, M. Férid, S. Szunerits, R. Boukherroub, Co₂SnO₄ nanoparticles as a high performance catalyst for oxidative degradation of rhodamine B dye and pentachlorophenol by activation of peroxymonosulfate, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 19 (2017) 6569-6578.
- [5] J. Choi, M. Cui, Y. Lee, J. Kim, Y. Son, J. Khim, Hydrodynamic cavitation and activated persulfate oxidation for degradation of bisphenol A: Kinetics and mechanism, *Chemical Engineering Journal*, 338 (2018) 323-332.
- [6] G.P. Anipsitakis, D.D. Dionysiou, Degradation of Organic Contaminants in Water with Sulfate Radicals Generated by the Conjunction of Peroxymonosulfate with Cobalt, *Environmental Science & Technology*, 37 (2003) 4790-4797.
- [7] W. Guo, S. Su, C. Yi, Z. Ma, Degradation of antibiotics amoxicillin by Co₃O₄-catalyzed peroxymonosulfate system, 32 (2013) 193-197.
- [8] T. Zhang, H. Zhu, J.-P. Croué, Production of Sulfate Radical from Peroxymonosulfate Induced by a Magnetically Separable CuFe₂O₄ Spinel in Water: Efficiency, Stability, and Mechanism, *Environmental Science & Technology*, 47 (2013) 2784-2791.
- [9] J. Sharma, I.M. Mishra, V. Kumar, Degradation and mineralization of Bisphenol A (BPA) in aqueous solution using advanced oxidation processes: UV/H₂O₂ and UV/S₂O₈²⁻ oxidation systems, *Journal of Environmental Management*, 156 (2015) 266-275.
- [10] K.-Y.A. Lin, Z.-Y. Zhang, Degradation of Bisphenol A using peroxymonosulfate activated by one-step prepared sulfur-doped carbon nitride as a metal-free heterogeneous catalyst, *Chemical Engineering Journal*, 313 (2017) 1320-1327.
- [11] L. Joseph, Q. Zaib, I.A. Khan, N.D. Berge, Y.-G. Park, N.B. Saleh, Y. Yoon, Removal of bisphenol A and 17 α -ethinyl estradiol from landfill leachate using single-walled carbon nanotubes, *Water Research*, 45 (2011) 4056-4068.
- [12] Y. Ji, C. Dong, D. Kong, J. Lu, New insights into atrazine degradation by cobalt catalyzed peroxymonosulfate oxidation: Kinetics, reaction products and transformation mechanisms, *Journal of Hazardous Materials*, 285 (2015) 491-500.
- [13] K.H. Chan, W. Chu, Degradation of atrazine by cobalt-mediated activation of peroxymonosulfate: Different cobalt counteranions in homogenous process and cobalt oxide catalysts in photolytic heterogeneous process, *Water Research*, 43 (2009) 2513-2521.
- [14] Y.-H. Guan, J. Ma, Y.-M. Ren, Y.-L. Liu, J.-Y. Xiao, L.-q. Lin, C. Zhang, Efficient degradation of atrazine by magnetic porous copper ferrite catalyzed peroxymonosulfate oxidation via the formation of hydroxyl and sulfate radicals, *Water Research*, 47 (2013) 5431-5438.

Chapitre VI : L'activation hétérogène du monopersulfate par rGO-Co₃O₄ pour la dégradation des polluants organiques.

- [15] A. Iyer, H. Galindo, S. Sithambaram, C. King'onde, C.-H. Chen, S.L. Suib, Nanoscale manganese oxide octahedral molecular sieves (OMS-2) as efficient photocatalysts in 2-propanol oxidation, *Applied Catalysis A: General*, 375 (2010) 295-302.
- [16] A. Al Nafiey, A. Addad, B. Sieber, G. Chastanet, A. Barras, S. Szunerits, R. Boukherroub, Reduced graphene oxide decorated with Co₃O₄ nanoparticles (rGO-Co₃O₄) nanocomposite: A reusable catalyst for highly efficient reduction of 4-nitrophenol, and Cr(VI) and dye removal from aqueous solutions, *Chemical Engineering Journal*, 322 (2017) 375-384.
- [17] L. Duan, B. Sun, M. Wei, S. Luo, F. Pan, A. Xu, X. Li, Catalytic degradation of Acid Orange 7 by manganese oxide octahedral molecular sieves with peroxymonosulfate under visible light irradiation, *Journal of Hazardous Materials*, 285 (2015) 356-365.
- [18] S.K. Ling, S. Wang, Y. Peng, Oxidative degradation of dyes in water using Co²⁺/H₂O₂ and Co²⁺/peroxymonosulfate, *Journal of Hazardous Materials*, 178 (2010) 385-389.
- [19] G.V. Buxton, C.L. Greenstock, W.P. Helman, A.B. Ross, Critical Review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}/\cdot\text{O}^-$ in Aqueous Solution, 17 (1988) 513-886.
- [20] P. Neta, R.E. Huie, A.B. Ross, Rate Constants for Reactions of Inorganic Radicals in Aqueous Solution, 17 (1988) 1027-1284.
- [21] J. Sharma, I.M. Mishra, D.D. Dionysiou, V. Kumar, Oxidative removal of Bisphenol A by UV-C/peroxymonosulfate (PMS): Kinetics, influence of co-existing chemicals and degradation pathway, *Chemical Engineering Journal*, 276 (2015) 193-204.
- [22] J. Zhang, M. Chen, L. Zhu, Activation of peroxymonosulfate by iron-based catalysts for orange G degradation: role of hydroxylamine, *RSC Advances*, 6 (2016) 47562-47569.
- [23] L. Hu, G. Zhang, M. Liu, Q. Wang, P. Wang, Enhanced degradation of Bisphenol A (BPA) by peroxymonosulfate with Co₃O₄-Bi₂O₃ catalyst activation: Effects of pH, inorganic anions, and water matrix, *Chemical Engineering Journal*, 338 (2018) 300-310.
- [24] W.-D. Oh, Z. Dong, Z.-T. Hu, T.-T. Lim, A novel quasi-cubic CuFe₂O₄-Fe₂O₃ catalyst prepared at low temperature for enhanced oxidation of bisphenol A via peroxymonosulfate activation, *Journal of Materials Chemistry A*, 3 (2015) 22208-22217.
- [25] X. Tian, P. Gao, Y. Nie, C. Yang, Z. Zhou, Y. Li, Y.J.C.C. Wang, A novel singlet oxygen involved peroxymonosulfate activation mechanism for degradation of ofloxacin and phenol in water, 53 (2017) 6589-6592.
- [26] A.D. Gordon, A. Smirnov, S.L. Shumlas, S. Singireddy, M. DeCesare, M.A. Schoonen, D.R.J.O.o.L. Strongin, E.o. Biospheres, Reduction of nitrite and nitrate on nano-dimensioned FeS, 43 (2013) 305-322.
- [27] H. Chen, Z. Zhang, M. Feng, W. Liu, W. Wang, Q. Yang, Y. Hu, Degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in water by persulfate activated with FeS (mackinawite), *Chemical Engineering Journal*, 313 (2017) 498-507.
- [28] X. Lou, L. Wu, Y. Guo, C. Chen, Z. Wang, D. Xiao, C. Fang, J. Liu, J. Zhao, S. Lu, Peroxymonosulfate activation by phosphate anion for organics degradation in water, *Chemosphere*, 117 (2014) 582-585.
- [29] R. Luo, C. Liu, J. Li, J. Wang, X. Hu, X. Sun, J. Shen, W. Han, L. Wang, Nanostructured CoP: An efficient catalyst for degradation of organic pollutants by activating peroxymonosulfate, *Journal of Hazardous Materials*, 329 (2017) 92-101.
- [30] B.P. Chaplin, E. Roundy, K.A. Guy, J.R. Shapley, C.J. Werth, Effects of Natural Water Ions and Humic Acid on Catalytic Nitrate Reduction Kinetics Using an Alumina Supported Pd-Cu Catalyst, *Environmental Science & Technology*, 40 (2006) 3075-3081.

Chapitre VI : L'activation hétérogène du monopersulfate par rGO-Co₃O₄ pour la dégradation des polluants organiques.

- [31] Y. Wang, X. Zhao, D. Cao, Y. Wang, Y. Zhu, Peroxymonosulfate enhanced visible light photocatalytic degradation bisphenol A by single-atom dispersed Ag mesoporous g-C₃N₄ hybrid, *Applied Catalysis B: Environmental*, 211 (2017) 79-88.
- [32] M. Golshan, B. Kakavandi, M. Ahmadi, M. Azizi, Photocatalytic activation of peroxymonosulfate by TiO₂ anchored on copper ferrite (TiO₂@CuFe₂O₄) into 2,4-D degradation: Process feasibility, mechanism and pathway, *Journal of Hazardous Materials*, 359 (2018) 325-337.

CONCLUSIONS GENERALE

CONCLUSIONS GENERALE

CONCLUSIONS GENERALE

Les travaux menés au cours de cette thèse ont porté, sur la réalisation des systèmes performant pour la dépollution de l'eau, par la photocatalyse et l'utilisation de peroxymonosulfate (PMS) activé en synergie avec les procédés POAs classique.

Dans un premier temps, des nanoparticules de $Zn_{0,95-x}Fe_{0,05}Al_xO$ ($x \leq 0,03$) ont été synthétisées par voie sol-gel, avec des précurseurs non toxiques, respectueuses de l'environnement. Au cours de cette partie, nous avons montré la possibilité d'obtenir des nanoparticules d'oxyde de zinc dopées et co-dopées en Fe^{3+} et/ou Al^{3+} tout en respectant la phase cristalline souhaitée. En effet, la caractérisation par un diffractomètre à rayons X sur l'ensemble des poudres synthétisées, indique la formation d'une structure hexagonale wurtzite pour tous les échantillons.. Le calcul de la taille a été obtenu par l'utilisation de la méthode de Williams et Hall, a montré que la taille de nanoparticules sont compris entre 15,33 et 8,15 nm.

L'analyse par microscopie électronique à transmission a confirmé la distribution de la taille calculée par la méthode de W-H, et révélé une forme quasi-sphérique des nanoparticules pour la composition $Fe_{0,05}Al_{0,01}O$. L'analyse des images HAADF (Annular dark-field imaging) et cartographie, confirme la co-existence des éléments Zn, O, Fe, Al sur l'ensemble des échantillons avec une distribution plus ou moins uniforme sur l'échantillon étudié $Zn_{0,94}Fe_{0,05}Al_{0,01}O$. Conformément aux résultats par XPS, qui révèlent aussi que le Fer dans les nanoparticules $Zn_{0,94}Fe_{0,05}Al_{0,01}O$ existe sous la forme d'un mélange Fe^{0+} , Fe^{3+} . de Fe^{3+} .

L'analyse des spectres UV-vis d'absorption présentent un seuil d'absorption à environ 367-383 nm qui peut être attribué à la transition d'électrons de la bande de valence à la bande de conduction. On a constaté une variation des positions de seuil en fonction de dopage. Pour la composition $Zn_{0,95}Fe_{0,05}Al_{0,01}O$ présente un décalage vers une longueur d'onde plus grande (décalage vers le rouge), ce qui améliore l'absorption dans le domaine de visible. La détermination du gap ont montré des valeurs compris entre 3,15 eV et 2.74 eV pour l'ensemble des échantillons. La composition $Zn_{0,94}Fe_{0,05}Al_{0,01}O$ a une valeur d'énergie de gap du 2,79 eV. Cette amélioration a été attribuée aux interactions d'échange (sp-d) avec le bord de bande de valence et de conduction. Cela peut être conforté vis-à-vis des résultats de calcul l'énergie d'Urbach. Les positions des bandes de conduction et de valence de toutes les compositions ont été déterminées. Les résultats obtenus ont servi à comprendre le mécanisme photocatalytique.

CONCLUSIONS GÉNÉRALE

L'évaluation de l'activité photocatalytique des catalyseurs a été testée sur la dégradation de Rhodamine B sous irradiation de lumière visible, puis sur la dégradation de phénol. Les résultats de suivi de l'évaluation de la dégradation par UV-vis ont montré une disparition complétée des pics caractéristiques de ces polluants. Les résultats des taux de minéralisation ont montré des valeurs de 94,7 % pour RhB et 54 % pour le phénol. En outre, l'identification des sous-produits de dégradation par LC-ESI-MS et le suivi de leurs cinétiques d'apparition et de disparition nous a permis de proposer un mécanisme de dégradation photocatalytique. L'étude réalisée sur le mécanisme de génération des espèces radicalaires responsables de la dégradation, montre la prédominance des radicaux $\cdot\text{OH}$ et les trous h^+ responsables de la dégradation.

Dans un deuxième temps, nous avons procédé à l'élaboration des nanomatériaux à base de l'oxyde de graphène commercial fourni par (*Graphenea*). L'oxyde de graphène réduit (rGO) a été obtenue par un procédé chimique classique à l'aide d'hydrazine. Ensuite, le nanocomposite a été synthétisé par un procédé en une seule étape à température ambiante, sous assistance des ultrasons. Les résultats des caractérisations ont montré, pour l'analyse Raman, qu'après la réduction du GO avec l'hydrazine, on a observé un décalage vers le bleu des bandes D et G, avec une augmentation du rapport d'intensité I_D/I_G , cela peut s'expliquer par la formation d'un nombre plus important des défauts. L'analyse par XPS a montré la bonne réduction de l'oxyde de graphène. Les caractérisations de nanocomposité du rGO-10Co₃O₄ par la microscopie électronique en transmission a révélé que les nanoparticules de Co₃O₄ ayant une taille uniforme comprise entre 1,5 et 2,5 nm, est répartie uniformément sur les nanofeuillets de graphène. L'analyse de cliché de diffraction électronique en aire sélectionnée (SAED), nous a permis de confirmer la formation Co₃O₄ monophasé. Ce résultat a été confirmé par l'analyse Raman. L'analyse par XPS de l'échantillon rGO-Co₃O₄ montre des pics dans le spectre de mesure de composite rGO-10Co₃O₄ appartenant aux Co2p, Co3p et Co3s, on peut dire que des NPs de cobalt ont été fixées aux feuilles des graphènes.

Les procédés d'oxydation avancés basés sur le radical $\text{SO}_4^{\cdot-}$ se sont également avérés être des techniques efficaces pour la décontamination de l'eau. Les radicaux sulfates, comme les radicaux HO^{\cdot} , ont un potentiel redox élevé, mais ont néanmoins une plus grande sélectivité vis-à-vis des composés organiques.

Ainsi, nous avons mis au point un système d'activation du PMS à partir d'oxyde de graphène réduit (rGO) sous irradiation par ultrasons dans le but de dégrader divers polluants tels que la rhodamine B (RhB), le bisphénol A (BPA) et la tétracycline (TC). L'étude de l'optimisation des conditions de la dégradation vis-à-vis de la concentration en PMS, charge de catalyseur, pH, et de la concentration des polluants ont été réalisés, les conditions optimales ont

CONCLUSIONS GÉNÉRALE

été ainsi déduite. L'analyse du COT a révélé qu'environ 86 % du RhB a été minéralisé et un taux supérieur 95 % pour PBA à et le taux de COT pour TC a révélé un taux est de 91 %. L'étude de la stabilité du catalyseur indique clairement la bonne stabilité du système rGO/PMS pour la dégradation du RhB sous ultrasonication. L'utilisation des inhibiteurs spécifiques, nous a permis d'élire le radical prédominant dans la dégradation de RhB. L'analyse par résonance paramagnétique électronique (RPE) a confirmé d'une part la prédominance des radicaux $\cdot\text{OH}$, et d'autre part une mise en évidence la présence des ions (Mn) résiduel de la réaction exfoliation par KMnO_4 pendant la préparation du GO. La présence de cette ion a été quantifiée par l'analyse par spectroscopie d'émission atomique par plasma à couplage inductif (ICP-AES) et RPE. Afin d'élucider le rôle du Mn sur le processus de dégradation, le rGO a été soumis à un traitement acide pendant 48 heures pour éliminer les traces de Mn. Bien que la composition chimique du rGO n'a pas été modifiée de façon significative par ce traitement chimique (résultats confirmés par analyse XPS et Raman), l'efficacité de dégradation a diminué lors de la dissolution du Mn. L'analyse par LC-ESI-MS, a aidé à la mise en évidence des mécanismes de décomposition TC et PBA mis en jeu.

L'utilisation de nanocomposite rGO- Co_3O_4 pour l'activation du PMS, dans le but de dégrader des produits phénoliques a été effectuée. L'évaluation de variation du rapport rGO- Co_3O_4 , nous a permis de déterminer la composition la plus efficace pour l'activation du PMS. Une étude cinétique en fonction des différents paramètres (la concentration du PMS, charge de catalyseur, pH, et la concentration des polluants) ont été réalisées. Les résultats ont montré une grande influence du pH initial sur la dégradation de pentachlorophénol, où les meilleurs taux de dégradation ont été détectés à pH = 6.

Le couplage rGO-10 Co_3O_4 /PMS avec l'irradiation sous lumière visible a augmenté l'efficacité de dégradation du système par rapport au bisphénol A. Les résultats du minéralisation indiquent des taux à 98 % pour le PCP, alors pour BPA, il est de 91 % sans irradiation et 97 % avec irradiation de lumière visible.

Les espèces présentes dans les eaux naturelles telles que les ions inorganiques et les substances humiques peuvent cependant affecter l'efficacité de ces systèmes en piégeant les radicaux $\text{HO}\cdot$ et $\text{SO}_4^{\cdot-}$, en s'adsorbant sur la surface des catalyseurs, en absorbant les radiations Vis et/ou en générant des intermédiaires réactifs qui peuvent intervenir dans la dégradation.

Annexes

Annexe I : Chromatogrammes en mode MRM des ions parents des intermédiaires réactionnelles de la rhodamine B

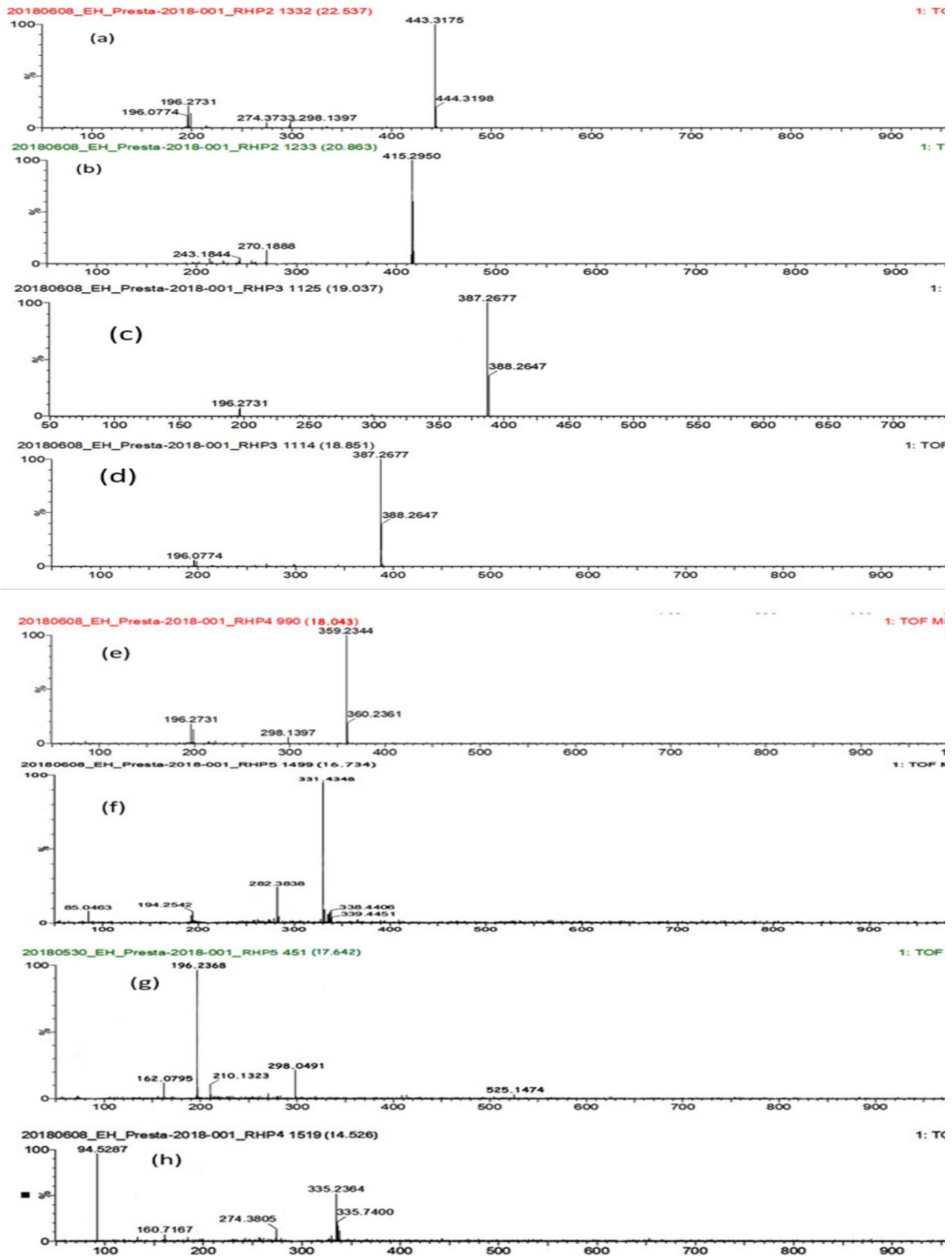


Figure 1: Tandem mass spectra of a) RhB; b) DERhB; c) bisDERhB1; d) bisDERhB2; e) trisDeRhB; f) Rh; g); h) 3H-xanthen-3-iminium and g) Phenol acquired in positive mode positive

Annexe II : Chromatogrammes en mode MRM des ions parents des intermédiaires réactionnelles de phénol

Chromatogrammes en mode MRM des ions parents des intermédiaires réactionnelles de Phénol

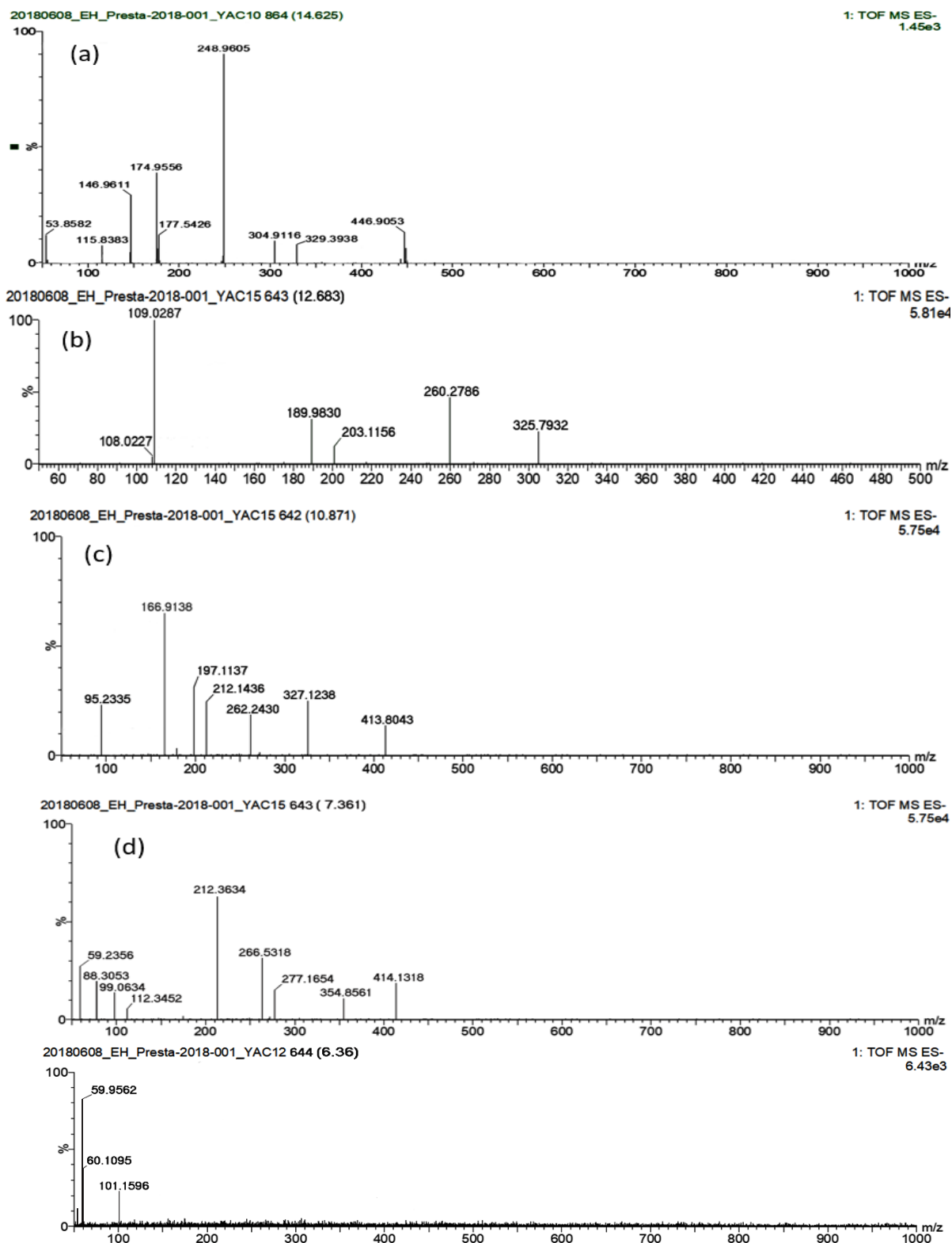


Figure 2: Tandem mass spectra of a) phenol; b) catechol; c) benzoquinone; d) hydroquinone; e) 3,3',4,4'-Biphenyltetrol; f) maleic acid; g) and h) acetic acid acquired in negative mod

Annexe III : Chromatogrammes en mode MRM des ions parents des intermédiaires réactionnelles de bisphénol A

Chromatogrammes en mode MRM des ions parents des intermédiaires réactionnelles de Bisphénol A

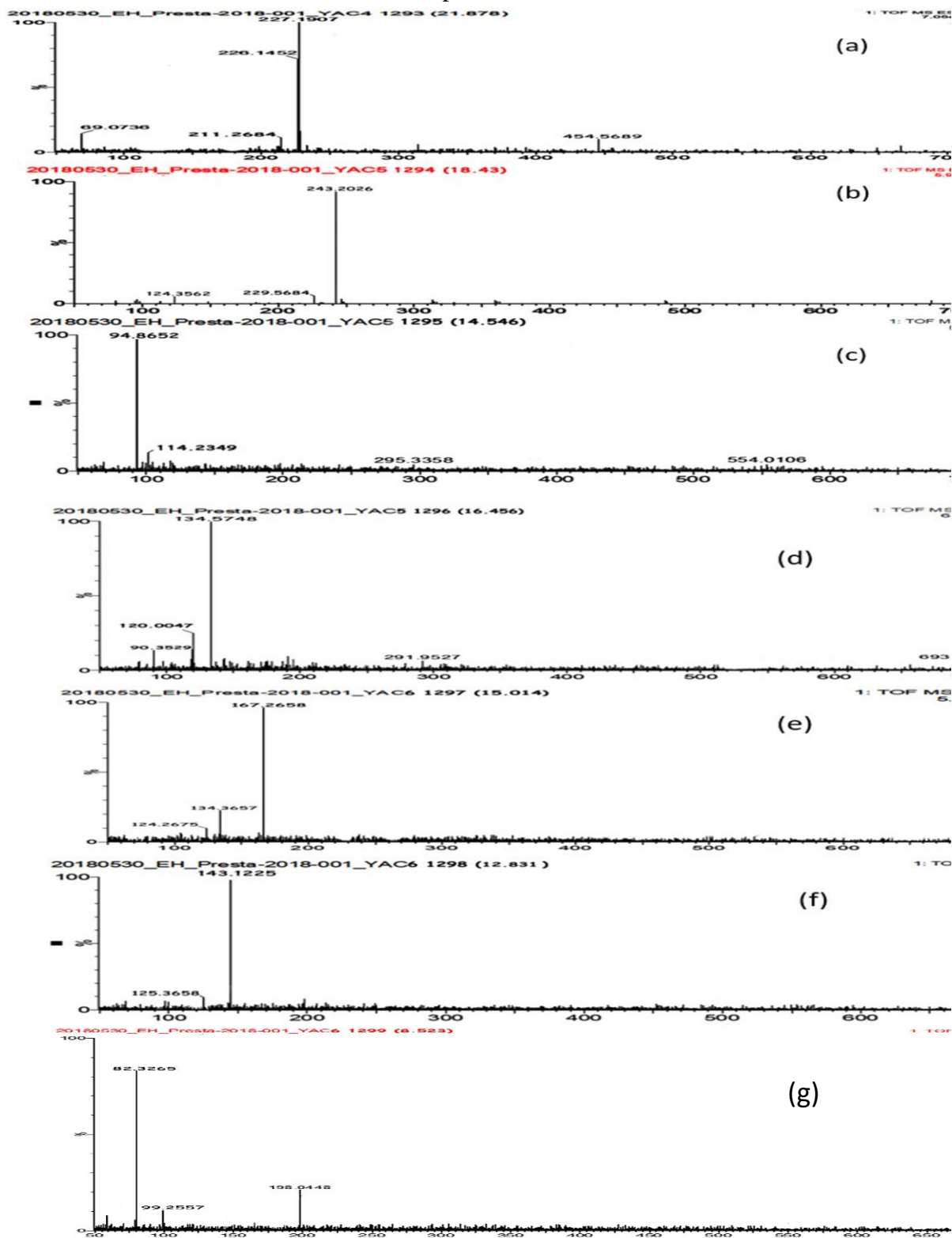
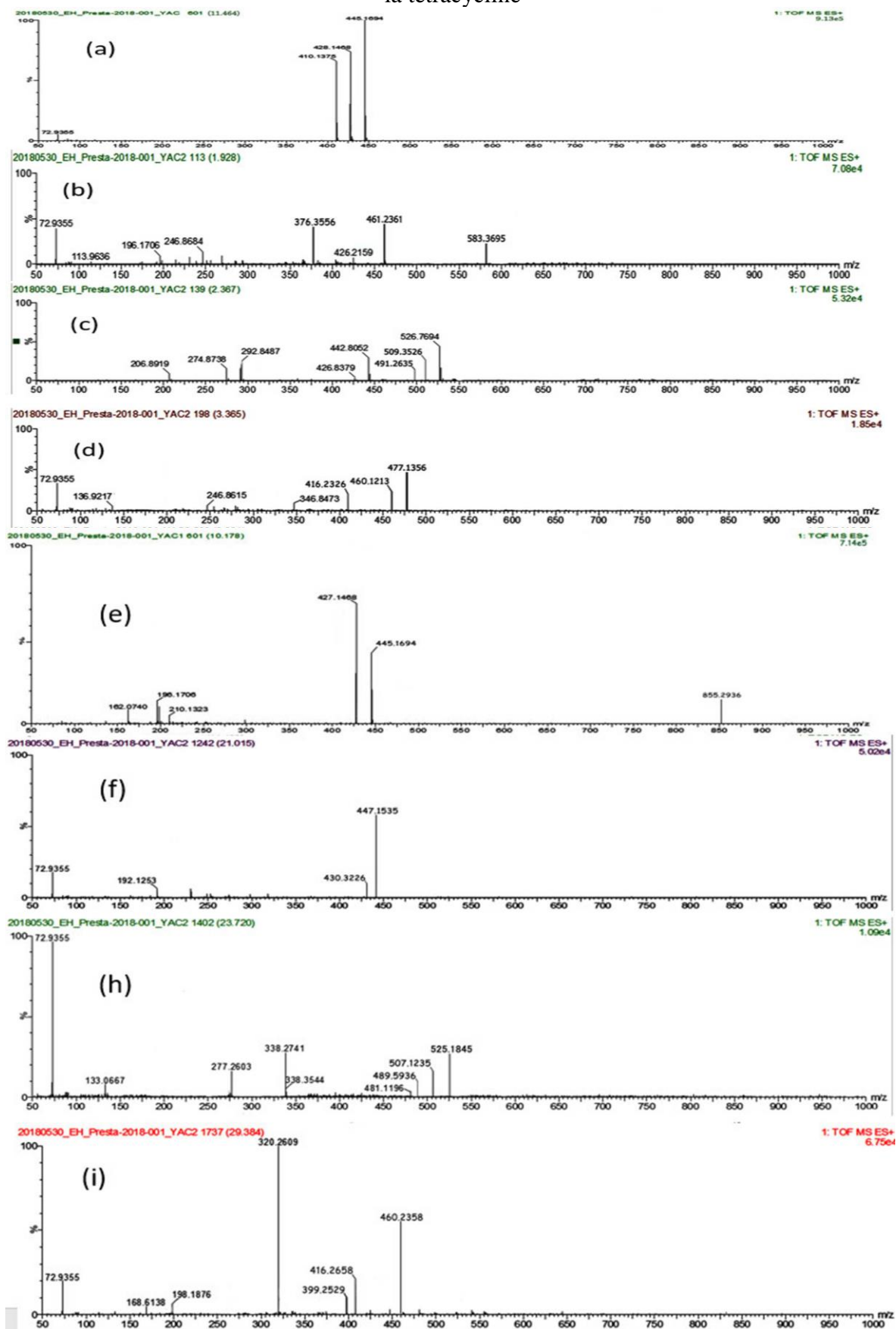


Figure 3: Chromatogrammes LC-ESI-MS des produits de transformation pendant la dégradation du BPA à l'aide du système PMS/rGO avant (a) et après 20 min (b, c, d, g) et 30 min (e, f) sous ultrasonication

Annexe IV : Chromatogrammes en mode MRM des ions parents des intermédiaires réactionnelles de tétracycline

Chromatogrammes en mode MRM des ions parents des intermédiaires réactionnelles de la tétracycline



Annexe IV : Chromatogrammes en mode MRM des ions parents des intermédiaires réactionnelles de tétracycline

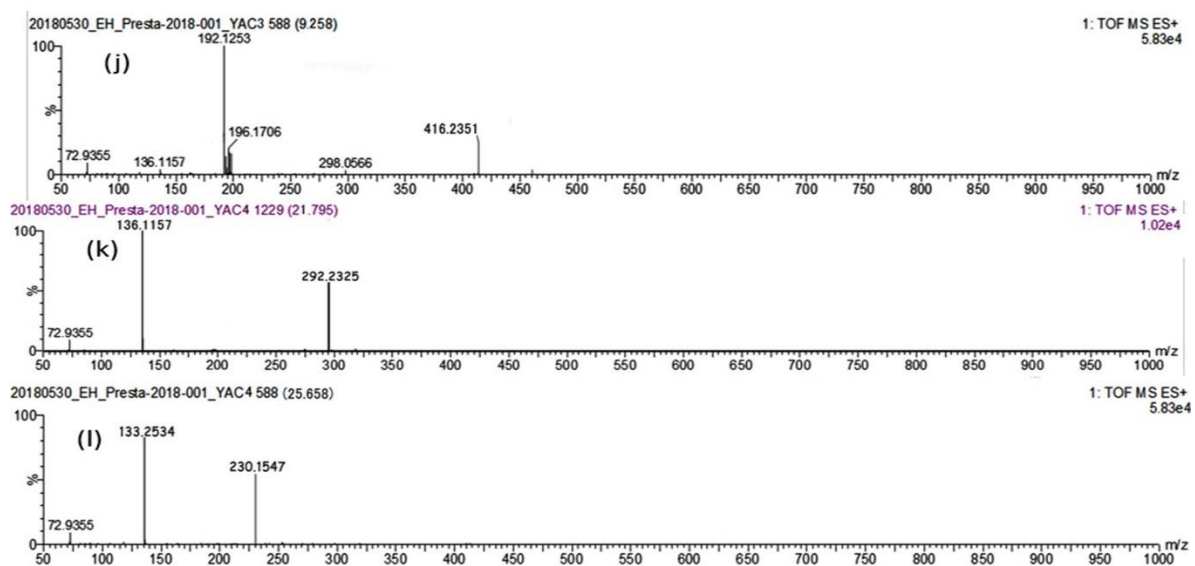


Figure 4: Chromatogrammes LC-ESI-MS des produits de transformation pendant la dégradation de la CT à l'aide du système PMS/rGO avant (a) et après 15 min (b-i) et 20 min (j-l) sous ultrasonifications.

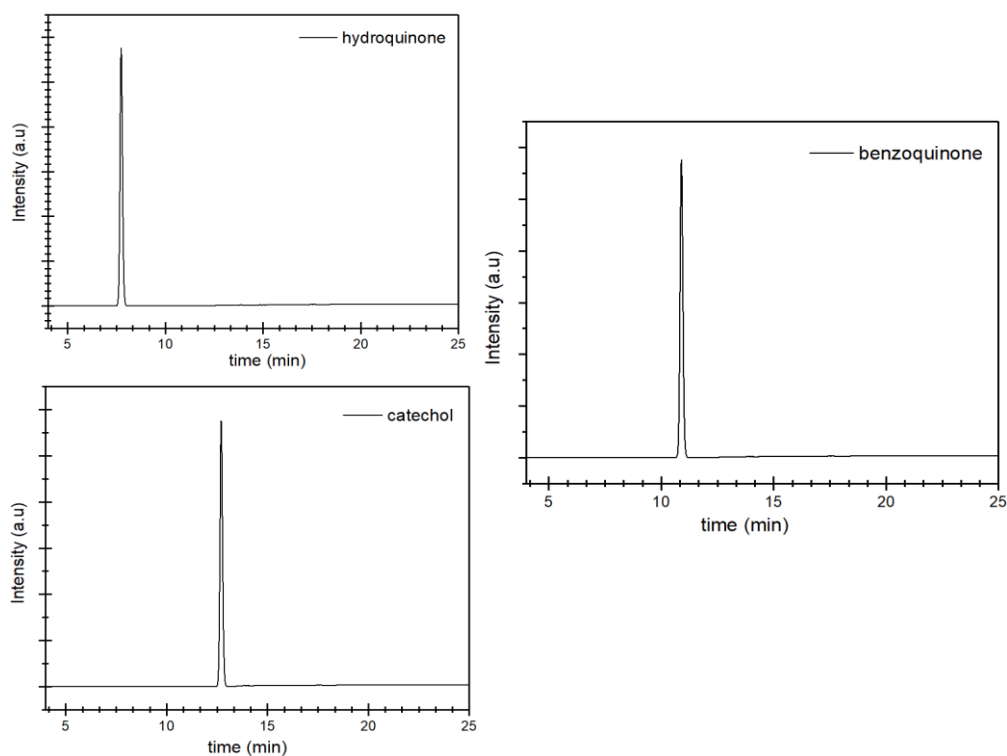


Figure 5 : chromatogramme des produits standard, temps de rétention, hydroquinone, catéchol, 1,4-Benzoquinone 7,36 12 10,86 min respectivement.

Résumé de thèse :

Cette thèse, s'inscrit dans le projet de développement et d'optimisation d'un panel de systèmes basés sur l'utilisation de la photocatalyse (ZnO dopé et co-dopé) et l'oxydation par le peroxymonosulfate (PMS) activé par synergies avec des procédés POA classiques. Dans la première partie, nous effectuons le dopage et le co-dopage du ZnO avec le fer et/ou l'aluminium, élaborés en un seul processus, qui est le procédé sol-gel. Parallèlement, nous avons également développé des nanomatériaux à base de graphène, dans un premier temps, nous avons réduit l'oxyde de graphène commercial en (rGO). Dans un second temps, nous avons synthétisé un nanocomposite de graphène réduit et de l'oxyde de cobalt (rGO-Co₃O₄) par un procédé en une seule étape. Les caractérisations structurales, morphologiques, chimiques, optiques et optoélectroniques ont été réalisées en vue de définir leurs paramètres physico-chimiques. La seconde partie est l'évaluation des différents systèmes mise en place pour dégrader les polluants organiques bio récalcitrants. Les tests photocatalytiques de ZnO dopée et co-dopée avec le Fe et Al ont été réalisés sous lumière visible, révèlent un taux de minéralisation de 94 % pour la Rhodamine B. La combinaison de PMS/rGO et d'ultrasons conduit à l'augmentation de façon significative le taux de dégradation. La performance catalytique de nanocomposite rGO-Co₃O₄ pour l'activation du (PMS) a été évaluée afin d'éliminer le bisphénol A et le pentachlorophénol. De plus, le couplage du système rGO-Co₃O₄/PMS à l'irradiation par la lumière visible a conduit à l'élimination totale des produits phénoliques. Une évaluation de l'influence catalytique de la présence de métaux détectés dans les composés à base de graphène a été réalisée. L'utilisation des inhibiteurs spécifiques des radicaux ($\cdot\text{OH}$, $\text{O}_2^{\cdot-}$, h^+ et $\text{SO}_4^{\cdot-}$) a permis de comprendre le rôle de chacun de ces radicaux dans le mécanisme impliqué dans la dégradation. L'identification des produits de dégradation par LC-MS/MS et le suivi de leur cinétique ont permis de proposer un mécanisme pour leur dégradation. L'effet des contaminants présents dans l'eau a été examiné pour tous les systèmes.

Mots-clés : photocatalyse ; peroxymonosulfate ; co-dopage ; rhodamine B ; du bisphénol A et de la tétracycline ; pentachlorophénol ; mécanisme de dégradatio

Abstract

This thesis, is part of the project to develop and optimize a panel of systems based on the use of photocatalysis (doped and co-doped ZnO) and oxidization by peroxymonosulfate (PMS) activated through synergies with conventional AOP processes. In the first part, we perform the doping and co-doping of ZnO with iron and/or aluminium, which are processed in a single process, which is the sol-gel process. At the same time, we have also developed graphene-based nanomaterials, initially reducing commercial graphene oxide to (rGO). Secondly, we synthesized a reduced graphene nanocomposite and cobalt oxide (rGO-Co₃O₄) in a single step process. Structural, morphological, chemical, optical and optoelectronic characterizations were carried out to define their physico-chemical parameters. The second part is the evaluation of the different systems established to degrade bio-recalcitrant organic molecules. Photocatalytic tests for ZnO doped and co-doped with Fe and Al were performed under visible light, which gives a mineralisation rate of 94 % for Rhodamine B. The combination of PMS/rGO and ultrasound results in a significant increase in the degradation rate.. The catalytic performance of rGO-Co₃O₄ nanocomposite for the activation of (PMS) was evaluated to remove bisphenol A and pentachlorophenol. In addition, the coupling of the rGO-Co₃O₄/PMS system to visible light irradiation has led to the total elimination of phenolic products. A study was carried out to evaluate the catalytic influence of the presence of metals detected in graphene-based compounds. The use of radical-specific scavengers ($\cdot\text{OH}$, $\text{O}_2^{\cdot-}$, h^+ and $\text{SO}_4^{\cdot-}$) has led to an understanding of the role of each of these radicals in the mechanism that is implicated in the degradation process. The identification of the degradation by-products by LC-MS/MS and the monitoring of their kinetics of appearance and disappearance allowed us to propose a mechanism of the photocatalytic degradation of (RhB, BPA and TC). The effect of contaminants in water was examined for all systems.

Keywords : photocatalyse ; peroxymonosulfate ; doping, bisphenol A; tetracycline; pentachlorophenol; Degradation mechanism ; Reduced graphene ox