جامعة سيدي محمد بن عبد الله بفاس
UNIVERSITÉ SIDI MOHAMED BEN ABDELLAH DE FES
كلية العلوم ظهر المهراز فاس
FACULTE DES SCIENCES DHAR EL MAHRAZ FES

N° d'ordre : 33/2024

Centre des Etudes : ***Sciences et Techniques et Sciences Médicales***

Formation Doctorale : Ressources Naturelles, Environnement et Développement Durable (RNE2D)

Discipline : Chimie

Spécialité : Sciences et Génie de l'environnement

Laboratoire : Matériaux, Procédés, Catalyse et Environnement ***(LMPCE)***

THÈSE DE DOCTORAT

Synthèse et réactivité des oxydes mixtes de vanadium pour le traitement des eaux polluées par procédé photocatalytique sous illumination UV, Visible et Solaire

Présentée par :

Dina MOUSSAID

Soutenue le 01 Juillet 2024 devant le jury composé de :

El Hadrami Elmestafa	PES	Faculté des Sciences et techniques – Fès	Président
Benzaouak Abdellah	MCH	Ecole Nationale Supérieure des Arts et Métiers - Rabat	Rapporteur
Beniken Mustapha	MCH	Faculté des Sciences Dhar Elmahraz- Fès	Rapporteur
El Gaidoumi Abdelali	MCH	Ecole Supérieure de Technologie - Khénifra	Rapporteur
Beniazza Redouane	Professeur associé	Université Mohammed VI Polytechnique - Benguerir	Examinateur
Barakat Abdellatif	PES	Institut national de la recherche agronomique- Montpellier	Examinateur
Tanji Karim	MC	Faculté des Sciences - Kénitra	Invité
Kherbeche Abdelhak	PES	Ecole Supérieure de Technologie – Fès	Invité
Chaouni Benabdallah Aziz	PES	Ecole Supérieure de Technologie – Fès	Directeur de thèse

Année Universitaire : 2024-2025

“You must be the change you want to see in the world”

Gandhi

Remerciements:

Les travaux de cette thèse ont été réalisés au Laboratoire de Matériaux, procédés, catalyse et Environnement (LMPCE) de l'Ecole Supérieure de Technologie de Fès, au département Institut des sciences, technologie et innovation de l'université Mohamed VI polytechnique de Benguerir.

Je tiens à remercier toutes les personnes qui ont contribué au succès de ce travail de thèse et qui m'ont aidé lors de la rédaction de ce mémoire. Je voudrais dans un premier temps remercier, mon ancien directeur de thèse Monsieur Abdelhak KHERBECHE, et mon directeur de thèse Pr. Aziz CHAOUNI BENABDALLAH pour avoir accepté de se consacrer à la poursuite de mon encadrement. Je tiens également à remercier mon encadrant Monsieur Abdellatif BARAKAT pour sa patience, disponibilité et surtout ses judicieux conseils, qui ont contribué à alimenter ma réflexion et réussir mon projet de thèse. Je remercie également toute l'équipe du LMPCE et l'UM6P de m'avoir assuré un bon environnement de recherche et de travail. Je tiens à témoigner toute ma reconnaissance à la personne suivante, pour son aide dans la réalisation de ce mémoire : Pr. Redouane BENIAZZA, professeur associé à l'UM6P et directeur IST&I de m'avoir accordé un stage au sein de (IST&I) de l'Université Mohammed VI Polytechnique (UM6P). Il a partagé ses connaissances et expériences dans ces domaines, tout en m'accordant sa confiance et une large indépendance dans l'exécution des manipes et l'interprétation des résultats.

Une pensée est adressée à tous mes collègues qui m'ont apporté une aide précieuse et avec qui j'ai pu nouer de fortes amitiés : Fatin Tagnaouti Moumnani, Pr.Karim Tanji, Dr .Lamiae Mardi, Dr. Amal Merroune et Mhamed Berrada. Merci à vous tous.

Je tiens à remercier chaleureusement mes parents bien aimés Mohamed Moussaid et Bouchra El mardi qui m'ont permis d'en arriver à ce stade aujourd'hui. Pour finir, je remercie affectueusement mon mari Abdelhamid, mes frères Saifeddine et Ziyad pour leur incroyable compréhension, leur soutien et leur patience pendant la phase la plus difficile de mon doctorat.

Résumé

La photocatalyse a fait l'objet d'une grande attention en tant que méthode prometteuse pour résoudre les problèmes de pollution, notamment en ce qui concerne la dégradation des polluants organiques et inorganiques dans l'air, l'eau et les surfaces solides. Contrairement aux méthodes traditionnelles telles que la décomposition chimique, l'adsorption.., Parmi les nombreux photocatalyseurs étudiés, le vanadate est un élément important. Les oxydes mixtes de vanadium, présentent des propriétés photocatalytiques intéressantes en raison de leur large plage de bandes interdites, de leur stabilité chimique et de leur capacité à absorber efficacement la lumière visible. Ces caractéristiques font du vanadate un choix attrayant pour une utilisation dans diverses applications de photocatalyse. Le développement de catalyseurs efficaces pour la dégradation et la minéralisation des polluants organiques est crucial pour lutter contre la pollution de l'environnement, en particulier en ce qui concerne les colorants et les composés polyphénoliques extraits des margines.

Afin de tracer de nouvelles perspectives dans ce domaine, nos études se sont axées sur différents types d'oxydes mixtes de vanadium, tels que le vanadate de manganèse et le vanadate de cuivre, qui ont été préparés avec succès par plusieurs méthodes de synthèse notamment la co-précipitation, la combustion en solution et la méthode hydrothermale. Différentes méthodes nous ont permis de caractériser leur composition, leur texture, leur structure, leur morphologie et leurs propriétés électrochimiques. Afin d'améliorer les performances photocatalytiques, les rôles stratégiques de chaque phase étudiée ont été discutés. Les photocatalyseurs préparés ont démontré une efficacité photocatalytique supérieure pour la dégradation des effluents colorés et des composés phénoliques sous irradiation UV, visible et solaire, et ont également révélé de bonnes propriétés texturales et structurelles. Enfin, des mécanismes possibles visant à expliquer l'activité photocatalytique améliorée ont été proposés pour chaque système photocatalytique.

Les résultats de la recherche décrite dans ce manuscrit mettent en lumière l'importance des oxydes mixtes de vanadium en tant que matériaux photocatalytiques prometteurs et suggère que leur utilisation offre une nouvelle perspective dans la conception des catalyseurs à base d'oxyde de vanadium. Ces résultats pourraient avoir des implications significatives dans le développement de nouvelles technologies de dépollution environnementale et de traitement des eaux usées.

Mots clés : Eaux usées ; Photocatalyse ; Oxydes mixtes de vanadium ; Colorants ; Margines. Polyphénols totaux ; Bande interdite.

Abstract

Photocatalysis has received a great deal of attention as a promising method for solving pollution problems, particularly with regard to the degradation of organic and inorganic pollutants in air, water and solid surfaces. Unlike traditional methods such as chemical decomposition and adsorption, vanadate is one of the most important of the many photocatalysts studied. Vanadium mixed oxides have interesting photocatalytic properties due to their wide range of band gaps, their chemical stability and their ability to absorb visible light efficiently. These characteristics make vanadate an attractive choice for use in a variety of photocatalysis applications. The development of efficient catalysts for the degradation and mineralization of organic pollutants is crucial for environmental pollution control, particularly dyes and polyphenolic compounds in olive mill wastewater (OMWS).

In order to map out new perspectives in this field, our studies focused on different types of vanadium mixed oxides, such as manganese vanadate and copper vanadate, which were successfully prepared by several synthetic methods such as co-precipitation, solution combustion and the hydrothermal method. Various methods have enabled us to characterize their composition, texture, structure, morphology and electrochemical properties. In order to improve photocatalytic performance, the strategic roles of each phase studied were discussed. The prepared photocatalysts demonstrated superior photocatalytic efficiency for the degradation of colored effluents and phenolic compounds under UV, visible and solar irradiation, due to the increased electron-hole separation efficiency in the system, and also revealed good textural and structural properties. Finally, possible mechanisms to explain the enhanced photocatalytic activity were proposed for each photocatalytic system.

The results of the research described in this manuscript highlight the importance of vanadium mixed oxides as promising photocatalytic materials and suggest that their use offers a new perspective in the design of vanadium oxide catalysts. These results could have significant implications in the development of new technologies for environmental depollution and wastewater treatment.

Key words: Wastewater; Photocatalysis; Mixed vanadium oxides; Dyes; Total polyphenols; OMW; Bandgap.

Table des matières

.....I
Remerciements: III
Résumé IV
Abstract V
Liste des figures X
Liste des tableaux XIII
Liste des abréviations XIV
Introduction générale 1
Chapitre I : Revue bibliographique 5
I. Généralités sur le traitement des eaux 6
Introduction 6
I-1. Aspects législatif et réglementaire 6
I-2. Procédés conventionnels de traitement des eaux 8
I-3. Procédés d'oxydation avancée (POA) 9
I. Photocatalyse hétérogène 12
II-1. Définition de la photocatalyse 12
II-2. Principe général de la photocatalyse 13
II-3. Photocatalyseurs (semi-conducteurs) pour la photocatalyse hétérogène 15
II-4. Réactions photocatalytiques 16
II-5. Effet des différents paramètres sur l'efficacité de la réaction photocatalytique 17
II-6.Stratégie d'amélioration de l'efficacité photocatalytique des catalyseurs 21
II. Dégradation photocatalytique des polluants dans les systèmes aqueux 28
III-1. Problématique des colorants et leurs impacts sur l'environnement 28
..... 34
III-2. Composés phénoliques extraits des margines 34
III. Etat de l'art sur les oxydes mixtes de vanadium 39
IV-1. L'oxyde de vanadium : propriétés, structure, phases, méthodes de synthèse et applications 39
IV-2. Etat de l'art sur les oxydes mixtes de Cuivre-Vanadium 41
IV-3. Etat de l'art sur l'oxyde mixte de Manganèse-Vanadium 47
Conclusion 52

Références bibliographiques..... 53
Chapitre II : Méthodologie expérimentale..... 66
Introduction 67
I. Produits chimiques utilisés 67
II. Synthèse des oxydes mixtes de Cuivre-Vanadium 67
II-1. Synthèse de β-$Cu_2V_2O_7$ par combustion en solution 67
III. Synthèse des oxydes mixtes de Manganèse-Vanadium 70
III-1. Synthèse de MnV_2O_6 et $Mn_2V_2O_7$ par la méthode hydrothermale..... 70
IV. Méthodes de caractérisation 71
IV-1. Diffraction par les rayons X (DRX)..... 71
IV-2. Microscopie électronique à balayage couplée à une sonde EDX (MEB-EDX) 72
IV-3. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)..... 73
IV-4. Méthode d'analyse d'adsorption de gaz décrite par Brunauer, Emmett et Teller (BET)..... 73
IV-5. Spectrométrie de photoélectrons X (XPS) 74
IV-6. Spectrométrie de réflectance diffuse UV-Visible (DRS)..... 74
IV-7. Spectrophotométrie d'absorption UV-Visible..... 75
IV-8. Spectrométrie d'émission optique-plasma à couplage inductif ICP-OES 75
IV-9. Demande chimique en oxygène (DCO) 76
IV-10. Dosage des polyphénols totaux par la méthode « Folin-Ciocalteu » 77
V. Tests photocatalytiques..... 77
..... 78
..... 78
Références bibliographiques..... 79
Chapitre III : Synthèse par combustion en solution des nanoparticules de β-$Cu_2V_2O_7$: dégradation photocatalytique du cristal violet sous illumination UV et lumière visible . 81
Introduction 82
I- Matériels et méthodes 83
I-1. Synthèse du photocatalyseur β-$Cu_2V_2O_7$ 83
I-2. Procédés photocatalytiques pour la dégradation du Crystal violet..... 83
I-3. Techniques de caractérisation..... 84
II- Résultats et discussions 85
II-1. Diagramme de diffraction des rayons X..... 85

II-2. Spectres infrarouges à transformée de Fourier 87
II-3. Morphologie et composition élémentaire 87
II-4. Méthode Brunauer-Emmett-Teller 89
II-5. Spectres de réflectance différentielle 90
II-6. Examen photocatalytique sous illumination UV 91
II-7. Examen photocatalytique sous lumière visible 91
II-8. Effet des paramètres opérationnels sous irradiation lumineuse UV 92
Conclusion 97
Références 98
Chapitre IV : L'activité photocatalytique élevée et la stabilité des deux phases MnV_2O_6 et $Mn_2V_2O_7$ synthétisés par une méthode simple à basse température pour la dégradation du bleu de bromophénol 105
Introduction 106
I- Etude expérimentale 108
I-1. Réactifs 108
I-2. Synthèse des photocatalyseurs MnV_2O_6 et $Mn_2V_2O_7$ 108
I-3. Applications photocatalytiques pour la dégradation du bleu de bromophénol 108
I-4. Les techniques de caractérisation utilisées 108
II- Résultats et discussion 109
II-1. Propriétés de caractérisation des photocatalyseurs MnV_2O_6 et $Mn_2V_2O_7$ 109
..... 117
II-2.Comparaison de l'activité photocatalytique des matériaux MnV_2O_6 et $Mn_2V_2O_7$ sous irradiation visible 117
II-3. Effet des paramètres opérationnels 119
II-4. Expérience de piégeage des espèces actives 122
Conclusion 126
Références Bibliographiques 127
Chapitre V : Les nanoparticules β-$Cu_2V_2O_7$ et $Cu_3V_2O_8$ pilotées par la lumière solaire pour une photodégradation très efficace des composés polyphénoliques extraits des margines 135
Introduction 136
I-Etude expérimentale 137
I-1 Réactifs 137

I-2. Synthèse des photocatalyseurs $Cu_3V_2O_8$ et β-$Cu_2V_2O_7$ 137
I-3. Prélèvement d'un échantillon des margines 137
I-4. Tests photocatalytiques à la lumière du soleil pour la dégradation des polyphénols totaux 138
I-5. Essai de germination 139
II. Résultats et discussions 139
II.1. Caractérisation des photocatalyseurs 139
II-2. Comparaison préliminaire entre l'activité photocatalytique des matériaux β-$Cu_2V_2O_7$ et $Cu_3V_2O_8$ pour la dégradation des polyphénols totaux des margines sous irradiation solaire naturelle 148
II-3. Effet des paramètres opérationnels 150
II-4. Expérience de piégeage des espèces actives 152
II-6. Essai de germination 154
Conclusion 156
Références bibliographiques 157
Conclusion générale et perspectives 163

Liste des figures

Figure 1. Photoexcitation schématique d'un photocatalyseur 14
Figure 2. Les trois types des interfaces SC hétérostructurelles selon l'alignement des bandes des deux SC 25
Figure 3. Processus de transfert de charge dans les composites à hétérostructure couplée 26
Figure 4. Structure d'un colorant anionique « acide rouge » 30
Figure 5. Structure d'un colorant cationique « bleu de méthylène » 31
Figure 6. Représentation schématique des mécanismes associés aux photocatalyseurs (a) purs et (b) dopés aux métaux sous lumière UV/vis. Reproduit avec l'autorisation de [94] 34
Figure 7. Schéma de la production d'huile d'olive 35
Figure 8. Schéma des étapes de centrifugation à deux et trois phases 36
Figure 9. (a) Structure cristalline triclinique et (b) monoclinique de CuV_2O_6. (c) Structure cristalline monoclinique, (d) triclinique et (e) orthorhombique de $Cu_2V_2O_7$. La structure cristalline de (f) monoclinique et (g) triclinique de $Cu_3V_2O_8$. (h) La structure monoclinique de $Cu_5V_2O_{10}$ et (i) la structure triclinique de $Cu_{11}V_6O_{26}$ [249]. 43
Figure 10. Représentation schématique de la préparation de nanostructures d'oxyde de cuivre et de vanadium par différentes méthodes [122] 43
Figure 11. Images SEM des nanoparticules de vanadates de cuivre par différentes méthodes (a) précipitation in situ précipitation, (b) chimie humide, (c) précipitation ex situ et distribution de la taille des particules de (d1) ex situ (d2) in situ [122] 44
Figure 12. Images SEM à différentes résolutions de CuV_2O_6 CV-120 (a-c), CV-250 (d-e) et CV-500 (g-i) [123] 45
Figure 13. Image MEB et spectre EDX. (a) Image SEM de l'échantillon (b) Spectre EDS correspondant au bloc montré dans le panneau a [124] 47
Figure 14. Schéma de préparation du MnVO-x et structure du MnVO (vert : manganèse ; jaune : vanadium et rouge : oxygène). 49
Figure 15. Schéma de synthèse des nanoparticules de $Mn_2V_2O_7$[139] 49
Figure 16. Diffractogramme des rayons X du matériau $Mn_2V_2O_7$ préparé 50
Figure 17. Diffractogramme des rayons X du matériau $Mn_2V_2O_7$ préparé 51
Figure 18. Schéma représentant les étapes de synthèse par la méthode combustion en solution du photocatalyseur β-$Cu_2V_2O_7$ 68
Figure 19. Schéma représentant les étapes de synthèse par la méthode co-précipitation du photocatalyseur β-$Cu_2V_2O_7$ et $Cu_3V_2O_8$ 69
Figure 20. Schéma représentant les étapes de synthèse par la voie hydrothermale des deux phases MnV_2O_6 et $Mn_2V_2O_7$ 71
Figure 21. Photoréacteur utilisé pour les tests photocatalytiques 78
Figure 22. Diagrammes de diffraction des rayons X des matériaux β-$Cu_2V_2O_7$@Urea synthétisés comparés aux matériaux β-$Cu_2V_2O_7$@Glycine 85
Figure 23. Courbes de Williamson-Hall pour le matériau β-$Cu_2V_2O_7$ synthétisé à l'aide d'agents combustibles urée et glycine 86

Figure 24. Spectre FT-IR de la phase β-$Cu_2V_2O_7$ @Urée synthétisée par rapport à la phase β-$Cu_2V_2O_7$ @Glycine 87
Figure 25. Images MEB du matériau β-$Cu_2V_2O_7$ synthétisé à différents grossissements ; (a) avec l'urée et (b) avec la glycine. 88
Figure 26. BET du matériau β-$Cu_2V_2O_7$@Urea synthétisé comparé à β-$Cu_2V_2O_7$@Glycine. 89
Figure 27. (A) DRS UV-vis et (B) le tracé de $(\alpha h\upsilon)^2$ en fonction de hυ de β-$Cu_2V_2O_7$ @urée par rapport à β-$Cu_2V_2O_7$@Glycine. 90
Figure 28. Adsorption et photodégradation du colorant Crystal violet sur le catalyseur β-$Cu_2V_2O_7$ dans des conditions optimales (temps de réaction 130 min ; C0=10 mg L^{-1} ; ajout de catalyseur 1 g L^{-1}) sous illumination UV. 91
Figure 29. Photodégradation du colorant Crystal violet sur le catalyseur β-$Cu_2V_2O_7$ dans des conditions optimales (temps de réaction 130 min ; C_0=10 mg L^{-1} ; ajout de catalyseur 1 g L^{-1}) sous illumination visible..... 92
Figure 30. (A et B) Effet de la solution pH initiale sur l'efficacité de la dégradation en utilisant β-$Cu_2V_2O_7$ @Urée et β-$Cu_2V_2O_7$ @Glycine dans des conditions optimales (temps de réaction 130min ; C_0=10 mg L-1 ; et ajout de catalyseur 1 g L-1) sous illumination UV 93
Figure 31. L'effet de la quantité de catalyseur β-$Cu_2V_2O_7$ @Urée et β-$Cu_2V_2O_7$ @Glycine sur la conversion du Crystal Violet dans des conditions optimales (temps de réaction 130 min ; C0=10 mg L^{-1} et pH initial) sous illumination UV. 94
Figure 32. Effet de la concentration initiale de Crystal violet sur la dégradation photocatalytique à l'aide de β-$Cu_2V_2O_7$@Urée et de β-$Cu_2V_2O_7$@Glycine dans des conditions optimales (temps de réaction 130 min ; pH initial et 1 g L^{-1} de catalyseurs) sous illumination UV. 95
Figure 33. Pourcentages de conversion du cristal violet au cours des cycles consécutifs en utilisant la β-$Cu_2V_2O_7$ @Urée par rapport à la β-$Cu_2V_2O_7$ @Glycine. 95
Figure 34. Diagrammes de diffraction des rayons X des phases MnV_2O_6 et $Mn_2V_2O_7$ synthétisées..... 110
Figure 35. Images MEB des synthèses (A) $Mn_2V_2O_7$ et (B) mnv_2o_6 à différents grossissements. 112
Figure 36. Distribution de la taille des particules des photocatalyseurs MnV_2O_6 et $Mn_2V_2O_7$ 112
Figure 37. Spectre FT-IR des matériaux MnV_2O_6 et $Mn_2V_2O_7$ synthétisés 113
Figure 38. Spectre des particules de MnVO par spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS)..... 114
Figure 39. (a) Résultats XPS de Mn2p, (b) V2p et séparation O1s pour $Mn_2V_2O_7$; (c) Résultats XPS de Mn2p, (d) V2p et séparation O1s pour MnV_2O_6..... 115
Figure 40. (A) DRS UV-vis et (B) le tracé de (αhυ) 2 en fonction de hυ du MnV_2O_6 comparé au $Mn_2V_2O_7$..... 117
Figure 41. (A) Adsorption et photodégradation du colorant BPB sur les catalyseurs MnV_2O_6 et $Mn_2V_2O_7$ dans des conditions optimales (temps de réaction 120 min ; C_0 = 20 mg L^{-1} ; l'addition de catalyseur 1 g L^{-1}) sous illumination de lumière visible ; (B) DCO de la conversion du BPB en utilisant MnV_2O_6 et $Mn_2V_2O_7$; (C) Graphique Ln (C/C_0) de la dégradation du BPB. 119

Figure 42. (A) et (B) Effet du pH initial de la solution sur l'efficacité de la dégradation à l'aide de catalyseurs sous illumination par lumière visible ; (C) L'effet de la quantité de catalyseurs sur la conversion du BPB (D) Effet de la concentration initiale de BPB sur la dégradation photocatalytique en utilisant les deux catalyseurs 122
Figure 43. (A) Expérience de piégeage des espèces actives pendant la conversion du BPB en utilisant MnV_2O_6 et $Mn_2V_2O_7$, (B) pourcentages de conversion du BPB pendant les cycles consécutifs en utilisant MnV_2O_6 par rapport à $Mn_2V_2O_7$. 124
Figure 44. Mécanisme probable démontrant la dégradation photocatalytique du colorant BPB 124
Figure 45. Diagrammes de diffraction des rayons X du matériau β-$Cu_2V_2O_7$ synthétisé par rapport au matériau $Cu_3V_2O_8$. 140
Figure 46. Images MEB du $Cu_3V_2O_8$ et du β-$Cu_2V_2O_7$ synthétisés (A) à différents grossissements. 141
Figure 47. Spectre FT-IR du β-$Cu_2V_2O_7$ synthétisé comparé au matériau $Cu_3V_2O_8$. 143
Figure 48. Étude des particules de CuVO par spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS). 144
Figure 49. (a) Résultats XPS de Cu2p, (b) V2p et séparation O1s pour $Cu_3V_2O_8$; (c) Résultats XPS de Cu2p, (d) V2p et séparation O1s pour β-$Cu_2V_2O_7$. 145
Figure 50. BET du matériau β-$Cu_2V_2O_7$ synthétisé comparé à $Cu_3V_2O_8$ 146
Figure 51. (A) DRS UV-vis et (B) le tracé de $(\alpha h\upsilon)^2$ en fonction de $h\upsilon$ du $Cu_3V_2O_8$ comparé à β-$Cu_2V_2O_7$. 147
Figure 52. (A) Adsorption et photodégradation des TPH sur les catalyseurs β-$Cu_2V_2O_7$ et $Cu_3V_2O_8$ sous illumination solaire ; (B) tracé Ln (C/C0) de la dégradation des TPHs ; (C) DCO de la conversion des TPHs en utilisant β-$Cu_2V_2O_7$ et $Cu_3V_2O_8$; (D) photodégradation de la solution d'OMW sur $Cu_3V_2O_8$; (E) photodégradation de la solution d'OMW sur β-$Cu_2V_2O_7$ 150
Figure 53. (A) Effet de la solution de pH initiale sur l'efficacité de la dégradation en utilisant $Cu_3V_2O_8$ et de β-$Cu_2V_2O_7$; (B) Effet de la dose de $Cu_3V_2O_8$ et de β-$Cu_2V_2O_7$ sur la conversion du TPH ; (C) Effet de la concentration initiale de TPH sur l'efficacité de la dégradation en utilisant $Cu_3V_2O_8$ et de β-$Cu_2V_2O_7$; (D) Expérience de piégeage des espèces actives lors de la conversion du TPH à l'aide de $Cu_3V_2O_8$ et de β-$Cu_2V_2O_7$ 153
Figure 54. Mécanisme possible démontrant la dégradation photocatalytique des eaux usées des moulins à olives riches en polyphénols totaux 154
Figure 55. C/C_0 de conversion de TPHS au cours des cycles consécutifs en utilisant $Cu_3V_2O_8$ et β-$Cu_2V_2O_7$ 154
Figure 56. (a) Graphe du taux de germination (%) ; (b) graines de tomates avant germination ; (c) graines de tomates après germination ; 155

Liste des tableaux

Tableau 1. Valeurs limites spécifiques du secteur textile 7
Tableau 2. Valeurs limites générales de quelques rejets 8
Tableau 3. Potentiel d'oxydation des principaux oxydants utilisés dans le domaine du traitement des eaux 10
Tableau 4. Taille des cristallites, surface BET et composition élémentaire des oxydes mixtes de cuivre et de vanadium 88
Tableau 5.Comparaison de notre étude avec d'autres photocatalyseurs pour la dégradation des colorants 96
Tableau 6. Résumé des techniques de caractérisation..... 111
Tableau 7. Résultats XPS des deux oxydes synthétisés. 115
Tableau 8. Comparaison entre le présent travail et d'autres photocatalyseurs pour la dégradation du bleu de bromophénol. 125
Tableau 9. Caractérisation physicochimique des eaux usées du moulin à huile (OMW) et des échantillons traités à la lumière du soleil. 138
Tableau 10. Résumé de toutes les techniques de caractérisation 142
Tableau 11. Résultats XPS des deux oxydes synthétisés. 145

Liste des abréviations

LMPCE : Laboratoire de Matériau, procédés, Catalyse et Environnement

INRA : Institut National de la Recherche Agroalimentaire

UM6P: Université Mohammed VI Polytechnique

POA : Procédés d'oxydation avancée

OMW : eaux usées du moulin à huile (margines)

TPHs : Polyphenols totaux

BV : Bande de Valence

MEB : Microscopie Electronique à Balayage

EDX : Micro-analyse par Dispersion d'Energie des Rayons X

DRX : Diffraction des Rayons X

FTIR : Infrarouge à Transformée de Fourier

ICP : Spectrométrie à plasma à couplage inductif

BET : Brunauer, Emmet et Teller

XPS : Spectrométrie Photoélectronique X

e^- : Électrons photogénérés

h^+ : Trous photogénérés

Eg : Bande interdite

DRS : Spectrométrie de réflectance diffuse UV-Visible

UV : Ultraviolet

Vis : Visible

V_{BC} : Potentiel de bande de conduction

V_{BV} : Potentiel de bande de valence

Introduction générale

L'eau, un élément naturel précieux pour l'homme et l'environnement, a été utilisée avec prudence et durabilité au cours des siècles. Cependant, au fil du temps, les activités humaines sur les bassins versants ont entraîné une détérioration de la qualité des ressources en eau. En effet, la forte croissance urbaine combinée à l'évolution des activités industrielles et agricoles a augmenté les besoins en eau, ce qui a conduit à une production d'eaux usées de plus en plus importante. Ces eaux sont très souvent rejetées dans la nature sans traitement, ce qui favorise une introduction massive de matières organiques et d'éléments nutritifs dans les eaux de surface et perturbe les équilibres naturels des écosystèmes aquatiques.

La pollution de l'eau a récemment attiré l'attention des chercheurs. En règle générale, les eaux usées rejetées contiennent des polluants inorganiques tels que le mercure, le chrome, l'arsenic, le titane, le cuivre, le cobalt, le plomb et le zinc, ainsi que des polluants organiques tels que les colorants, les composés phénoliques, les polychlorobiphényles, les hydrocarbures aromatiques polycycliques et les pesticides.., ainsi que des microorganismes tels que les virus, helminthes, bactéries et les protozoaires.

Les eaux usées contenant des colorants rejetées par les industries du textile, de l'alimentation et du cuir sont l'une des principales sources de pollution. Les composés organiques colorés dans les effluents réduisent généralement la transmission de la lumière du soleil, ce qui affecte la photosynthèse et nuit aux écosystèmes aquatiques. Ces eaux usées ne peuvent pas être consommées et présentent un risque pour l'environnement et la santé humaine. En conséquence, la contamination de ces eaux est très préoccupante.

Pour réduire ces risques, les eaux usées polluées sont transportées par les réseaux de traitement des eaux usées urbaines vers des stations d'épuration pour être traitées, puis acheminées vers la consommation humaine ou rejetées dans l'environnement naturel. Les stations d'épuration traditionnelles sont destinées à traiter biologiquement les eaux chargées d'effluents. Les stations existantes peuvent éliminer 90 % des substances totales. Cependant, en raison des normes de rejet direct des effluents secondaires dans le milieu naturel et de réutilisation des eaux usées traitées, ces traitements classiques ne sont pas suffisants pour traiter certaines substances qualifiées de récalcitrantes. Afin de répondre à la loi n° 10-95 sur l'eau, cependant, il est essentiel d'intégrer de nouveaux procédés pour éliminer efficacement les micropolluants récalcitrants dans les procédures traditionnelles. Des processus appelés

oxydation avancée (POA) font partie des méthodes existantes. Alors que d'autres POA, comme l'ozonation, sont en plein essor dans le domaine de la recherche, certains ont atteint un niveau de développement industriel. Ces méthodes produisent des espèces radicalaires extrêmement oxydantes et réactives capables de dégrader une grande variété de molécules à température ambiante et pression atmosphérique, ce qui permet la dégradation de polluants organiques. Ils aboutissent à la minéralisation complète des polluants.

La photocatalyse est l'un des procédés les plus étudiés, compatibles avec l'environnement et testés pour la dégradation d'un grand nombre de polluants non biodégradables en utilisant la ressource lumineuse. Pour produire des espèces radicales non sélectives, ce processus utilise la lumière pour exciter un catalyseur solide. Au cours des dernières décennies, un grand nombre de photocatalyseurs différents ont été étudiés. La majorité d'entre eux sont des semi-conducteurs de métal de transition ou de sulfure, comme TiO_2, ZnO, CdS, SnO_2, $BiVO_4$. Cependant, le ZnO et le TiO_2 restent les plus connus. En raison de leur photostabilité dans l'air et l'eau et de leur absence de libération d'éléments toxiques, ils ont été largement utilisés et se sont avérés être des candidats photocatalytiques appropriés et sont classés parmi les meilleurs photocatalyseurs. Le dioxyde de titane, étant un élément abondant, n'est pas trop cher, du moins pour certaines applications. Il a une bande interdite large (Eg) (3,37 eV). En raison de toutes ces caractéristiques, le TiO_2 est le photocatalyseur le plus prometteur pour répondre aux besoins d'une utilisation industrielle future. Cependant, l'utilisation de l'énergie solaire impose des exigences considérables. Cependant, le TiO_2 ne peut être activé que par l'irradiation aux ultraviolets et ne représente que 5 %, soit 50 $W.m^{-2}$, du flux solaire total reçu à la surface de la terre dans les conditions d'ensoleillement les plus favorables. Cette limitation de la gamme spectrale est un inconvénient majeur pour le développement d'applications photocatalytiques sous rayonnement solaire.

Par conséquent, des études approfondies sont menées pour préparer de nouveaux photocatalyseurs innovants photosensibles sur un domaine plus large afin d'exploiter un grand nombre de photons issus du domaine visible, de réduire la recombinaison des électrons et les trous photogénérés en accélérant leur séparation et en transportant rapidement les charges vers leurs sites actifs appropriés afin d'obtenir une activité photocatalytique élevée. Cependant, les vanadates sont des matériaux fonctionnels importants avec un large éventail d'applications parmi ces nouveaux photocatalyseurs. Ils ont suscité beaucoup d'intérêt pour leurs propriétés photocatalytiques, et de nombreuses études ont été menées sur leurs préparations et leurs activités photocatalytiques.

Introduction générale

Les oxydes mixtes de vanadium, tels que le vanadate de cuivre, le vanadate de manganèse, le vanadate de zinc, le vanadate de cobalt et le vanadate de fer, qui constituent une classe considérable de matériaux, ont fait l'objet de recherches intensives ces dernières années en raison de leurs applications dans les dispositifs optiques, la catalyse, les matériaux paramagnétiques, batteries au lithium et la photocatalyse.

La technologie de dégradation photocatalytique des polluants émergents à base des semi-conducteurs peut être considérée comme l'une des approches les plus importantes pour résoudre à la fois la crise énergétique mondiale et la pollution de l'environnement. Ce travail de thèse s'inscrit dans ce contexte et vise à synthétiser des nouveaux photocatalyseurs efficaces dans la dégradation des colorants toxiques et des composés phénoliques issus des eaux usées des moulins à olives.

Ce mémoire de thèse présente l'état actuel de la synthèse, de la caractérisation et l'application de divers matériaux à base d'oxydes mixtes de vanadium pour la dégradation des polluants ciblés sous la lumière UV, visible et solaire. (Il y a eu une discussion sur les effets de la morphologie, de la surface, des propriétés électrochimiques sur les performances photocatalytiques). Ce manuscrit est composé de cinq chapitres principaux qui offrent une description approfondie des travaux effectués :

- Le **premier chapitre** présente le contexte général de ce travail et expose l'état de l'art du traitement des eaux en général, la photocatalyse, son principe, les facteurs qui l'influencent et les stratégies proposées pour l'amélioration de cette méthode, qui serviront de base pour la compréhension de la suite des études menées. Ensuite, nous donnons un aperçu sur les applications potentielles des matériaux qui font l'objet de ce travail pour la dégradation des polluants organiques , en particulier les colorants et les composés phénoliques des eaux usées des moulins à olives, et leurs effets sur l'environnement.
- Le **deuxième chapitre** décrit les méthodes expérimentales utilisées dans ce travail, y compris la synthèse des matériaux, les différentes techniques de caractérisation et les expériences photocatalytiques;
- Les **trois derniers chapitres** donnent une brève introduction sur nos objectifs par rapport à ce projet de recherche, suivie par une présentation et discussion des résultats trouvés. En effet, le **troisième chapitre** est focalisé sur l'étude de la synthèse et les résultats de la caractérisation des nanoparticules de β-$Cu_2V_2O_7$ et de leur activité photocatalytique sur le colorant cristal violet dans une solution aqueuse sous illumination UV et lumière visible.

- Le **quatrième chapitre** évoque l'activité photocatalytique et la stabilité des deux phases MnV_2O_6 et $Mn_2V_2O_7$ synthétisés par une méthode simple à basse température, le mécanisme de fonctionnement est étudié sur la base de la dégradation photocatalytique de la solution aqueuse du colorant bleu de bromophénol sous irradiation à la lumière visible.
- Le **cinquième chapitre** se concentre sur la synthèse des nanoparticules β-$Cu_2V_2O_7$ et $Cu_3V_2O_8$ pilotées par la lumière solaire pour une photodégradation efficace des composés polyphénoliques des eaux usées des moulins à olives.
- Ce manuscrit est conclu par une conclusion générale, dans laquelle nous revenons sur les principaux résultats et discutons des différentes voies prometteuses qui ouvrent des perspectives intéressantes pour l'utilisation des oxydes mixtes de vanadium.

Chapitre I : Revue bibliographique

I. Généralités sur le traitement des eaux

Introduction

Lorsque l'homme utilise l'eau il ne fait pas que la consommer, mais il en rejette une partie dans l'environnement. C'est l'eau usée. Cette eau usée peut contenir plusieurs types de polluants. Ainsi, on a commencé à la traiter pour des raisons sanitaires. Les réseaux d'évacuation des eaux usées existent depuis longtemps. Les premiers systèmes de traitement de ces eaux ont vu le jour au XIXe siècle, et les premiers objectifs étaient l'amélioration de la santé, de l'hygiène et du confort. Les années 70-80 ont vu une prise de conscience écologique sur les effets des eaux usées sur l'environnement, ce qui a nécessité l'élimination de nombreux polluants chimiques, dont certains étaient encore inconnus. Mais il reste encore beaucoup à faire.

Les méthodes de traitement sont en constante évolution afin de répondre au contexte dans lequel les stations de traitement s'insèrent. Ensuite, nous essayerons de répondre à la question suivante : Quels sont les défis de traitement des eaux usées ? Nous aborderons d'abord les aspects législatifs et réglementaires impliqués dans le traitement des eaux usées, ensuite nous présenterons la variété de méthodes de traitement des eaux usées, des méthodes les plus simples aux plus avancées et finalement nous examinerons les procédés d'oxydation avancée , notamment les procédés photocatalytiques, qui font l'objet de notre sujet de thèse.

I-1. Aspects législatif et réglementaire

I-1-1. À l'échelle internationale

Les réglementations concernant les effluents industriels liquides sont de plus en plus rigoureuses, en particulier dans les nations industrialisées, et exigent le traitement de toute eau polluée avant qu'elle ne soit rejetée dans l'environnement. Depuis la fin des années 1970, les règles européennes sont de plus en plus rigoureuses et l'objectif a été de réaliser un rejet zéro d'ici 2030 [1]. Actuellement, la politique européenne en matière d'eau découle de la directive-cadre sur l'eau de 2000, qui fixe des normes pour la préservation des eaux de surface, des eaux souterraines et des eaux côtières en Europe [2]. La première liste, connue sous le nom de "liste noire", concerne les substances prioritaires dangereuses qui sont considérées comme persistantes, extrêmement toxiques ou susceptibles de se bioaccumuler. La "liste grise" est une deuxième liste qui regroupe les substances qui présentent un risque important pour l'environnement [3]. Ces substances peuvent être choisies en fonction de substances individuelles ou de familles de substances (comme les métaux, les chlorobenzènes, les alkylphénols) ou de secteurs industriels comme l'industrie chimique, l'agro-alimentaire et la métallurgie.

I-1-2. À l'échelle nationale

I-1-2-1. Normes des rejets liquides au Maroc

Le Décret n° 2-04-553 du 13 hija 1425 [4] relatif aux déversements, écoulements, rejets, dépôts directs ou indirects dans les eaux superficielles ou souterraines (B.O. n° 5292 du 17 février 2005) regroupe les déversements, écoulements, rejets, dépôts directs ou indirects dans une eau superficielle ou souterraine. Ces déversements peuvent modifier les caractéristiques physiques, chimiques, biologiques ou bactériologiques de l'eau, donc ils doivent être autorisés par l'Agence de Bassin Hydraulique (article 2). Cette autorisation doit suivre une procédure d'autorisation de déversement et respecter les limites de rejet.

Les normes de rejets liquides fixent les limites permises pour divers paramètres afin de protéger la qualité de l'eau et de minimiser les impacts environnementaux. Ces normes sont élaborées en conformité avec la législation marocaine sur l'eau et l'environnement.

Les valeurs limites de rejet sont les valeurs limites de certains paramètres indicateurs de pollution dont le non-respect provoque une dégradation de la qualité de l'eau. Ces valeurs peuvent être générales (VLGR) ou spécifiques (VLSR) à des activités spécifiques domestiques ou industrielles.

L'application des VLR permettra la :

- Préservation des ressources en Eau ;
- Prévention de toute activité susceptible d'altérer la qualité des ressources en eau ;
- Protection des ressources hydriques contre tout risque de pollution et de dégradation ;
- Mise à niveau des entreprises nationales par l'adoption de moyens techniques d'épuration appropriés ;
- Promotion d'un investissement tenant compte de la dimension environnementale.

Tableau 1. Valeurs limites spécifiques du secteur textile [5]

Paramètres	**Valeurs limites spécifiques du rejet**			**Date d'effet**
	Textile chimique	Textile végétale	Textile animale	
Débit (m^3 /t Produit Fini)	80	150	200	Janvier 2018
Température (°C)		40		

pH	6-9	
DBO_5 (mg/l)	140	
DCO (mg/l)	500	
MES (mg/l)	50	
Huiles et graisses (mg/l)	30	

Tableau 2. Valeurs limites générales de quelques rejets [5]

Paramètres	Valeurs limites générales de rejets	Date d'effet
Débit (m^3 /t PF)	0.04	Janvier 2018
Température (°C)	30	
pH	6.5-9	
DCO (mg /l)	2800	
DBO_5 (mg/l)	700	
MES (mg/l)	600	
Huiles et graisses (mg/l)	40	
Cuivre (mg/l)	0.5	
Plomb (mg/l)	0.5	
Chrome (mg/l)	2	
Zinc (mg/l)	5	
Manganèse (mg/l)	1	
Indice de Phénol (mg/l)	0.5	

I-2. Procédés conventionnels de traitement des eaux

Compte tenu des risques potentiels pour l'environnement et la santé. Au cours des dernières décennies, plusieurs méthodes de traitement ont été étudiées pour éliminer les polluants émergents, Les méthodes actuelles de traitement des eaux usées impliquent une combinaison de processus physiques, chimiques et biologiques, ainsi que des opérations visant à éliminer les particules solubles et insolubles. Cependant, en raison de leurs nombreuses lacunes, aucun de

ces traitements mentionnés ci-dessus n'a jamais fourni une solution complète pour le traitement des eaux usées car ils ont de nombreuses limites, telles que le coût élevé, et un défaut majeur est de simplement transférer les polluants d'une étape à l'autre plutôt que de les détruire, ce qui entraîne une pollution secondaire [6].

Les méthodes de traitement physiques telles que la flottation à l'air dissous (FAD), la coagulation-floculation et la sédimentation, le processus d'électrocoagulation, les procédés de filtration membranaire (osmose inverse, Membranes à émulsion liquide (ELM), microfiltration, nanofiltration, ...) et les techniques d'adsorption sont largement utilisées comme technologies de traitement primaire pour le traitement des eaux usées. L'un des inconvénients majeurs des procédés de filtration membranaire est qu'ils nécessitent beaucoup d'énergie, que la conception des systèmes de filtration membranaire peut varier considérablement, que les coûts de maintenance et d'exploitation sont très élevés et qu'ils nécessitent beaucoup d'investissement. L'adsorption en phase liquide est l'une des méthodes les plus utilisées. Or, cette technique a pour défaut majeur de transférer les polluants d'une phase à l'autre plutôt que de les détruire, ce qui entraîne une pollution secondaire qui nécessite l'élimination de l'adsorbant (incinération, régénération ou remplacement du matériau), certaines industries (pâtes et papiers, textiles, etc.) ne peuvent pas survivre économiquement à la régénération car elle est coûteuse et entraîne une perte de matériau (CAC).

Les techniques de traitement biologique telles que les bioréacteurs, les boues biologiques activées (BAS), les traitements microbiologiques et les lagunes naturelles nécessitent la gestion et l'entretien des micro-organismes ainsi qu'un prétraitement physico-chimique (inefficace sur les composés non dégradables ou en présence de composés toxiques). Le traitement biologique est moins adaptable en termes de conception et de fonctionnement. En revanche, les méthodes chimiques nécessitent une grande quantité de substances chimiques et génèrent une quantité considérable de boues qui nécessitent elles-mêmes un traitement. Cette méthode est également très coûteuse.

I-3. Procédés d'oxydation avancée (POA)

Les polluants qui ne résistent pas aux traitements biologiques peuvent également présenter une forte stabilité chimique et/ou une difficulté à être complètement minéralisés. Dans ce cas, Il est donc impératif d'utiliser des systèmes réactifs beaucoup plus performants que ceux utilisés dans les méthodes de purification traditionnelles. Il est devenu important de créer de nouvelles méthodes écologiques afin de détruire ces polluants. Par conséquent, au cours des dix dernières années, de nombreuses études et recherches ont été menées dans le monde entier pour

développer une technique plus récente, plus efficace et très prometteuse appelée « Procédés d'oxydation avancés (POAs) » dont l'objectif est de traiter les contaminants des effluents industriels et de l'eau potable [7].

Il s'agit des procédés qui sont souvent employés pour la dégradation des polluants organiques réputés non oxydables ou difficilement oxydables par des procédés chimiques ou biologiques conventionnels. Ce sont des procédés de traitement oxydatif de l'eau qui nécessitent une production suffisante de radicaux hydroxyles pour le traitement des eaux usées à température et pression proches de la température ambiante. Ils sont principalement classés en quatre catégories : L'oxydation chimique en phase homogène (H_2O_2/Fe^{2+} et H_2O_2/O_3); la photocatalyse en phase homogène et/ou hétérogène (H_2O_2/UV, O_3/UV, Fe^{2+}/H_2O_2/UV et TiO_2/UV); l'oxydation sonochimique et l'oxydation électrochimique [8]. Les technologies mentionnées ci-dessus reposent sur la production d'entités radicalaires, y compris les radicaux hydroxyles (OH•), qui sont instables et assez réactifs, et semblent être l'espèce active responsable de la destruction des contaminants dans la plupart des cas. Et c'est pourquoi ces espèces oxydantes sont les plus puissantes que l'on puisse utiliser dans le traitement des eaux et des effluents industriels [9].

Il est bien connu que le radical hydroxyle (OH•) est un agent oxydant très puissant qui peut éliminer efficacement les polluants organiques persistants de l'eau. Avec un potentiel d'oxydation de 2,8 V par rapport à l'électrode d'hydrogène normal (ENH), il est le deuxième agent oxydant le plus puissant après le fluor [10] (voir tableau 3) . Il est capable d'oxyder et de minéraliser presque toutes les molécules organiques, ce qui entraîne la production de CO_2 et d'ions inorganiques.

Tableau 3. Potentiel d'oxydation des principaux oxydants utilisés dans le domaine du traitement des eaux

Oxydant	Potentiel d'oxydation (V) vs. ENH	Références
Fluor	3.03	[11]
Radical hydroxyle	2.7	[12]
Radicaux sulfates	2.5 to 3.1	[12]
Persulfate	2.1	[13]

Ozone	2.1	[14]
Peroxymonosulfate	1.9 to 2.6	[15]
Peroxyde d'hydrogène	1.8	[16]
Dioxyde de chlore	1.5	[17]

La dégradation oxydative des molécules organiques peut impliquer l'abstraction d'hydrogène, des réactions en chaîne, le transfert d'électrons, et le transfert de protons. L'abstraction d'hydrogène (Eq. I.1) : Lorsqu'un radical hydroxyle (OH•) réagit avec une molécule organique, il peut arracher un atome d'hydrogène (H) d'une de ses positions, formant ainsi de l'eau (H_2O) et créant un radical organique. Cette réaction génère des radicaux organiques qui, par addition d'oxygène moléculaire, donnent des radicaux peroxyles (Eq. I.2). Les radicaux organiques formés à partir de l'abstraction d'hydrogène peuvent participer à des réactions en chaîne, amplifiant la dégradation oxydative de la molécule organique. Ces réactions thermiques génèrent de la chaleur et peuvent être destructrices pour la structure de la molécule, finissant éventuellement par produire du dioxyde de carbone (CO_2), de l'eau et des sels inorganiques. Un autre mécanisme de dégradation oxydative, en plus de l'abstraction d'hydrogène, est le transfert d'électrons vers les radicaux hydroxyles. Il est difficile de distinguer la troisième réaction de l'Eq. I.3 lorsqu'elle est combinée à un transfert ultérieur de protons.

Ces réactions peuvent conduire à la formation de produits finaux tels que le dioxyde de carbone, l'eau et des sels inorganiques, contribuant ainsi à la décomposition des composés organiques.

$$OH\bullet + \mathrm{RH} \rightarrow H_2O + R\bullet \quad \text{(I.1)}$$

$$R\bullet + O_2 \rightarrow RO_2\bullet \rightarrow \text{Produits} \quad \text{(I.2)}$$

$$OH\bullet + RX \rightarrow RX\bullet \rightarrow OH^- \quad \text{(I.3)}$$

Le schéma réactionnel met en évidence l'importance de la vitesse et de l'efficacité des processus de dégradation oxydative des molécules organiques. Ces deux facteurs sont influencés par la nature des liaisons chimiques à rompre (liée à l'énergie nécessaire pour la rupture de ces liaisons) et la disponibilité d'oxygène moléculaire dans le milieu réactionnel. Un environnement riche en oxygène favorisera la dégradation oxydative, tandis que des liaisons chimiques plus faibles faciliteront cette dégradation.

Les POAs évoquent deux modes d'action principaux par lesquels ces peroxydes peuvent agir : par action directe en réagissant directement avec les polluants, comme par exemple les

oxydants chimiques tels que O_3 et/ou H_2O_2 dans les procédés d'oxydation mixte (O_3 /UV, H_2O_2 /UV, O_3 / H_2O_2) et par action indirecte en générant des radicaux hydroxyles hautement réactifs qui réagissent rapidement avec les polluants. L'action indirecte est souvent privilégiée pour son efficacité accrue dans l'élimination des polluants organiques.

I. Photocatalyse hétérogène

II-1. Définition de la photocatalyse

Parmi les POAs, les procédés photocatalytiques en phase hétérogène en utilisant le rayonnement UV proche pour activer un catalyseur semi-conducteur en présence d'oxygène est une méthode prometteuse pour la dégradation des contaminants organiques dans l'eau et l'air [18,19]. Elle repose sur la production de radicaux hydroxyles hautement réactifs pour oxyder ces contaminants, contribuant ainsi à l'amélioration de la qualité de l'eau et de l'air.

La photocatalyse se distingue des autres POAs en utilisant une lumière UV-A à faible énergie et des catalyseurs réutilisables [20,21]. De plus, elle ne nécessite l'ajout d'aucun oxydant fort supplémentaire. La partie proche du spectre solaire (longueur d'onde inférieure à 380 nm) peut également être utilisée pour effectuer ce processus, ce qui en fait une bonne option à utiliser à grande échelle.

Comme définition, la photocatalyse est le processus d'accélération d'une réaction chimique par l'intermédiaire d'un catalyseur qui réagit lorsqu'il est exposé à la lumière. Le catalyseur utilisé dans la photocatalyse est un matériau solide semi-conducteur, communément appelé "photocatalyseur". Ce matériau est capable d'absorber la lumière, généralement de préférence dans la région du spectre ultraviolet (UV) ou visible, et de provoquer des réactions chimiques sur sa surface [22,23].

Lorsqu'il est exposé à une source lumineuse, le photocatalyseur absorbe les photons d'énergie de cette source, ce qui excite les électrons dans la structure du semi-conducteur. Les électrons qui ont été excités peuvent ensuite interagir avec les molécules à la surface du catalyseur, ce qui déclenche des réactions chimiques [24]. La photocatalyse est fréquemment utilisée pour catalyser des réactions d'oxydation, telles que la dégradation de polluants organiques dans l'air et l'eau, en produisant des radicaux hydroxyles extrêmement réactifs [25].

La photocatalyse peut être utilisée dans une variété d'applications, notamment la purification de l'air et de l'eau [26,27], la dégradation des contaminants organiques et la production d'hydrogène à partir de l'eau, dans les applications de conversion d'énergie solaire [28]. Sa

capacité à déclencher des réactions chimiques particulières sous l'influence de la lumière la rend une technologie prometteuse dans divers domaines, tels que l'environnement et l'énergie.

II-2. Principe général de la photocatalyse

La photocatalyse hétérogène a plusieurs étapes clées, qui peuvent varier en fonction des réactions et des matériaux utilisés. Cependant, les étapes de base comprennent principalement l'absorption de la lumière, la formation de paires électron-trou, la migration des charges, les réactions d'oxydation et de réduction à la surface, ainsi que les réactions chimiques subséquentes [29].

L'interaction du semi-conducteur avec la lumière est la première étape de la photocatalyse hétérogène des composés organiques et inorganiques. En conséquence, les paires électron-trou dans les particules semi-conductrices se forment. Lorsqu'un photocatalyseur semi-conducteur est éclairé par une lumière dont l'énergie est égale ou supérieure à l'énergie de la bande interdite, le semi-conducteur absorbe la lumière, excitant les électrons de la bande de valence (la bande d'énergie inférieure) vers la bande de conduction (la bande d'énergie supérieure) laissant ainsi un trou positif dans la bande de valence [30].

L'état d'excitation des électrons dans la bande de conduction et les trous dans la bande de valence peuvent prendre plusieurs étapes qui impliquent la migration des électrons et des trous vers la surface du semi-conducteur (SC) et les réactions subséquentes avec des espèces organiques ou inorganiques adsorbées. Ce processus de transfert d'électrons photoinduits est important pour les réactions photocatalytiques. Les électrons photoinduits peuvent réagir avec des espèces pré-adsorbées sur la surface du semi-conducteur ou directement avec des molécules présentes dans le milieu environnant.

Une réaction courante implique la réduction d'un accepteur d'électrons, qui est généralement de l'oxygène dissous dans une solution aérée, pour former des espèces oxydées telles que des ions superoxyde (O_2^{-}) ou des ions hydroxyde ($OH^{\bullet}$). Ce processus contribue à la génération de réactifs chimiques actifs qui peuvent être impliqués dans des réactions d'oxydation [31].

Pendant ce temps, les trous créés dans la bande de valence peuvent également migrer vers la surface du semi-conducteur. Une fois à la surface, un trou peut réagir avec un électron provenant d'une espèce donneuse, soit pré-adsorbée à la surface soit présente dans le milieu environnant. Cette réaction peut entraîner l'oxydation de l'espèce donneuse, formant ainsi un donneur oxydé. Ces réactions d'oxydation sont essentielles pour équilibrer la séparation des

charges résultant de l'excitation électronique, car les électrons migrent vers la bande de conduction tandis que les trous migrent vers la bande de valence [32].

Les paires électron-trou peuvent également se recombiner si les conditions ne sont pas favorables à la réaction. Cependant, de nombreux efforts de conception visent à minimiser la recombinaison en séparant efficacement les charges. L'ensemble de ces réactions de transfert d'électrons et de trous, de réduction d'accepteurs et d'oxydation de donneurs, constitue le mécanisme de base de la photocatalyse hétérogène.

Ce processus permet d'initier et de catalyser diverses réactions chimiques à la surface du semi-conducteur, offrant ainsi de nombreuses applications potentielles dans la purification de l'eau, la production d'énergie solaire, la dégradation de polluants, et bien d'autres domaines de la chimie et de la science des matériaux. La figure 1 présente le schéma de base de la photocatalyse des semi-conducteurs.

Les réactions 4 et 5 empêchent la combinaison de l'électron et du trou produits dans la première étape $OH^{\bullet}$ et $O_2^{\bullet-}$ Les électrons et les trous produits de cette manière peuvent alors réagir avec le polluant [32] .

$$\text{Catalyseur} + h\upsilon \rightarrow e^- + h^+ \quad \text{(I.4)}$$

$$h^+ + H_2O \rightarrow OH^{\bullet} + H^+ \quad \text{(I.5)}$$

$$e^- + O_{2\ ads} \rightarrow O_2^{\bullet-} \quad \text{(I.6)}$$

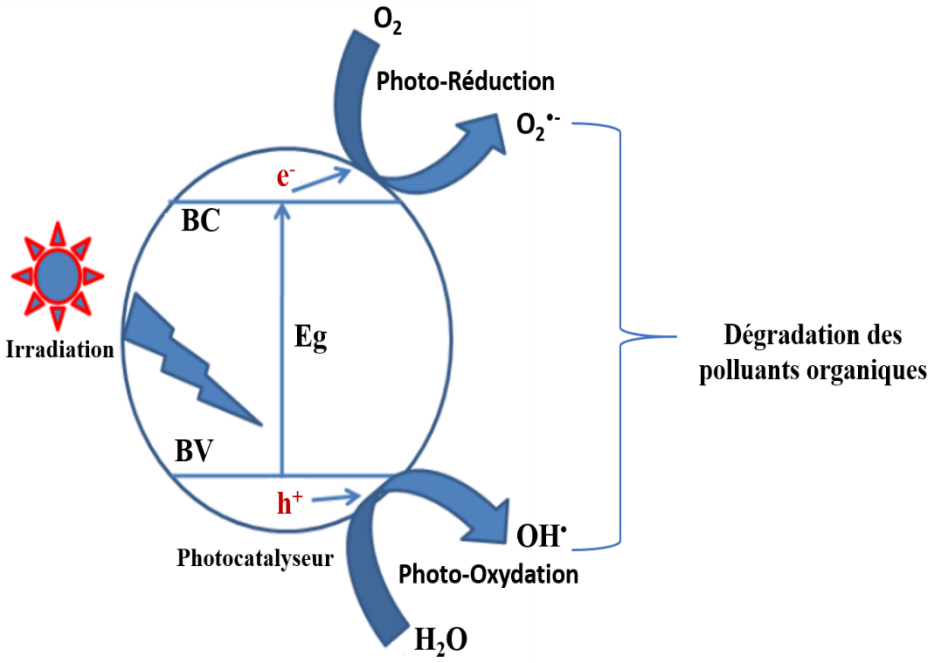

Figure 1. Photoexcitation schématique d'un photocatalyseur

II-3. Photocatalyseurs (semi-conducteurs) pour la photocatalyse hétérogène

La photocatalyse hétérogène repose sur l'utilisation de semi-conducteurs comme photocatalyseurs. Ces matériaux sont choisis pour leur capacité à absorber la lumière et à produire des paires électron-trou, ce qui les rend adaptés à catalyser des réactions chimiques sous l'influence de la lumière [33].

La position du bord de la bande électronique dans le spectre énergétique des semi-conducteurs est un facteur critique dans la photocatalyse hétérogène. Afin d'identifier les réactions photocatalytiques potentielles et évaluer les limitations thermodynamiques de ces réactions, il est essentiel de connaître cette position ou le potentiel des bandes plates. Les positions d'énergie de la bande SC et les potentiels redox des espèces adsorbées déterminent la capacité du SC à supporter le transfert de porteurs de charge photoinduits vers les espèces adsorbées sur sa surface. Le potentiel de réduction des photoélectrons est déterminé par le niveau d'énergie au bas de la bande de conduction et la capacité oxydante des photo-trous est déterminée par le niveau d'énergie au sommet de la bande de valence, chaque valeur reflétant la capacité du système à favoriser les réductions et les oxydations, respectivement [34]. Cependant, des critères essentiels pour le développement de photocatalyseurs à semi-conducteur efficaces dans la dégradation des composés organiques. Un photocatalyseur idéal devrait en effet répondre à ces caractéristiques pour être efficace, sûr et économiquement viable. La première condition importante est que le potentiel redox du couple $H_2O/OH^{\bullet}$ se trouve dans le domaine de la bande interdite du matériau semi-conducteur. Cela signifie que le semi-conducteur doit être capable d'accepter les électrons de l'eau et de créer des ions hydroxyde (OH•), ce qui est essentiel pour la dégradation des composés organiques. La deuxième condition est que le photocatalyseur doit être photoactif. La troisième condition est la sensibilité du photocatalyseur à la lumière visible et/ou proche des UV, les applications de la photocatalyse hétérogène bénéficient souvent d'un matériau qui est sensible à la lumière visible, car la lumière solaire contient une grande proportion de lumière visible. Cependant, certains processus peuvent nécessiter une sensibilité aux UV, en fonction de la longueur d'onde requise. La quatrième condition est que le photocatalyseur doit être inerte du point de vue biologique et chimique, de manière à ne pas générer de sous-produits toxiques et à ne pas interagir avec des composés indésirables. La cinquième condition est que le photocatalyseur doit être photostable, ce qui signifie qu'il doit conserver ses propriétés catalytiques lors d'une exposition prolongée à la lumière. Finalement, Un photocatalyseur idéal devrait être économiquement accessible et ne devrait pas être toxique pour l'environnement ni pour les êtres vivants.

Le choix du semi-conducteur approprié est une question délicate compte tenu de l'utilisation de l'énergie (solaire ou lumière UV), car il doit répondre à plusieurs exigences contradictoires. Les semi-conducteurs avec une bande interdite plus étroite, également appelée bande interdite inférieure, sont souhaitables car ils sont capables d'absorber une plus grande partie du spectre solaire, y compris la lumière visible. Ils peuvent donc être plus efficaces dans la conversion de l'énergie lumineuse en réactions chimiques. Cependant, ces semi-conducteurs présentent fréquemment des problèmes de stabilité, en particulier lorsqu'ils sont exposés à des conditions corrosives ou à la lumière UV.

Trouver un équilibre entre l'absorption optimale de la lumière et la stabilité est l'un des défis les plus clés dans le choix des semi-conducteurs pour la photocatalyse. Les chercheurs cherchent à créer de nouveaux matériaux et à modifier les semi-conducteurs existants afin d'améliorer à la fois la durabilité et l'absorption de la lumière. Les semi-conducteurs suivants sont fréquemment utilisés comme photocatalyseurs dans la photocatalyse hétérogène : Dioxyde de titane (TiO_2) [35], Dioxyde de zinc (ZnO) [36], Sulfure de cadmium (CdS) [37], ZnS [38], V_2O_5 [39], SnO_2 [39], $BiVO_4$ [40], oxyde de graphène , carbone nanotube [41],etc ..

II-4. Réactions photocatalytiques

La photocatalyse hétérogène est une suite de réactions complexes. Il n'y a pas encore de solution complète pour la voie oxydante. La photocatalyse hétérogène traditionnelle se produit dans la phase adsorbée, et l'ensemble du processus peut être divisé en cinq étapes distinctes:

(1) Le transfert des contaminants présents dans la phase liquide vers la surface du catalyseur. Cela peut se produire lorsque les contaminants se diffusent ou se propagent vers la surface du semi-conducteur.

(2) L'adsorption des contaminants sur la surface du catalyseur, qui est activée par l'énergie des photons, c'est-à-dire que les photons absorbés par le semi-conducteur activent la surface du catalyseur afin qu'il soit plus facile pour les contaminants d'être adsorbés.

(3) La réaction photocatalyseur de la phase adsorbée sur la surface du catalyseur ; Les contaminants adsorbés sur la surface activée par la lumière interagissent avec les paires électron-trou créées par l'absorption des photons. . Les contaminants qui ont été adsorbés sur la surface activée par la lumière interagissent avec les paires électron-trou créées par l'absorption des photons. Les électrons dans la bande de conduction réduisent les contaminants, tandis que les trous dans la bande de valence oxydent d'autres espèces, ce qui dégrade ou transforme les contaminants en produits moins nocifs.

(4) La désorption des résidus de la surface du catalyseur

(5) Le retrait des produits; Les produits désorbés, généralement dans la phase liquide ou gazeuse, sont éloignés de la surface des catalyseurs.

Les réactions impliquées dans le processus de dégradation des polluants par réaction de réduction d'oxyde peuvent être résumées comme suit [42]:

$$h^+ + OH^- \rightarrow OH^\bullet \quad (I.7)$$

$$O_2 \bullet^- + h^+ \rightarrow HO_2^\bullet \quad (I.8)$$

$$2\ HO_2^\bullet \rightarrow O_2 + H_2O_2 \quad (I.9)$$

$$HO_2^\bullet + e^- + h^+ \rightarrow H_2O \quad (I.10)$$

$$O_2^{\bullet-} + HO_2^\bullet + h^+ \rightarrow H_2O_2 + O_2 \quad (I.11)$$

$$H_2O_2 + e^- \rightarrow OH^\bullet + OH^- \quad (I.12)$$

$$H_2O_2 + O_2^{\bullet-} \rightarrow OH^\bullet + OH^- + O_2 \quad (I.13)$$

$$H_2O_2 + h\upsilon \rightarrow 2\ OH^\bullet \quad (I.14)$$

$$\text{Polluant} + (O_2^{\bullet-} ; OH\bullet ; HO_2^\bullet \text{ ou } h^+) \rightarrow \text{Dégradation du polluant} \quad (I.15)$$

Selon les équations (I.7-I.15), il est évident que le processus de photocatalyse nécessite plusieurs étapes, notamment la production d'$O_2^{\bullet-}$; OH• ; $HO_2^\bullet$ et h^+. Ces derniers ont un fort pouvoir oxydant et ont la capacité de décomposer de nombreux polluants organiques et de transformer des matériaux biorésistants en produits dangereux.

II-5. Effet des différents paramètres sur l'efficacité de la réaction photocatalytique

La photodégradation des polluants par des photocatalyseurs est un processus complexe qui dépend fortement de plusieurs paramètres. Ces paramètres tels que Le pH du milieu de réaction, la morphologie et la surface du catalyseur, la concentration du contaminant, la charge catalytique, l'intensité lumineuse, etc. contribuent aux caractéristiques générales du processus photocatalytique et jouent un rôle important dans la photodégradation des polluants à la surface du catalyseur. L'optimisation de ces facteurs est cruciale pour maximiser l'efficacité de l'élimination des polluants et minimiser les coûts énergétiques associés au processus.

II-5-1. Influence du pH du milieu de réaction

Le pH est l'un des paramètres les plus importants pour la dégradation photocatalytique des polluants dans les systèmes aqueux, car il peut influencer de nombreuses manières les taux de réaction des polluants. L'adsorption du polluant sur la surface du catalyseur peut être influencée par le pH d'une solution donnée, car la charge de surface du catalyseur dépend du pH de cette solution [43,44]. Selon nombreuses études antérieures, le pH a un impact sur la dégradation photocatalytique des polluants [45–48]. Lorsque l'on considère l'impact du pH sur la dégradation photocatalytique des polluants, deux éléments sont cruciaux. Pour commencer, les

polluants industriels peuvent être neutres. Ensuite, les caractéristiques de charge de surface des photocatalyseurs sont influencées par le pH du mélange réactionnel [44,49–51].

L'impact du pH sur l'efficacité du processus de photodégradation est en effet complexe en raison des mécanismes réactionnels variés qui peuvent être impliqués. Les trois principaux mécanismes réactionnels ; (1) l'attaque du radical hydroxyle, (2) l'oxydation directe par le trou positif, et (3) la réduction directe par l'électron dans la bande conductrice ont des dépendances spécifiques envers le pH et la nature du substrat, ce qui rend l'analyse encore plus compliquée. La contribution de chaque mécanisme dépend du pH et de la nature du substrat.

Selon Zhu et al., les propriétés de charge de surface des photocatalyseurs sont liées à l'effet du pH, qui pourrait être décrit en fonction du point de charge zéro (PZC) [52]. Le pH_{pzc} des particules de TiO_2 est de 6,8 [53]. Selon les équations suivantes, la surface du photocatalyseur se charge positivement dans une solution acide ou à des valeurs de pH inférieures à pH_{pzc} (pH < 6,8), et vice versa :

$$TiOH_{(Surface)} + H^+ \rightarrow TiOH_{2\ (surface)}{}^+ \qquad (I.16)$$

$$TiOH_{(Surface)} + OH^- \rightarrow TiO_{(Surface)}{}^- + H_2O \quad (I.17)$$

Lorsque la surface est chargée positivement ($pH < pH_{PZC}$), elle a tendance à attirer les anions chargés négativement et à repousser les cations chargés positivement. Cela peut avoir un impact sur l'adsorption des polluants selon leur charge ionique. Inversement, lorsque la surface est chargée négativement ($pH > pH_{PZC}$), elle a tendance à repousser les anions et à attirer les cations [54].

Jacques C. Védrine a signalé que l'activité photocatalytique des surfaces d'oxyde métallique est liée aux propriétés acido-basiques. La capacité du catalyseur à adsorber les polluants, à produire des radicaux libres et à participer aux réactions redox est influencée par les variations de charge de surface. Ainsi, ces variations ont un impact important sur l'efficacité du processus de photocatalyse [55].

L'ensemble du processus photocatalytique de photodégradation des polluants notamment la décoloration des colorants, ainsi que le taux de décoloration, peuvent être influencés par le pH. La valeur du pH d'une solution affecte la capacité de sorption ou de désorption des compositions organiques choisies, ce qui affectera ensuite les caractéristiques de la charge superficielle du catalyseur ainsi que l'état d'ionisation de la surface du catalyseur [56,57] .

N.S. Hassan et al par exemple, ont étudié l'efficacité de la photodégradation de deux composés organiques, la ciprofloxacine (CIP) et le rouge de Congo (CR) par Silice-titane fibreuse chargée de vanadium (V_2O_5) et ont déduit qu'une valeur de pH élevée présente de faible capacités de dégradation photocatalytique, ce qui peut s'expliquer par le comportement amphotère du semi-

conducteur lorsque la photoréaction se produit à sa surface . Dans les solutions acides et neutres, les anions CR avec deux groupes sulfoniques sont facilement adsorbés sur un catalyseur avec une charge de surface positive. Ces phénomènes sont également similaires à la dégradation du CIP [58].

II-5-2. Influence de la concentration du catalyseur

La concentration du catalyseur dans la photocatalyse hétérogène a une influence significative sur le contrôle de la vitesse de photodégradation des polluants organiques, c'est un facteur clé à contrôler pour optimiser l'efficacité du processus .Elle doit être choisie soigneusement en fonction des conditions spécifiques de la réaction et des objectifs de réduction de la pollution.

La photodégradation du polluant augmente avec l'augmentation de la quantité du photocatalyseur. Cela est dû à l'augmentation du nombre de sites actifs (sites d'adsorption du polluant et des sites d'adsorption des photons) à la surface du photocatalyseur. Par conséquent, la création de radicaux OH• augmente, ce qui entraîne la dégradation de la solution du polluant. Lorsque la charge catalytique est augmentée au-delà de la valeur optimale, il n'y a aucune augmentation significative du taux de dégradation au-delà d'un certain niveau de concentration du catalyseur, la solution devient trouble et bloque le rayonnement UV/visible pour que la réaction continue, ce qui réduit le pourcentage de la photodégradation [59]. Il a été observé que la charge du catalyseur augmente la vitesse à laquelle les polluants se dégradent à sa surface. La charge accrue contribue à la forte activité et à la formation de plus d'espèces d'hydroxyles grâce à la présence de sites catalytiques plus actifs à des concentrations plus élevées [60].

Les concentrations élevées de photocatalyseurs augmentent le risque d'agglomération de particules, ce qui réduit la surface disponible pour l'apport de lumière et réduit la génération d'électrons photoexcités et les trous, ce qui affecte la photoactivité et la vitesse de réaction [61].

II-5-3. Influence de la concentration initiale du polluant à traiter

Le taux de dégradation des contaminants traités peut être influencé par la concentration du mélange réactionnel. Une concentration plus élevée du contaminant peut accélérer la réaction de photocatalyse, mais une concentration excessive peut entraîner une surcharge du catalyseur et diminuer l'efficacité. Lorsque la quantité du contaminant augmente, davantage de substances organiques sont adsorbées à la surface du photocatalyseur, tandis que moins de photons atteignent la surface du catalyseur. Par conséquent, moins d'ions radicaux $OH^{\bullet}$ sont créés et un pourcentage de photodégradation plus faible est atteint.

Dans le cas des colorants par exemple, le rendement de dégradation augmente généralement avec l'augmentation de la concentration du colorant, mais après avoir atteint un certain niveau

de concentration, le rendement de dégradation commence à diminuer [62,63]. Cette diminution de la vitesse de photodégradation avec l'augmentation de la concentration du colorant peut être attribuée à la façon dont les molécules de colorant filtrent les rayonnements UV-lumière visibles avant d'atteindre la surface du catalyseur [64,65].

Selon plusieurs études, des chercheurs ont déjà observé que lorsque la concentration du colorant augmente, la constante de vitesse de dégradation diminue [66]. Le taux de photodégradation est influencé par la concentration initiale du colorant. Illinois et al. ont examiné l'impact de différentes quantités de colorant initiales pour le colorant jaune réactif 125 sur le processus de photodégradation. Leurs recherches ont montré que l'augmentation de la quantité de colorant réduit l'efficacité de la dégradation [67]. Selon Zhu et al., lorsque la quantité initiale de Méthyl orange augmente, la longueur du trajet des photons entrant dans la solution diminue, tandis que pour la quantité la plus faible, l'inverse se produit [52].

II-5-4. Influence de l'intensité lumineuse et le temps d'irradiation

L'intensité lumineuse et la durée d'irradiation sont des paramètres critiques dans les réactions photocatalytiques [68,69] . Une intensité lumineuse plus élevée produit une plus grande quantité d'énergie, ce qui augmente le nombre d'électrons excités dans le matériau catalytique. Cela pourrait accélérer la réaction photocatalytique. Cependant, il y a souvent un seuil au-delà duquel l'augmentation de l'intensité lumineuse n'entraîne pas une augmentation proportionnelle de la vitesse de la réaction. Il y a un point où le catalyseur peut atteindre sa capacité maximale d'absorption de lumière ou de génération de paires électron-trou.

Il a été démontré que le rendement de photodégradation augmente de manière linéaire avec l'intensité lumineuse à des luminosités faibles (0-20 mW/cm^2), tandis qu'à des luminosités moyennes (25 mW/cm^2), le débit s'attache à la racine carrée de l'intensité lumineuse [70]. Ce taux est indépendant de l'intensité lumineuse à des valeurs élevées car les réactions impliquant la formation d'électron-trou sont prédominantes à de faibles intensités lumineuses et il y a peu de recombinaison électron-trou [71]. D'autre part, lorsque l'intensité lumineuse s'augmente, la séparation des paires électron-trou entre en concurrence avec la recombinaison, entraînant ainsi un effet moindre sur le rendement de réaction.

La durée de l'irradiation est également cruciale. Une durée d'exposition plus longue à la lumière permet aux réactions photocatalytiques de se produire plus longtemps, ce qui peut entraîner une plus grande dégradation des polluants. Cependant, il peut y avoir un moment optimal où une exposition plus longue n'améliore pas significativement l'efficacité car tous les sites actifs de la surface du catalyseur peuvent être occupés ou que le taux de réaction atteint un plateau.

En raison d'une cinétique du pseudo premier ordre, la vitesse de la réaction diminue avec le temps d'irradiation. De plus, le réactif et les produits intermédiaires peuvent être en concurrence pour la dégradation. La photodégradation augmente avec le temps d'irradiation sur la réaction photocatalytique. La cinétique lente de la dégradation du polluant après un certain temps est principalement due à la difficulté de la réaction des composés aliphatiques à chaîne courte avec les radicaux OH• et à la courte durée de vie du photocatalyseur en raison de la désactivation des sites actifs par le fort dépôt de sous-produits.

II-5-5. Influence de la température du milieu réactionnel

La température est un autre facteur qui joue un rôle important dans la photodégradation des contaminants. Si la réaction observée présente une petite fluctuation, l'impact de la température n'est pas significatif ; cependant, si la température est excessivement élevée ou inférieure, cela pourrait changer le cours de la réaction de dégradation [72,73]. Comme il aide à piéger les électrons BC et favorise la génération de radicaux hydroxyles, l'oxygène dissous est l'un des éléments clés qui pilotent la photocatalyse. La température supérieure ou inférieure change le pourcentage d'oxygène dissous dans les échantillons, ce qui modifie la vitesse de dégradation de la réaction. Les températures plus élevées entraînent également l'élimination des composés organiques de la surface du photocatalyseur [74,75]. En raison du fait que la dégradation photocatalytique des composés se produit sur la surface, la désorption du polluant avant la réaction avec les électrons ou les trous provoque une réduction de la vitesse de la réaction.

II-6.Stratégie d'amélioration de l'efficacité photocatalytique des catalyseurs

Récemment, beaucoup d'attention a été accordée au traitement photocatalytique des polluants émergents dans les milieux aquatiques. Bien que de nombreux photocatalyseurs aient été développés ces dernières années, une stratégie est toujours nécessaire pour améliorer encore leur activité photocatalytique. Il existe généralement quatre méthodes principales pour augmenter l'activité photocatalytique : Stratégies pour augmenter la récolte de la lumière, la modulation de la bande interdite, stratégies pour une séparation efficace de charge, la modification de la morphologie et la création de composites semi-conducteurs. Une discussion des dites méthodes sera présentée dans les paragraphes suivants.

II-6-1. Stratégies pour augmenter la récolte de la lumière

Afin d'améliorer l'efficacité de l'activité photocatalytique, la récolte de la lumière est la première étape de l'utilisation de l'énergie solaire. En prenant le dioxyde de titane (TiO_2) comme exemple, de grands efforts sont faits pour modifier ce SC à large bande interdite pour réaliser l'activité de lumière visible. Divers dopants sont introduits de manière substitutive ou interstitielle dans le réseau de TiO_2, y compris des éléments métalliques et non métalliques, il a

été démontré que le TiO_2 dopé à l'azote était plus réactif sous lumière visible [76,77]. Les structures hiérarchiques qui combinent des composants de différentes géométries et les composites hétérojonctions qui intègrent plusieurs composants sont également reconnues comme des méthodes efficaces pour récolter la lumière du soleil. Les aspects théoriques et expérimentaux de l'effet de diffusion de la lumière des microsphères hiérarchiques de TiO_2 ont été examinés par Zhu et al [78]. De plus, une technique basée sur une solution a été proposée par Wu et al pour créer des matrices bien conçues de nanotubes-nanofeuilles-nanorods sur des substrats de conduite transparents [79]. Cette morphologie hiérarchique augmente la photoréponse et améliore la capacité de piégeage et de diffusion de la lumière en optimisant la récolte de la lumière omnidirectionnelle. Ce sont des structures hiérarchiques idéales pour traiter les colorants organiques par les nanocristaux SC à bande étroite. Ils peuvent également être utilisés pour créer des matériaux optoélectroniques nanocomposites dans les cellules solaires sensibilisées. Ces matériaux peuvent également être utilisés dans les applications photocatalytiques. À l'exception du TiO_2, l'absorption du soleil est également susceptible d'être améliorée par des nanocomposites doubles ou multicomposants basés sur d'autres SCs [80].

II-6-2.Modulation de la bande d'énergie

Cette stratégie est cruciale pour concevoir des matériaux plus performants dans les processus photocatalytiques de dégradation de polluants. La modulation de la bande d'énergie vise principalement à améliorer la capacité du matériau à absorber la lumière et à favoriser la création et la séparation efficaces des paires électron-trou, qui sont essentielles pour les réactions de photocatalyse. Cela implique la modification des niveaux d'énergie des bandes électroniques (bande interdite, bande de valence, bande de conduction) pour améliorer la capacité du matériau à absorber la lumière et à catalyser les réactions chimiques. Par conséquent, l'ingénierie des bandes d'énergie est un élément essentiel de la conception et de la fabrication des photocatalyseurs SCs. L'ingénierie des bandes d'énergie représente une approche efficace pour le développement des semi-conducteurs sensibles à la lumière visible avec des performances avancées, dans le but d'utiliser efficacement l'énergie solaire. Trois méthodes courantes ont été utilisées pour réduire la bande interdite du photocatalyseur afin d'améliorer son absorption de la lumière dans la région visible : la modification de la bande de valence (BV), la modification de la bande de conduction (BC) et la modification continue de la bande de valence et/ou de la bande de conduction.

II-6-2-1.Modification de la bande de valence

La position de la bande de valence dans un matériau semi-conducteur influence sa réactivité chimique et sa capacité à absorber et à réagir à la lumière. En modifiant ses propriétés

électroniques, la modification de la bande de valence vise à modifier la réactivité du matériau. Cela peut affecter considérablement la capacité du matériau à absorber la lumière, à produire des paires d'électrons-trou et à prendre part aux réactions photocatalytiques.

En raison de la stabilité du matériau, l'élévation du sommet de la bande de valence est généralement la première étape dans la réduction de la bande interdite. Les trois dopants les plus efficaces sont les éléments de transition 3d, les cations avec des configurations d^{10} ou $d^{10}s^{2}$ et les éléments non métalliques [80].

La bande interdite des photocatalyseurs est généralement réduite avec des éléments de transition 3d tels que Cr, Fe, Co, Ni et Zn. L'absorption du photocatalyseur est étendue dans la région de la lumière visible en dopant ces ions métalliques, ce qui entraîne une bande interdite plus étroite et une activité photocatalytique améliorée [81].

Les ions non métalliques peuvent ajuster la bande interdite de l'oxyde semi-conducteur en utilisant différents anions au lieu d'O [82]. L'azote, qui a une stabilité élevée et une taille atomique similaire à celle de l'oxygène, peut facilement remplacer le site O des oxydes [83]. Les cations avec des configurations électroniques d^{10} ou $d^{10}s^{2}$ sont également des dopants potentiellement efficaces pour augmenter le sommet de la bande de valence. Les composés à base d'Ag^{+}, Pb^{2+} et Bi^{3+} sont courants.

II-6-2-2.Modification de la bande de conduction

La bande de conduction des semi-conducteurs est une bande électronique importante qui joue un rôle important dans le transfert d'électrons pendant les réactions de photocatalyse. Cependant, la position de la bande de conduction est essentielle pour la séparation des charges et la création de paires électron-trou lors des réactions photocatalytiques. Par conséquent, ce processus doit être effectué avec soin car la position de la bande de conduction est essentielle à la formation de radicaux libres comme le radical $O^{\bullet -}_{2}$ (radical superoxyde).

Il est connu que la substitution d'éléments alcalins ou alcalino-terreux est efficace pour réduire le taux de bande de conduction. Les cations du bloc p avec une configuration électronique d^{10} peuvent également être des dopants pour modifier la valeur de la bande de conduction [83].

II-6-3. Stratégies pour une séparation efficace de charge

Bien que les charges puissent être séparées efficacement, la recombinaison dans le processus de transport d'électrons reste un problème lorsque les charges ne peuvent pas être consommées rapidement en raison d'une faible activité ou d'un nombre limité de sites actifs sur la surface du semi-conducteur. Par conséquent, diverses méthodes sont proposées pour favoriser des sites actifs intrinsèques sur les photocatalyseurs et l'adsorption des polluants, ce qui entraîne une

réduction de la recombinaison et une activité photocatalytique améliorée. Les tactiques suivantes sont les plus courantes : En premier lieu, le couplage de deux semi-conducteurs avec des énergies de bande différentes crée une hétérostructure semi-conducteur/semi-conducteur ; ensuite, la modification de la surface par l'ajout d'un couple redox ou d'un métal crée une hétérostructure métal/semi-conducteur ; et ensuite le capteur simultané de trous et d'électrons par des espèces redox adsorbées à la surface ; et finalement le piégeage des porteurs de charge.

II-6-3-1.Couplage des semi-conducteurs

Le couplage de deux semi-conducteurs (SC) avec des énergies de bande interdite différentes pour former une hétérostructure est une stratégie efficace afin de favoriser la séparation des charges et inhiber la recombinaison des porteurs de charge, ce qui améliore l'activité photocatalytique. Ce processus, également connu sous le nom de couplage de matériaux ou d'hétérojonctions, consiste à combiner deux SC avec des énergies de bande interdite différentes pour créer un SC hétérostructure. Cette combinaison crée des interfaces où des niveaux d'énergie différents des bandes de valence et de conduction se rencontrent, favorisant ainsi une séparation efficace des charges. Les électrons et les trous photo-induits sont généralement dirigés vers des régions spécifiques de l'hétérostructure, évitant ainsi leur recombinaison. La synthèse de divers SC couplés, comme le TiO_2/ZnS, V_2O_5-WO_3/TiO_2, TiO_2-CeO_2 [84] est une tâche ardue. La synthèse des SC combinés augmente considérablement l'efficacité photocatalytique en réduisant le taux de recombinaison des paires e^-/h^+ photoproduites. Il est également potentiellement utilisé dans la séparation de l'eau, la décomposition des polluants organiques et les dispositifs photovoltaïques. Ces composites ont également été considérés comme des matériaux prometteurs pour créer un photocatalyseur activé par la lumière visible à haute efficacité.

Les interfaces SC hétérostructurelles peuvent être classées en trois types différents selon l'alignement des bandes des deux SC : écartement chevauchant type I, écartement décalé type II et écartement brisé type III (Figure 2). En raison d'un alignement de bande de type II, le gradient d'énergie présent à l'interface tend à séparer les électrons et les trous spatialement sur les différents côtés des hétérojonctions, où les électrons peuvent être confinés d'un côté et les trous de l'autre.

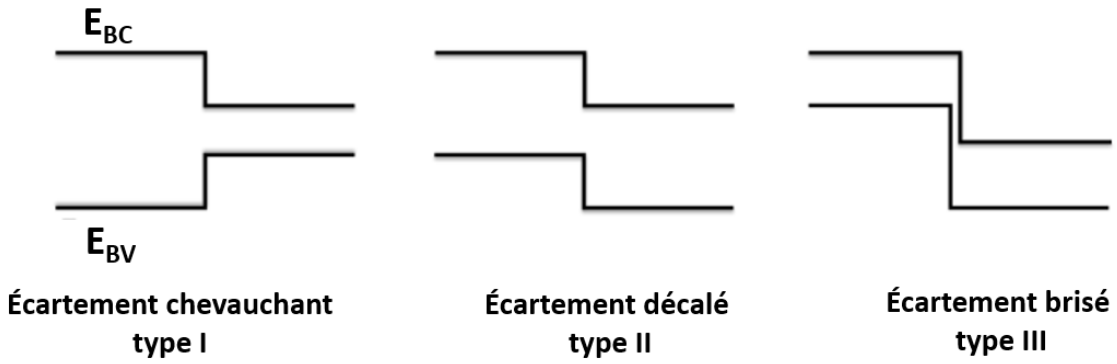

Figure 2. Les trois types des interfaces SC hétérostructurelles selon l'alignement des bandes des deux SC

La Figure 3 fournit une description schématique du mécanisme de séparation des charges des photocatalyseurs à hétérostructure. Lorsqu'un photocatalyseur hétérostructuré est exposé à la lumière ultraviolette, la génération concomitante de la même quantité de trous dans la BV entraîne l'excitation des électrons dans la BV vers la BC. Les électrons photogénérés sont ensuite injectés vers la BC du SC avec un bord de bande de conduction plus élevé. Les trous sont ensuite injectés dans le sens opposé, augmentant le taux de séparation des charges et réduisant la recombinaison des paires e^-/h^+. Les photocatalyseurs hétérostructurés peuvent être de type contact ou de type noyau/coquille, selon leur morphologie. Le transfert de charge interfacial est significativement différent dans les SC de type contact et de type noyau/coquille (core/shell). La Figure 3 représente les processus de transfert de charge utilisés dans les systèmes SC de type contact et de type noyau/coquille. Dans un système SC de type contact, les deux particules sont en contact l'une avec l'autre et les trous et les électrons sont disponibles pour un processus d'oxydation et de réduction sélectif sur différentes surfaces de particules. Cependant, dans les hétérostructures de type noyau/coquille, les électrons sont injectés dans les niveaux d'énergie du noyau SC (s'il a un potentiel de bande de conduction inférieur à celui de la coquille). Par conséquent, dans un système SC de type noyau/coquille, un seul porteur de charge est accessible en surface. Cela permet un transfert sélectif de charge à l'interface électrolyte SC. L'électron, l'autre porteur de charge, est piégé dans la particule interne de SC et est difficile à atteindre pour la réaction de réduction. Cependant, l'effet tunnel des électrons permet de séparer les charges dans les nanoparticules à hétérostructure couplée, ce qui signifie qu'aucun champ électrique n'est nécessaire. Il a été démontré que dans les 500 fs-2 ps, les électrons interparticulaires se transfèrent [85].

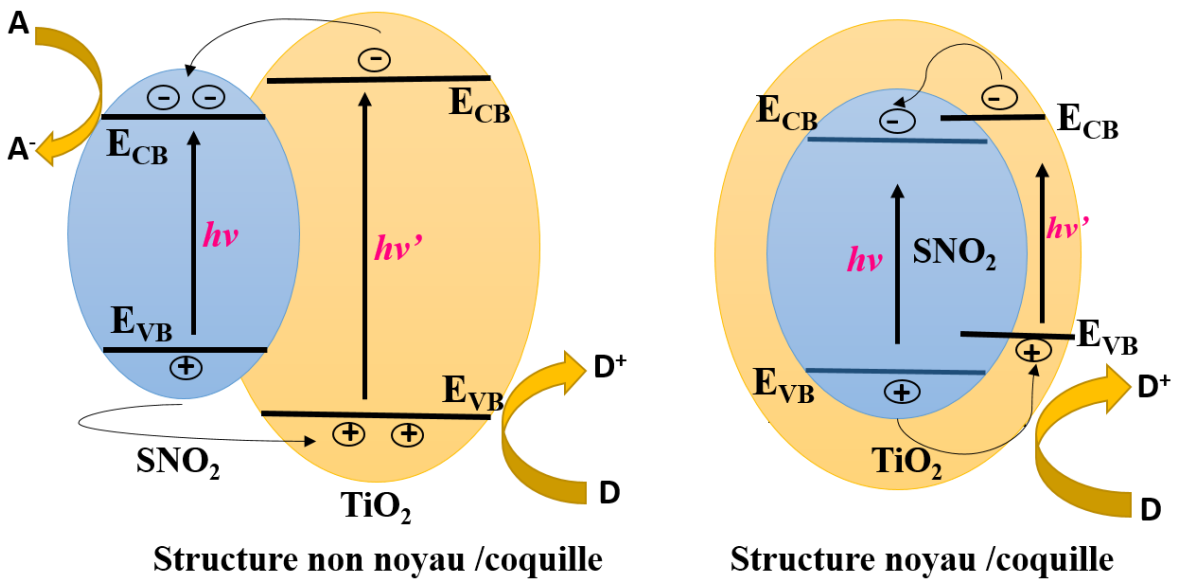

Figure 3. Processus de transfert de charge dans les composites à hétérostructure couplée

II-6-3-2.Métal/semi-conducteur structures à hétérojonctions ou interfaces

Déposer des métaux nobles à la surface des SCs est une autre stratégie efficace pour augmenter la durée de vie des paires e^-/h^+ photogénérés et réduire leur recombinaison. Des études antérieures ont montré que les composites métal/semi-conducteur améliorent l'efficacité du processus photocatalytique, dans lequel les dépôts métalliques dépendant de la fonction de travail servent de puits passifs pour les électrons ou les trous, entravant la recombinaison. En raison des fonctions de travail différentes du métal et des SC, une région de charge d'espace est créée lors de leur contact, et un potentiel intégré facilite la séparation et le transport des paires électron-trou photogénérées, similaires à celles des semi-conducteurs couplés.

Les métaux les plus couramment utilisés à cette fin sont les métaux nobles, tels que le palladium, le platine, l'or, le cobalt, le nickel et le rhodium. Ces composites métal/semi-conducteur sont non seulement un piégeur d'électrons, mais elles offrent également un site actif plus efficace pour la réaction de dégradation photocatalytique.

II-6-3-3. Piégeage du porteur de charge

Le piégeage du porteur de charge fait référence au processus où un porteur de charge (un électron ou un trou) est capturé et retenu par un site spécifique dans un semi-conducteur. Le piégeage des porteurs de charge peut impacter considérablement l'efficacité globale du processus photocatalytique. Dans un photocatalyseur, les électrons et les trous produits par l'absorption de la lumière sont des porteurs de charge qui peuvent participer à des réactions

chimiques, contribuant ainsi à la dégradation des polluants. Cependant, ces chargeurs ne peuvent pas contribuer efficacement à la réaction souhaitée s'ils se recombinent rapidement.

Des irrégularités de surface et de vrac se produisent naturellement lors de la préparation de photocatalyseurs colloïdaux et polycristallins. Les irrégularités sont liées aux états électroniques de surface qui varient en termes d'énergie par rapport aux bandes présentes dans le SC en vrac. La recombinaison des électrons et des trous peut être éliminée en utilisant ces états électroniques comme pièges à porteurs de charge. Cependant, ces défauts peuvent également contribuer à l'amélioration de la recombinaison.

II-6-3-4. Capture d'électrons et de trous

La capture des électrons ou des trous photogénérés est une stratégie cruciale pour améliorer l'efficacité des processus photocatalytiques. L'ajout d'accepteurs d'oxydants ou de donateurs d'électrons externes à une suspension de semi-conducteur photocatalytique pourra non seulement améliorer la séparation des porteurs de charge afin de réduire la recombinaison mais pourra également favoriser la génération des radicaux actifs, accélérant considérablement le processus de dégradation photocatalytique des contaminants organiques [86]. De plusieurs manières, ces composés externes améliorent l'efficacité de la réaction photocatalytique :

(1) la réduction de la recombinaison des paires électron-trou ;

(2) L'augmentation de la concentration en radicaux hydroxyle ;

(3) L'accélération de la dégradation des composés intermédiaires.

Dans ce contexte, de nombreux chercheurs ont exploré l'effet de l'ajout d'accepteurs d'électrons tels que H_2O_2, le persulfate de potassium ($K_2S_2O_8$) et le bromate de potassium ($KBrO_3$) sur la dégradation photocatalytique de plusieurs herbicides et pesticides afin de favoriser la formation de radicaux hydroxyles et de réduire la recombinaison des paires électron-trou [87–89].

En effet, l'ajout d'oxydants comme le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) peut augmenter considérablement le taux de dégradation des polluants dans les processus photocatalytiques. Le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) peut jouer le rôle d'accepteur d'électrons en captant les électrons photoproduits par le matériau photocatalytique. La recombinaison des paires électron-trou est évitée grâce à ce piégeage d'électrons, ce qui prolonge la durée de vie des porteurs de charge et augmente l'efficacité de la réaction photocatalytique.

II-6-3. Modification de la morphologie

L'efficacité photocatalytique dépend de la chimie de surface des semi-conducteurs. La surface d'un matériau influence les interactions qu'il a avec les espèces réactives, les réactifs et

les produits des réactions photocatalytiques. La chimie de surface d'un semi-conducteur peut affecter sa capacité à transférer efficacement les électrons générés lors de l'interaction avec la lumière, elle peut également influencer la sensibilité du matériau à la photo-corrosion, affectant ainsi sa stabilité à long terme. La cinétique des réactions redox à la surface du matériau peut être influencée par l'énergie de surface, ou la chimisorption.

En effet, un photocatalyseur à petite taille de particules peut être une méthode pour optimiser la performance et maximiser l'efficacité. Les mécanismes de croissance thermodynamique des cristaux sont la partie la plus difficile de la manipulation de la morphologie des photocatalyseurs. Le taux de croissance le long de leurs axes a été éliminé en absorbant sélectivement des polymères ou des ions sur des facettes à haute énergie.

La conception et la préparation de matériaux photocatalytiques couvrent une gamme de dimensions, de la dimension zéro (Nanoparticules ou Nanopoudres), dimension Un (1D) - Nanofils, Nanotubes, Nanorubans, dimension Deux (2D) - Feuillets minces ou Nanoplans à la dimension trois (Structures tridimensionnelles). Différentes approches et additifs sont utilisés en fonction de la dimension du matériau. Plusieurs études approfondies ont été menés sur plusieurs photocatalyseurs, y compris TiO_2, CdS, ZnO et Bi_2WO_6, et il a été découvert que la morphologie du photocatalyseur a un impact significatif sur son activité photocatalytique. La morphologie des nanoparticules d'oxyde de titane (TiO_2) peut être bien contrôlée en dimension zéro (0D) à l'aide d'une approche hydrothermale assistée par un agent surfactant, comme le polyvinylpyrrolidone (PVP) en ajustant le pH et le dosage du tensioactif [90]. Le Bi_2WO_6 sous la forme de pneu et d'hélice est obtenu à l'aide d'une méthode hydrothermale utilisant un tensioactif. En ajustant le pH et le dosage du tensioactif, la morphologie de Bi_2WO_6 peut être bien contrôlée de la superstructure en forme de fleur 3D à la structure en forme de plaque 2D [91]. Les additifs couramment utilisés tels que les dopants, les surfactants, les réactifs de réduction, etc. sont choisis pour contrôler la morphologie et améliorer la performance du matériau dans des applications photocatalytique.

II. Dégradation photocatalytique des polluants dans les systèmes aqueux

III-1. Problématique des colorants et leurs impacts sur l'environnement

III-1-1. Généralités sur les colorants

Les colorants sont des substances chimiques utilisées pour donner de la couleur à divers matériaux, y compris les tissus, le cuir, le papier, les aliments, les plastiques, les encres, les cosmétiques et bien d'autres matrices de sorte que la coloration soit forte et ne se sépare pas facilement par le lavage, la lumière, la chaleur ou d'autres facteurs auxquels le matériau peut

être exposé. Tout au long de l'histoire, les colorants et les pigments ont été les principaux articles du commerce. Les colorants diffèrent des pigments, qui sont des solides finement broyés dispersés dans un liquide, comme de l'encre ou de la peinture, ou mélangés avec d'autres matériaux. La plupart des colorants sont constitués d'éléments organiques, tandis que les pigments peuvent être constitués d'éléments inorganiques ou organiques. Contrairement aux colorants qui forment des liens chimiques avec la matrice sur laquelle il est appliqué, les pigments donnent fréquemment des colorations plus vives et qui ne se lient pas chimiquement au matériau qu'ils colorent.

Un colorant est une substance qui peut absorber la lumière dans le spectre visible (400-800 nm). Certains colorants proviennent de sources naturelles telles que des minéraux, des plantes ou des animaux. Par exemple, la chlorophylle verte est un colorant naturel produit par les plantes. De nos jours, la majorité des colorants utilisés sont synthétiques, fabriqués chimiquement en laboratoire. Par rapport aux colorants naturels, ces colorants offrent souvent une plus grande variété de teintes et de stabilité. L'industrie textile est l'une des plus grandes consommatrices de colorants. Les colorants textiles peuvent être utilisés du fil au produit fini dans différents stades de la fabrication.

L'utilisation de colorants est une pratique courante dans la fabrication de nombreux produits commerciaux. Les colorants sont utilisés pour apporter des caractéristiques visuelles, esthétiques et distinctives aux produits, et ils sont intégrés à divers stades du processus de fabrication, en fonction du type de produit et de l'industrie concernée. La variété des colorants disponibles, avec plus de 9 000 colorants et plus de 50 000 noms commerciaux, est le reflet de divers facteurs liés à la diversité des besoins dans différentes industries. La diversité des colorants est une réponse aux besoins variés des industries en termes de couleurs, de matériaux à colorer et de propriétés chimiques spécifiques. Cette variété permet de créer des produits finis esthétiquement attractifs et fonctionnellement adaptés à leur application respective.

III-1-2. Types des colorants

Il existe plusieurs types de colorants, chacun ayant des propriétés chimiques et des applications spécifiques. Chacun de ces types de colorants a des propriétés spécifiques qui les rendent adaptés à certaines applications. Le choix du type de colorant dépend souvent du matériau à colorer, du processus de fabrication et des propriétés finales souhaitées pour le produit. Les colorants cationiques et anioniques sont les deux principaux types de colorants.

III-1-2-1.Les colorants acides ou anioniques

Les colorants anioniques sont une classe de colorants qui portent une charge négative (anionique) à pH neutre ou alcalin. Les colorants acides sont une classe de colorants anioniques

qui sont solubles dans l'eau et contiennent des substituants acides, tels que des groupes sulfoniques. Ces groupes acides confèrent au colorant une charge négative, ce qui les rend particulièrement appropriés pour la teinture de fibres protéiques telles que la laine et la soie. Jaune d'alizarine (AY**),** Orange de méthyle (MO), Orange G (OG), Jaune acide 36, etc. Ces colorants acides sont connus pour leur capacité à se lier aux fibres textiles riches en groupes cationiques, créant ainsi des liaisons ioniques stables. Le colorant reste attaché à la fibre grâce à ces liaisons, ce qui garantit que la couleur dure. D'autres applications exigent une solubilité dans l'eau et une stabilité des couleurs. Les colorants acides sont largement utilisés et offrent une excellente stabilité des couleurs. Cependant, des préoccupations environnementales peuvent être soulevées en ce qui concerne certains colorants, en particulier lors de leur élimination et de leur impact sur l'eau. Par conséquent, il y a un intérêt croissant pour le développement de colorants plus respectueux de l'environnement dans ces applications. La Figure 4 donne un exemple de la structure d'un colorant anionique.

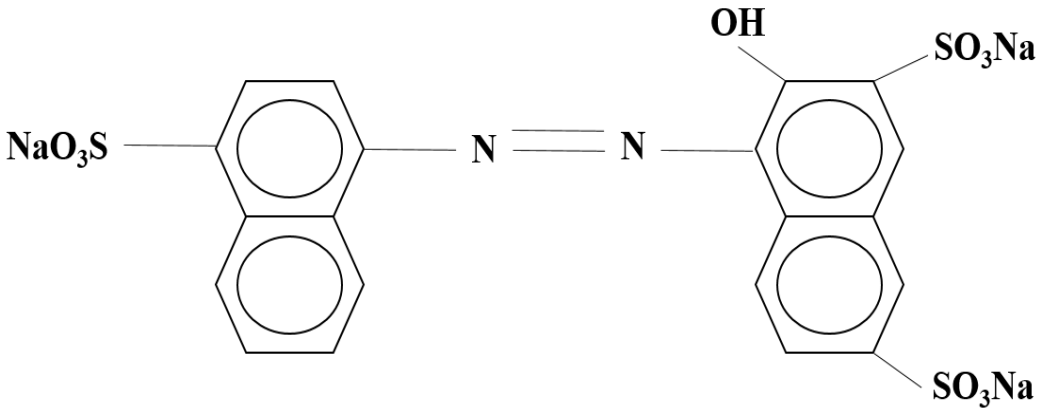

Figure 4. Structure d'un colorant anionique « acide rouge »

III-1-2-2.Les colorants basiques ou cationiques

Les colorants cationiques sont des colorants qui portent une charge positive dans une solution aqueuse. Ils sont fréquemment utilisés dans des contextes où la liaison à des substrats nécessite une charge positive. Ils sont principalement utilisés dans l'industrie textile, mais on les trouve également dans d'autres applications comme les encres, les plastiques, les adhésifs et certains produits de nettoyage. Ils sont généralement solubles dans l'eau, ce qui les rend adaptés à des applications où la phase aqueuse est prédominante. Les colorants cationiques réagissent avec des substrats riches en groupes anioniques, tels que les fibres textiles cellulosiques (coton, viscose) et certains polymères synthétiques, ils forment des liaisons ioniques avec les groupes anioniques présents dans ces fibres, assurant une fixation stable des couleurs.

Les colorants basiques, tels que le bleu de méthylène (MB), le cristal violet (CV), le Rouge basique 1 et rhodamine B (RB), ont en effet connu des évolutions dans leur utilisation, en particulier dans le contexte des colorants textiles.

En raison de développements ultérieurs offrant souvent des performances améliorées, une meilleure stabilité des couleurs et une compatibilité avec un plus grand nombre de substrats, les colorants basiques ont été largement remplacés par d'autres types de colorants dans l'industrie textile.

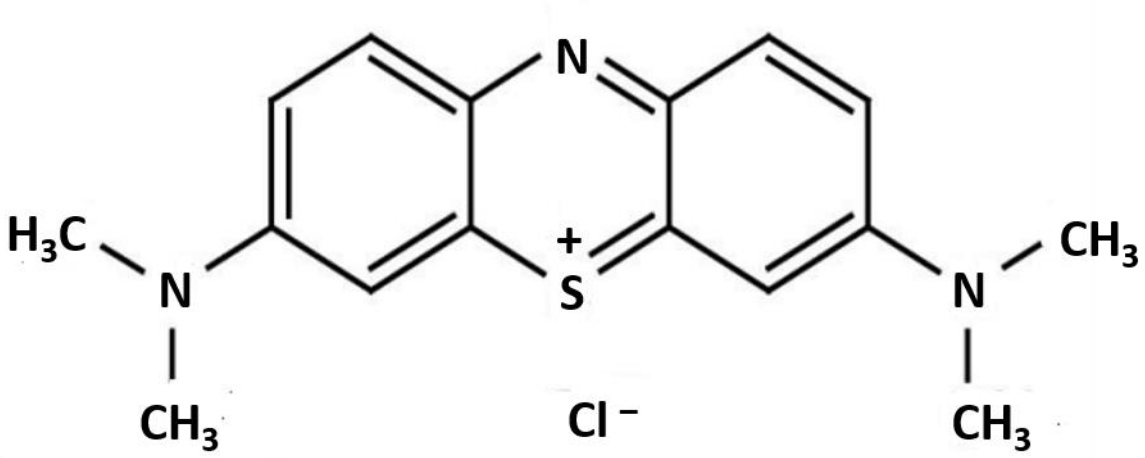

Figure 5. Structure d'un colorant cationique « bleu de méthylène »

III-1-3. Impact des colorants sur l'environnement

Les industries textiles sont actuellement confrontées à l'un des principaux problèmes environnementaux liés aux colorants synthétiques. En effet, ces substances sont connues pour leur toxicité principalement en raison de leurs structures chimiques complexes et de leur poids moléculaire élevé, qui rendent difficile leur décomposition par les microorganismes, ce qui diminue leur biodégradabilité. Plusieurs recherches ont été menées sur l'impact et la toxicité des différents types de colorants sur des organismes aquatiques (bactéries, poissons, algues, etc.) et sur des mammifères. Des études ont également été dédiées afin d'étudier l'impact de ces colorants sur les bactéries aérobies et anaérobies dans les systèmes de traitement des eaux [92]. Les colorants synthétiques peuvent contenir des substances chimiques toxiques, notamment des métaux lourds, des amines aromatiques, des composés aromatiques polycycliques, etc. En fonction de leur concentration et de leur durée d'exposition, ces substances peuvent être nocives pour les animaux aquatiques, les plantes, les bactéries et même les mammifères. Les colorants synthétiques sont souvent conçus pour résister à la décomposition biologique, ce qui signifie qu'ils persistent dans l'environnement pendant de longues périodes. Leur persistance peut

entraîner une accumulation lente dans les sols, les sédiments et les eaux, aggravant ainsi les problèmes environnementaux au fil du temps.

Les études ont montré que les colorants synthétiques peuvent nuire à divers organismes aquatiques, tels que les poissons, les algues et les bactéries. Ces effets peuvent inclure des altérations du comportement, des dommages à la croissance et à la reproduction, voire la mortalité. Ils peuvent également perturber l'efficacité des systèmes de traitement des eaux, en particulier dans les stations d'épuration, en affectant l'activité des bactéries aérobies et anaérobies responsables de la dégradation des composés organiques.

III-1-4. Principe de la dégradation photocatalytique des colorants

De nombreuses recherches ont été menées au cours des dernières années pour développer des techniques photocatalytiques pour la dégradation de diverses classes de colorants organiques. Selon plusieurs études, les colorants (anioniques ou cationiques) peuvent être décomposés en solution aqueuse par photocatalyse hétérogène. Cependant, seuls quelques-unes d'entre elles ont démontré une conversion élevée des colorants (environ 98%) en un temps relativement court. Cependant, des études antérieures se sont concentrées sur les performances de la photocatalyse hétérogène, qui peuvent varier en fonction de divers facteurs, tels que le type et les propriétés du catalyseur utilisé, la concentration du colorant, la source de lumière, la température, le pH de la solution et d'autres conditions expérimentales. Certains des défis associés à la photocatalyse hétérogène comprennent la recombinaison des paires électron-trou, la sélectivité des réactions, et la stabilité des catalyseurs. Un certain nombre de catalyseurs, principalement des oxydes métalliques, tels que le dioxyde de titane (TiO_2) et l'oxyde de zinc (ZnO), sont très étudiés. Par exemple, une étude de Ravindra H. Waghchaure a examiné l'activité photocatalytique du ZnO et du ZnO modifié afin d'étudier le taux de dégradation de deux colorants anioniques, méthylorange (MO) et noir d'Eriochrome T, ainsi que de deux colorants cationiques, bleu de méthylène et rhodamine B [92]. Ils ont découvert une variété de techniques de modification des catalyseurs à base de ZnO qui ont été efficacement utilisées pour la dégradation photocatalytique des colorants organiques, en mettant l'accent sur une efficacité et une activité élevées dans la région UV/visible, même lorsqu'ils sont exposés à l'irradiation solaire. Il en ressort que les nano-photocatalyseurs ZnO modifiés synthétisés par différentes méthodes se sont révélés supérieurs au ZnO non dopé dans la dégradation de ces colorants cationiques et anioniques.

Une série de nouveaux photocatalyseurs AgI couplé SiO_2@ $CuFe_2O_4$, $CuO/Mn_3O_4/CeO_2$ $CdAl_2O_4$ dopés aux ions Co, ZnO/ carbone activé composite, g-C_3N_4/Bi_2O_3 ont présenté une excellente activité photocatalytique de conversion des colorants cationiques et anioniques, par

exemple, les nanostructures $CuO/Mn_3O_4/CeO_2$ ont atteint une efficacité de photodégradation de 98,98 % pour le colorant vert malachite (MG) pendant 60 min d'exposition visible et l'activité est restée photostable même après 4 cycles [93]. D'autres études ont mis l'accent sur la préparation des nanoparticules $CdAl_2O_4$ dopés aux ions Co. En raison du taux de recombinaison e^- et h^+ le plus faible, ces nanoparticules ont démontré des performances élevées de 92 et 94 % pour la dégradation des deux colorants, respectivement. Après la cinquième série consécutive d'élimination de deux colorants azoïques (noir B et vert brillant), le photocatalyseur $Co(0.075)\text{-}CdAl_2O_4$ a démontré une réutilisation et une stabilité remarquables sous irradiation visible, conservant des performances d'environ 83 et 86 % [94].

Pour qu'une réaction photocatalytique soit efficace, le potentiel redox de l'espèce donneuse d'électrons doit être adapté à la position des bandes de conduction et de valence du photocatalyseur. Cela garantit que les électrons photogénérés peuvent réagir avec l'espèce donneuse d'électrons pour catalyser la réaction souhaitée. La conception des photocatalyseurs repose sur ces principes pour optimiser l'efficacité des réactions photochimiques.

La bande interdite est ce qui distingue les semi-conducteurs des métaux. Contrairement aux métaux qui ont une gamme continue d'états électroniques et qui permettent donc une conductivité électrique élevée, les semi-conducteurs ont une bande interdite qui limite le nombre d'électrons qui peuvent être excités à la bande de conduction. Cette caractéristique est essentielle dans les applications telles que la photocatalyse, car elle contribue à éviter la recombinaison rapide des électrons et des trous, favorisant ainsi des réactions chimiques spécifiques [95]. Un modèle de mécanisme de la séparation d'une paire de trous électroniques dans un photocatalyseur dopé au métal est représenté aux figures 6a et b. En bref, les électrons peuvent être stimulés soit du BV vers le niveau d'impureté, soit directement du BV vers le BC, laissant un trou dans le BV de l'oxyde métallique. Ainsi, à la surface du catalyseur, ces trous et électrons séparés provoquent des processus de réduction et d'oxydation [95].

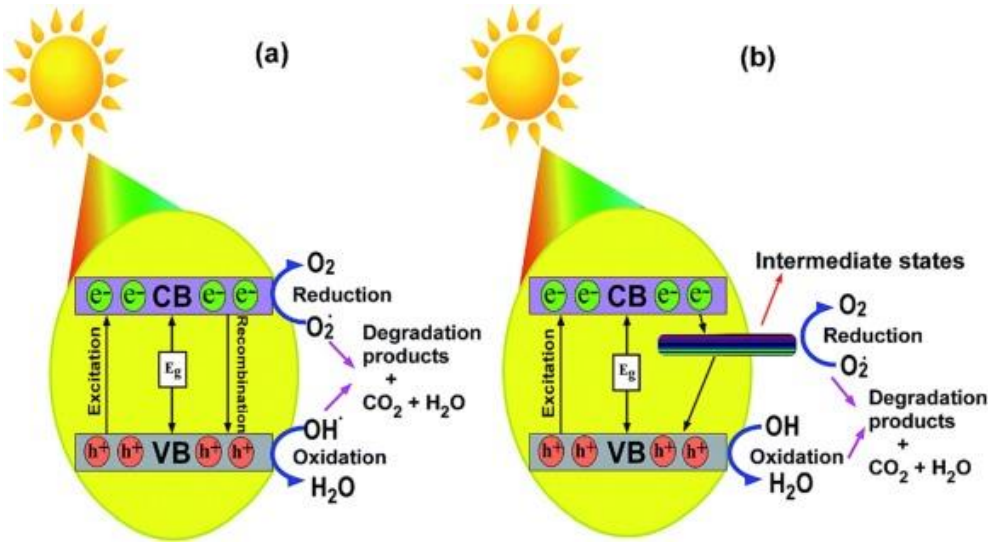

Figure 6. Représentation schématique des mécanismes associés aux photocatalyseurs (a) purs et (b) dopés aux métaux sous lumière UV/vis. Reproduit avec l'autorisation de [95]

III-2. Composés phénoliques extraits des margines

III-2-1 Généralités sur les composés phénoliques extraits des margines

Plusieurs pays bénéficient de la plantation d'oliviers et de la production d'huile d'olive comme activités agroéconomiques importantes. Selon le récent rapport du Conseil oléicole international (COI, 2019), la production mondiale d'huile d'olive a été estimée à $3{,}67 \times 10^6$ tonnes pour la saison de récolte 2019/2020, ce qui représente une augmentation d'environ 17,2 % par rapport à la saison de récolte précédente. Près de 79 % de la production mondiale d'huile d'olive provient des régions méditerranéennes (Grèce, Turquie, Tunisie, Espagne, Maroc, Chypre, l'Italie, le Portugal et d'autres) [96,97]. C'est pourquoi de nombreux problèmes sont liés au traitement et à l'élimination des margines.

Les techniques conventionnelles d'extraction de l'huile d'olive n'ont pas subi de changements majeurs au cours des dernières décennies. Ces méthodes traditionnelles restent largement utilisées dans l'industrie de l'huile d'olive en raison de leur efficacité et de leur capacité à produire une huile de haute qualité. Trois étapes principales peuvent être distinguées: le broyage et la malaxation, qui ont un impact majeur sur la qualité et le rendement de l'huile, et la centrifugation (figure 7).

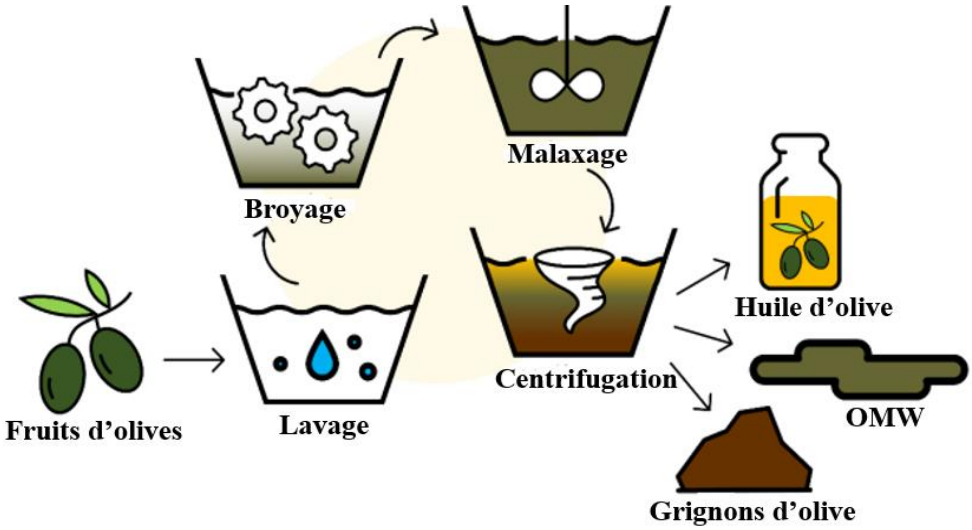

Figure 7. Schéma de la production d'huile d'olive

En premier lieu, les fruits de l'olivier sont retirés de ses tiges, rameaux et feuilles. Ces derniers sont ensuite lavés dans une installation appropriée pour éliminer la poussière, la saleté, etc. Les olives sont directement traitées sans l'étape de lavage dans certaines usines, tandis que dans d'autres usines, l'eau de lavage est recyclée pour le processus après sédimentation solide ou filtration. La prochaine étape consiste à malaxer les olives après les avoir broyé, cette étape favorise la coalescence des petites gouttelettes d'huile en une phase liquide continue. La phase liquide obtenue après le broyage et la malaxation est soumise à une centrifugation. Cette étape permet de séparer l'huile d'olive du reste de la pulpe, de l'eau et des résidus solides. La centrifugation peut être réalisée dans des décanteurs ou des centrifugeuses pour obtenir une séparation efficace des différentes phases. La phase de centrifugation peut être effectuée en deux ou trois étapes (figure 8).

La centrifugation à deux et trois phases est une méthode d'extraction de l'huile d'olive qui utilise des centrifugeuses spécifiques pour séparer les différents composants, tels que l'huile, l'eau et la partie solide de la pulpe. Concernant le processus de centrifugation à deux phases, l'huile d'olive et les grignons humides (également appelés déchets de moulin à huile à deux phases) sont obtenus par centrifugation horizontale. L'huile obtenue est ensuite centrifugée avec de l'eau, ce qui produit un petit flux de déchets de margines et de l'huile d'olive. Pour le deuxième processus, la pâte d'olive est divisée en grignons et en une fraction liquide appelée huile d'olive et margines, qui est centrifugée avec de l'eau pour obtenir de l'huile d'olive de haute qualité et des margines.

En permettant une séparation plus précise des différentes phases tout en réduisant la quantité d'eau utilisée dans le processus d'extraction global, les centrifugeuses à deux et trois phases offrent une efficacité accrue par rapport aux méthodes traditionnelles. Cela améliore la qualité de l'huile d'olive et améliore l'utilisation des ressources [98].

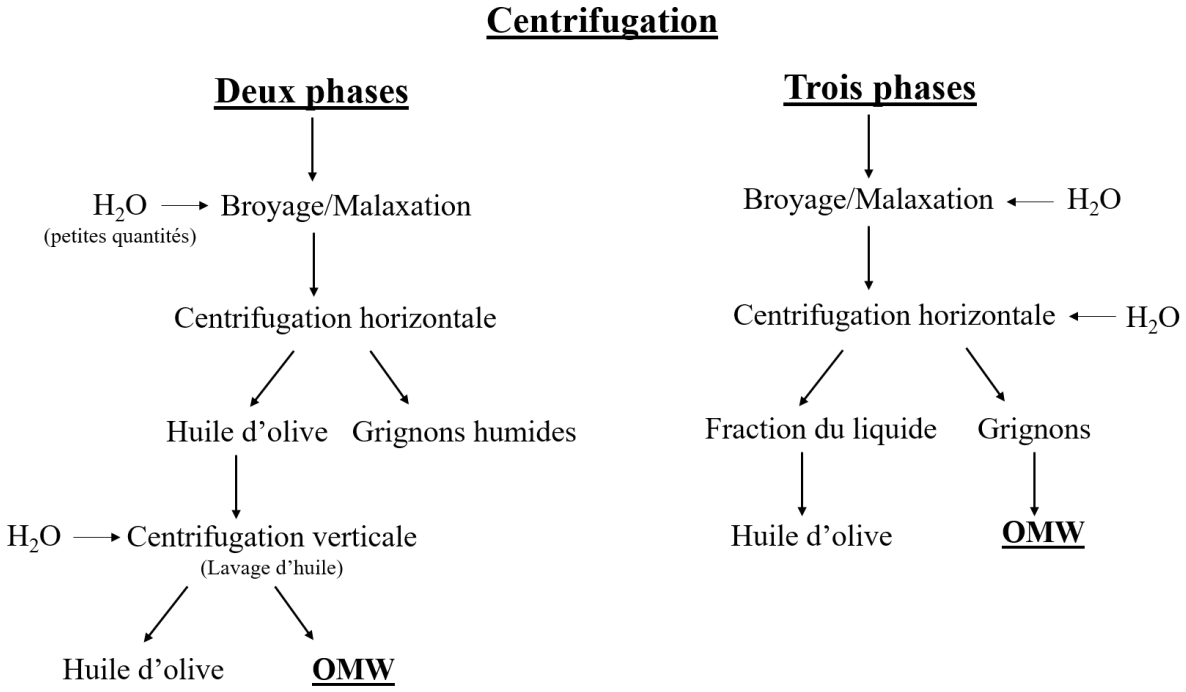

Figure 8. Schéma des étapes de centrifugation à deux et trois phases

De 4 à 16 % en poids de composés organiques et de 0,4 à 2,5 % en poids de sels minéraux constituent les principaux résidus. Les composés phénoliques, les composés de faible poids moléculaire (comme le tyrosol, l'acide caféique, etc.) et d'autres composés organiques constituent la majorité de la fraction organique. D'une grande quantité de margines produites lors du processus de production d'huile d'olive [99]. La composition des margines varie considérablement en fonction de la variété d'olive, de la maturité du fruit et du processus d'extraction. La méthode d'extraction des margines est généralement composé de 83 à 94 % d'eau en poids, d'hydroxytyrosol, d'acide p-coumarique, d'acide férulique, d'acide syringique et d'acide protocatéchuique, ainsi que de composés de poids moléculaire élevé (tanins, anthocyanes et polymères de catéchol-mélanine) [100]. La Demande chimique en oxygène DCO est de 1,9 à 220 kg/m^3 tandis que la demande biochimique en oxygène DBO_5 est comprise entre 16,0 et 93,5 kg/m^3. Le poids total des solides (TS) est compris entre 5,9 et 103,2 kg/m^3, les matières volatiles (VS) sont comprises entre 2,4 et 89,9 kg/m^3. Enfin, la teneur en polyphénols varie de 0,1 à 17,5 kg/m^3. Les composés phénoliques des margines peuvent être toxiques pour les animaux et altérer la qualité du sol. En cas d'exposition à long terme aux

composés phénoliques des margines, ils peuvent modifier la qualité du sol et être très toxiques pour les organismes aquatiques. Il existe de nombreuses options pour traiter les margines. Cependant, les caractéristiques complexes de ces eaux usées indiquent que les techniques de traitement conventionnelles ne sont pas suffisantes pour réduire les concentrations de polluants [99].

III-2-2. Impacts des margines provenant de l'extraction de l'huile d'olive sur l'environnement

III-2-2-1. Impacts des margines provenant de l'extraction de l'huile d'olive sur le sol

Les margines peuvent avoir un impact significatif et potentiellement préjudiciable sur les caractéristiques du sol et la croissance des plantes. Le pH élevé, la teneur élevée en matières organiques, les niveaux élevés de DBO (demande biochimique en oxygène) et DCO (demande chimique en oxygène), les acides gras à chaîne courte et longue, les polyphénols à faible poids moléculaire et les éléments inorganiques sont les principales raisons de ces effets.

Les polyphénols des margines, en particulier ceux à faible poids moléculaire, peuvent être phytotoxiques et avoir un impact sur la croissance et la germination des graines. Cela peut avoir un impact négatif sur la productivité agricole et la santé des écosystèmes [101]. Les propriétés physiques, chimiques et biologiques du sol peuvent être altérées par l'utilisation directe des margines comme engrais organique. Le pH élevé peut modifier l'équilibre acido-basique du sol, affectant la disponibilité des nutriments pour les plantes [102]. Les quantités élevées de matières organiques, de DBO et DCO peuvent entraîner une pollution du sol en modifiant sa composition et en impactant les micro-organismes du sol. La haute teneur en éléments inorganiques peut représenter un risque de contamination des eaux souterraines si les margines atteignent les nappes phréatiques [103].

III-2-2-2. Impacts des margines provenant de l'extraction de l'huile d'olive sur le l'eau

Les margines déversés dans les cours d'eau sans traitement, peuvent entraîner des problèmes environnementaux néfastes. La contamination par des toxines, des produits chimiques toxiques, des polyphénols et d'autres composés organiques, ainsi que des niveaux élevés de DBO (demande biochimique en oxygène) et DCO (demande chimique en oxygène) font partie de ces problèmes. Les conséquences néfastes de ces rejets non traités incluent une diminution de la qualité de l'eau, une faible teneur en oxygène dissous, des odeurs désagréables et des effets néfastes sur la vie aquatique [104].

Parmi les problèmes mentionnés, les composés phénoliques provenant des margines peuvent être particulièrement préoccupants. Ces substances peuvent nuire à la vie aquatique et à la santé humaine. La réduction de l'oxygène dissous dans l'eau due à la décomposition des matières

organiques peut entraîner la mort des poissons et d'autres organismes aquatiques, créant un impact écologique significatif.

III-2-3.Principe de la réduction photocatalytique des polyphénols totaux des margines

Les pays producteurs d'huile d'olive, en particulier les régions méditerranéennes, sont confrontés à de graves problèmes en matière de gestion des margines. La période de récolte, l'espèce d'olive, l'environnement de culture, le climat et la technologie d'extraction de l'huile influencent sa composition. Une stratégie à barrières multiples est nécessaire pour rendre l'effluent conforme aux réglementations environnementales. Il est donc essentiel de mettre au point des technologies efficaces, adaptées aux petits moulins à huile, afin de diminuer l'impact environnemental des déchets générés par l'industrie oléicole. De nombreuses approches sont proposées pour traiter les margines. Cependant, les propriétés complexes de ces eaux usées indiquent que les techniques de traitement conventionnelles ne sont pas suffisantes afin de réduire les concentrations de polluants. Par conséquent, les nouvelles orientations de la recherche sont des solutions de traitement efficaces et flexibles pour les margines qui peuvent assurer leur mais aussi leur valorisation.

Aujourd'hui, des technologies plus avancées pour produire de l'hydrogène à partir des margines ont été développées [105,106]. Produire de l'hydrogène à partir des margines par exemple [107]. Cependant, le processus photocatalytique est l'une des techniques les plus prometteuses et les plus compétitives en termes de coût pour la dégradation et la valorisation simultanées des déchets organiques. Le processus photocatalytique gagne en popularité car il permet à la fois de valoriser les eaux usées (en générant de l'hydrogène) et de décomposer leur charge polluante [107]. Plusieurs recherches ont indiqué que le TiO_2 est une option prometteuse pour la décomposition des polluants présents dans les margines et la production de l'hydrogène. En particulier, il a été démontré que le titane nanostructuré est efficace dans la production d'hydrogène photocatalytique à partir des margines [108,109]. Après 2 heures de réaction en présence de lumière UV, la quantité maximale d'hydrogène a été observée à 44,7 mmol/L.

Récemment, un large éventail de photocatalyseurs ont été développés et étudiés pour la dégradation des polyphénols totaux à partir des margines, mais le TiO_2 reste le catalyseur le plus utilisé, un mélange de phases cristallines anatase/rutile (≈70/30), est l'un des photocatalyseurs les plus efficaces disponibles dans le commerce en raison de ses propriétés photocatalytiques élevées, de sa stabilité chimique et de sa disponibilité commerciale. À cette fin, Giuseppina Iervolino et al ont développés TiO_2 anatase supporté par des pastilles de polystyrène. La meilleure combinaison (en termes de temps de traitement et de séquence de phases expérimentales) entre la phase anoxique (pour la production d'hydrogène) et la phase

oxydative (pour la dégradation des résidus organiques). Les tests en double étape effectués sur des margines réelles ont donné des résultats intrigants en termes de production d'hydrogène (16594 µmol/L d'hydrogène produit après 4 heures d'irradiation UV) et de dégradation de la matière organique [110].

Dans le cadre de traitement des eaux usées, un certain nombre de méthodes différentes ont été explorées pour créer des matériaux photocatalytiques magnétiques avancés. Néanmoins, peu de recherches se sont focalisées sur l'application de ces matériaux dans les margines. À cette fin, diverses nanoparticules magnétiques (telles que Fe_3O_4, MFe_2O_4, où M = Mg, Ni, Zn, Cu et Co) ont été introduites dans les photocatalyseurs, de manière à créer des matériaux composites dotés de caractéristiques magnétiques [111,112]. À cet égard, la migration des électrons et des trous entre les composants magnétiques et semi-conducteurs conduit à la séparation des charges photo-induites des porteurs de charge photo-induits, favorisant ainsi la capacité d'absorption de la lumière [112]. Cette classe de matériaux innovants en matière de capacité d'absorption de la lumière a été étudiée pour plusieurs polluants dans le contexte de la décontamination des eaux usées. Kivanc Yuney et al. ont développé des matériaux à base de déchets de grignons d'olive déposées sur du CuO (CuO-OC). Les résultats obtenus ont montré que la performance de décoloration du CuO-OC a été améliorée grâce à la présence de particules de CuO qui ont augmenté la performance de 23,5 % dans un temps plus court (90 min) par rapport aux déchets de grignons d'olive purs. Sous l'irradiation solaire, les électrons (e^-) et les trous (h^+) photogénérés forment des espèces radicales ($\cdot OH$ et $\cdot O_2^-$) à la surface du CuO qui ont contribué à la dégradation des composés phénoliques adsorbés par le CuO-OC.

III. Etat de l'art sur les oxydes mixtes de vanadium

IV-1. L'oxyde de vanadium : propriétés, structure, phases, méthodes de synthèse et applications

Les oxydes de vanadium constituent une classe remarquable de matériaux dotés de propriétés physiques et chimiques particulières [113]. Ces matériaux ont de nombreuses applications technologiques, telles que les dispositifs de commutation électriques et optiques, les détecteurs de lumière, les capteurs de température critique, les supports d'écriture et la catalyse hétérogène [114]. Les aspects physiques intéressants de l'état solide des oxydes de vanadium se concentrent sur les transitions de phase, en particulier les transitions métal-isolant dépendantes de la température, qui présentent un comportement structurel, électronique et magnétique particulier et posent encore des questions ouvertes concernant leur description théorique [115].

Sur le plan chimique, les oxydes de vanadium représentent une excellente source de catalyse utilisée à la fois dans la fabrication de produits chimiques importants et dans la réduction de la pollution de l'environnement. En effet, le vanadium est le métal le plus répandu dans la catalyse à base des oxydes métalliques. La grande variété des propriétés chimiques et des performances catalytiques des oxydes de vanadium repose sur deux facteurs, à savoir la diversité des états d'oxydation du vanadium, allant de 2^+ à 5^+, et la variabilité des géométries de coordination de l'oxygène. Celles-ci comprennent des octaèdres, des bipyramides pentagonales, des pyramides carrées et des tétraèdres, qui peuvent être combinés par des coins, des bords et des faces partagés, créant ainsi une variété impressionnante d'arrangements structurels [115]. Cette richesse structurelle est à l'origine de l'existence d'ions oxygène coordonnés différemment, qui constituent un ingrédient important pour les propriétés physiques et chimiques de la surface. Alors que les propriétés physiques, à savoir la structure électronique et magnétique et leurs transitions de phase, des oxydes de vanadium bidimensionnels demeurent à explorer, leur performance chimique, soit leur aptitude à la catalyse, a orienté l'intérêt scientifique vers les études de surface de ces oxydes. Certaines propriétés de surface des oxydes de vanadium ont été examinées précédemment dans le traitement général de la science des surfaces des oxydes métalliques par Henrich et Cox [116]. Ultérieurement, Hermann et Witko se sont penchés sur le comportement physique et chimique des surfaces d'oxyde de vanadium en mettant l'accent sur les concepts et les résultats théoriques. Dans leur étude, ils ont adopté une approche plus expérimentale et ont visé à évaluer l'état actuel de la compréhension microscopique des propriétés physico-chimiques des surfaces d'oxyde de vanadium du point de vue des scientifiques. Ils ont comparé les surfaces atomiquement bien définies et ont préféré omettre la littérature abondante sur les surfaces des échantillons de poudre qui sont importantes pour la catalyse, mais moins bien caractérisées d'un point de vue atomique [117]. Parallèlement aux surfaces monocristallines d'oxydes massifs, les surfaces de couches minces d'oxydes de vanadium sont incluses dans le cadre de cette recherche. Les couches minces épitaxiales d'oxydes en général deviennent de plus en plus importantes à la fois dans la science fondamentale des oxydes et dans les hautes technologies des décennies à être développées.

Le vanadium en tant que composant des catalyseurs à oxyde mixte met l'accent sur les mécanismes les plus importants pour les réactions en phase gazeuse, ainsi que sur les niveaux technologiques correspondants. Le vanadium joue un rôle important dans les systèmes avec des propriétés bifonctionnelles intrinsèques, où une combinaison des propriétés acides/basiques et des sites redox V est nécessaire pour une performance catalytique optimale.

La multitude de phases distinctes de l'oxyde de vanadium rendent sa déposition particulièrement complexe. Dans cette section, les différentes phases du VOx ainsi que les différentes propriétés recherchées sont expliquées. Bien que ce sujet soit étudié depuis les années 1970, la littérature contient de nombreuses contradictions. Ce manque de cohérence peut être expliqué par la variabilité des microstructures et des techniques de synthèse.

En raison de l'orbitale de valence 3d du métal, l'oxyde de vanadium, comme tous les oxydes de métaux de transition, dispose de plusieurs phases stables. Plusieurs états d'oxydation sont possibles car il n'y a qu'une faible différence d'énergie entre les orbitales dn^{-1}, dn et dn^{+1}. Les principaux oxydes V^{2+}, V^{3+}, V^{4+} et V^{5+} n'ont qu'une seule valence[118]. Il est aussi possible de trouver une série d'oxydes à valences mixtes. En plus des oxydes principaux, il est aussi possible de trouver une série d'oxydes à valences, tel que les phases de Wadsley et les phases de Magnéli, qui sont des mélanges de valences différentes de vanadium (par exemple, V^{4+} et V^{5+} dans les phases de Wadsley, et V^{3+} et V^{4+} dans les phases de Magnéli). Les phases mixtes sont créées par la présence de lacunes d'oxygène dans la maille cristalline. Ces lacunes d'oxygène, lorsqu'elles sont présentes en concentration suffisamment élevée, forment des plans de stress qui peuvent déformer la symétrie du crystal [119].

Les oxydes de vanadium, et plus particulièrement les vanadates de métaux de transition, révèlent une grande diversité de compositions et de structures en raison des multiples états d'oxydation possibles pour le vanadium et d'autres métaux de transition. Ces oxydes sont fréquemment étudiés en raison de leurs propriétés électrochimiques et catalytiques. La variabilité des valences du vanadium et des métaux de transition connexes entraîne la création d'une large gamme de compositions stœchiométriques et de structures cristallines. Ils sont donc utilisés dans toute une série de domaines tels que les batteries [118], les catalyseurs [120] et d'autres applications liées aux propriétés électroniques et réactives de ces matériaux [119].

IV-2. Etat de l'art sur les oxydes mixtes de Cuivre-Vanadium

Les vanadates de cuivre (CuVO) comprennent $Cu_3V_2O_8$, $Cu_2V_2O_7$, CuV_2O_6, $Cu_3V_2O_7(OH)_2$-$2H_2O$ et $Cu_{11}V_6O_{26}$, de même que les ZnVO, CoVO et NiVO [121]. Quant au vanadate de cuivre ($Cu_3V_2O_8$), il s'agit d'un composé de cuivre et d'oxyde de vanadate dont la bande d'énergie est de ~ 2 eV utilisé en tant que photocatalyseur. Ce composé est constitué de deux éléments clés, le cuivre et le vanadium. Le cuivre est un matériau métallique qui constitue un conducteur efficace permettant la conduction électronique. Il favorise la recombinaison de la photoréaction, en faisant ainsi un matériau idéal pour la photocatalyse. Ce sont des matériaux qui permettent d'utiliser de manière efficace les photons du spectre solaire. Ces matériaux ont

des sensibilités très élevées, une longueur de diffusion très courte, une séparation de charge inefficace et une recombinaison prometteuse [122].

Le vanadate de cuivre possède des propriétés électriques, magnétiques, optiques et morphologiques uniques qui en font un matériau adapté à la photocatalyse. Il s'agit d'un matériau efficace qui est naturellement présent sous forme de minéraux tels que la pseudolyonsite ($Cu_3(VO_4)_2$, en tant que matériau de base. Il est utilisé dans les batteries lithium-ion et dans les applications de dégradation photocatalytique des colorants. La surface du vanadate de cuivre peut être davantage modifiée par le biais d'un dopage avec des métaux, des non-métaux et des matériaux alcalins. Dans le cadre de la lutte contre la crise énergétique que traverse notre société, de nombreux scientifiques tentent d'explorer de nouveaux concepts et de nouveaux mécanismes pour y remédier.

IV-2-1. Les techniques de synthèse des oxydes mixtes de Cuivre-Vanadium

Les nanostructures à base de vanadates de cuivre possèdent une excellente conductivité électrique et permettent l'émission de champs d'électrons, de telle sorte à ce que ces matériaux à base de vanadate de cuivre soient de meilleurs émetteurs de champs d'électrons. De nombreuses techniques peuvent être utilisées pour modifier la morphologie et la bande passante énergétique des matériaux. Le dopage constitue une technique très utile pour la formation de matériaux composites et pour l'amélioration des propriétés et de l'efficacité de ces matériaux.

Diverses techniques de synthèse ont été utilisées pour étudier plusieurs formes de vanadate de cuivre : CuV_2O_6, $Cu_2V_2O_7$ et $Cu_3V_2O_8$. Le rapport stœchiométrique est un facteur déterminant dans la modification des propriétés physiques et chimiques de ces matériaux, ainsi que dans l'efficacité de la photodégradation. Comme le montre la figure 9(g), la structure cristalline de $Cu_3V_2O_8$ présente des Cu^{2+} liés par des groupes V_2O_8 comprenant deux V^{5+} tétraédriques coordonnés par 4 atomes d'O pour chacun d'entre eux.

De nombreuses techniques ont été développées pour la synthèse des vanadates de cuivre, telles que, comme la voie hydro/solvothermique, la méthode sol-gel, la technique de co-précipitation, la technique d'état solide, la technique de combustion en solution, etc.

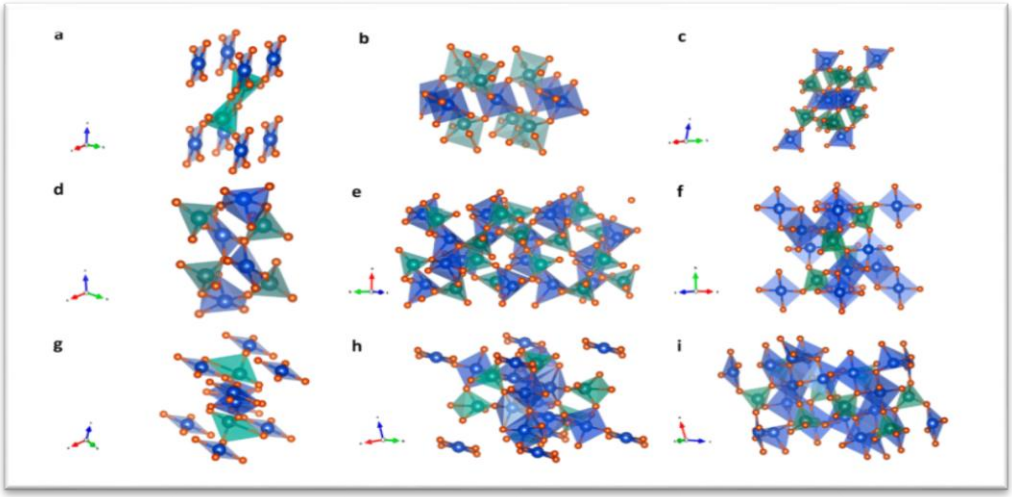

Figure 9. (a) Structure cristalline triclinique et (b) monoclinique de CuV_2O_6. (c) Structure cristalline monoclinique, (d) triclinique et (e) orthorhombique de $Cu_2V_2O_7$. La structure cristalline de (f) monoclinique et (g) triclinique de $Cu_3V_2O_8$. (h) La structure monoclinique de $Cu_5V_2O_{10}$ et (i) la structure triclinique de $Cu_{11}V_6O_{26}$ [250].

IV-2-1-1.La voie de co-précipitation

Il s'agit d'un processus de synthèse adapté à la préparation de plusieurs oxydes métalliques et oxydes mixtes. Cette méthode de synthèse se révèle simple, pratique et rentable, et fournit un outil efficace pour synthétiser des nanoparticules uniformes. Maryam Ghiyasiyan-Arani et al [123] ont réussi de synthétiser des nanostructures de $Cu_3V_2O_8/Cu_2V_2O_7$ par deux types de co-précipitation (in-situ et ex-situ) des sulfates de cuivre $CuSO_4$-$5H_2O$ et le vanadate d'ammonium (NH_4VO_3) comme le montre la figure 10 .

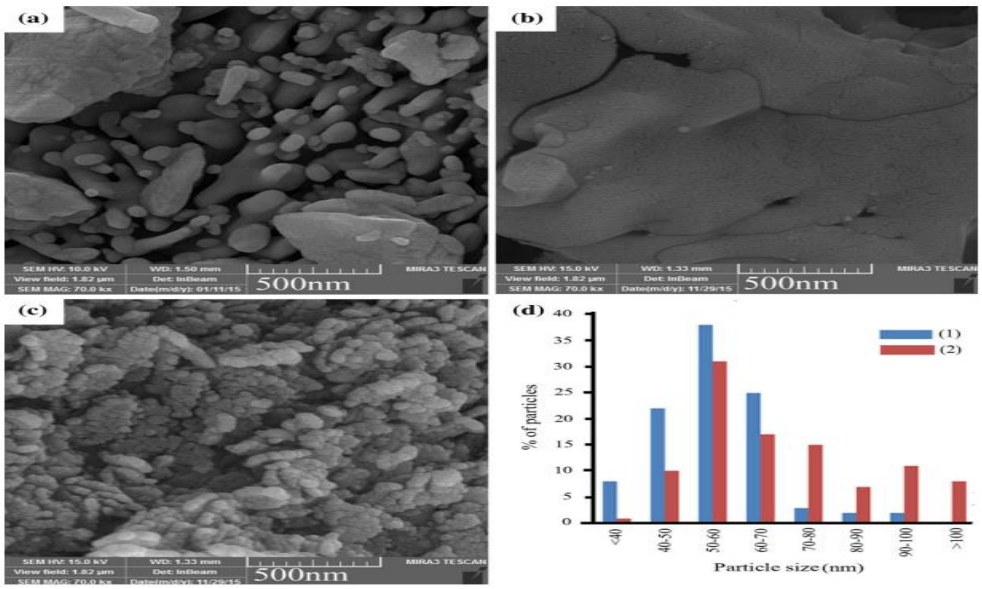

Figure 10. Représentation schématique de la préparation de nanostructures d'oxyde de cuivre et de vanadium par différentes méthodes [123]

Ils ont étudié l'influence des différentes approches chimiques, des solvants, des temps de réaction et des températures sur la morphologie et la taille des particules des nanostructures d'oxyde de cuivre et de vanadium. La précipitation ex situ est une méthode optimale pour cette expérience car les nanoparticules ont une taille et une uniformité appropriées. En changeant la méthode de précipitation ex situ par la précipitation in situ et la chimie humide, des agglomérations ont été observées comme illustré dans la Figure 11.

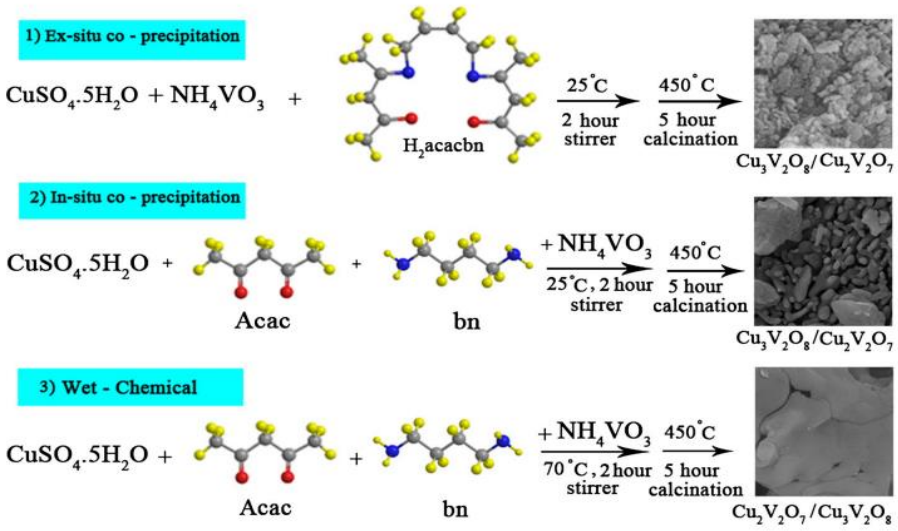

Figure 11. Images SEM des nanoparticules de vanadates de cuivre par différentes méthodes (a) précipitation in situ précipitation, (b) chimie humide, (c) précipitation ex situ et distribution de la taille des particules de (d1) ex situ (d2) in situ [123]

IV-2-1-2.La voie hydrothermale

La technique de la synthèse hydrothermale est une approche efficace pour la synthèse inorganique et le développement des matériaux. La solution aqueuse contenue dans l'autoclave est utilisée comme milieu de réaction. La température et la pression relativement élevées créées par le chauffage et la compression du système réactionnel (ou pression de vapeur autogène), favorisent la dissolution et la recristallisation de la matière insoluble ou peu soluble. Cette synthèse nécessite une durée significative et permet la croissance des cristaux par rapport à d'autres techniques. De ce fait, les oxydes mixtes préparés via cette méthode possèdent une bonne cristallinité. Des oxydes mixtes de cuivre et de vanadium ont été préparés avec différentes morphologies en utilisant cette technique [121].

Khan et al [124] ont effectué une synthèse hydrothermale visant à créer des nanostructures de CuV_2O_6 avec des tailles de particules de 50 à 70 nm. Cette synthèse utilise le pluronic P-123 comme agent tensioactif. Les échantillons synthétisés par voie hydrothermale ont été recuits à

500°C de manière à obtenir une phase triclinique. Avec une absorption à 670 nm, la caractérisation optique a révélé une bande interdite de 1,84 eV. Compte tenu de sa large plage d'absorption, cette bande interdite étroite est considérée comme un choix approprié pour les applications photocatalytiques. Comme le montre la figure 12, des images SEM à différentes résolutions de CuV_2O_6 en fonction de température de calcination, on voit clairement que des transformations morphologiques se produisent avec l'augmentation de la température de calcination.

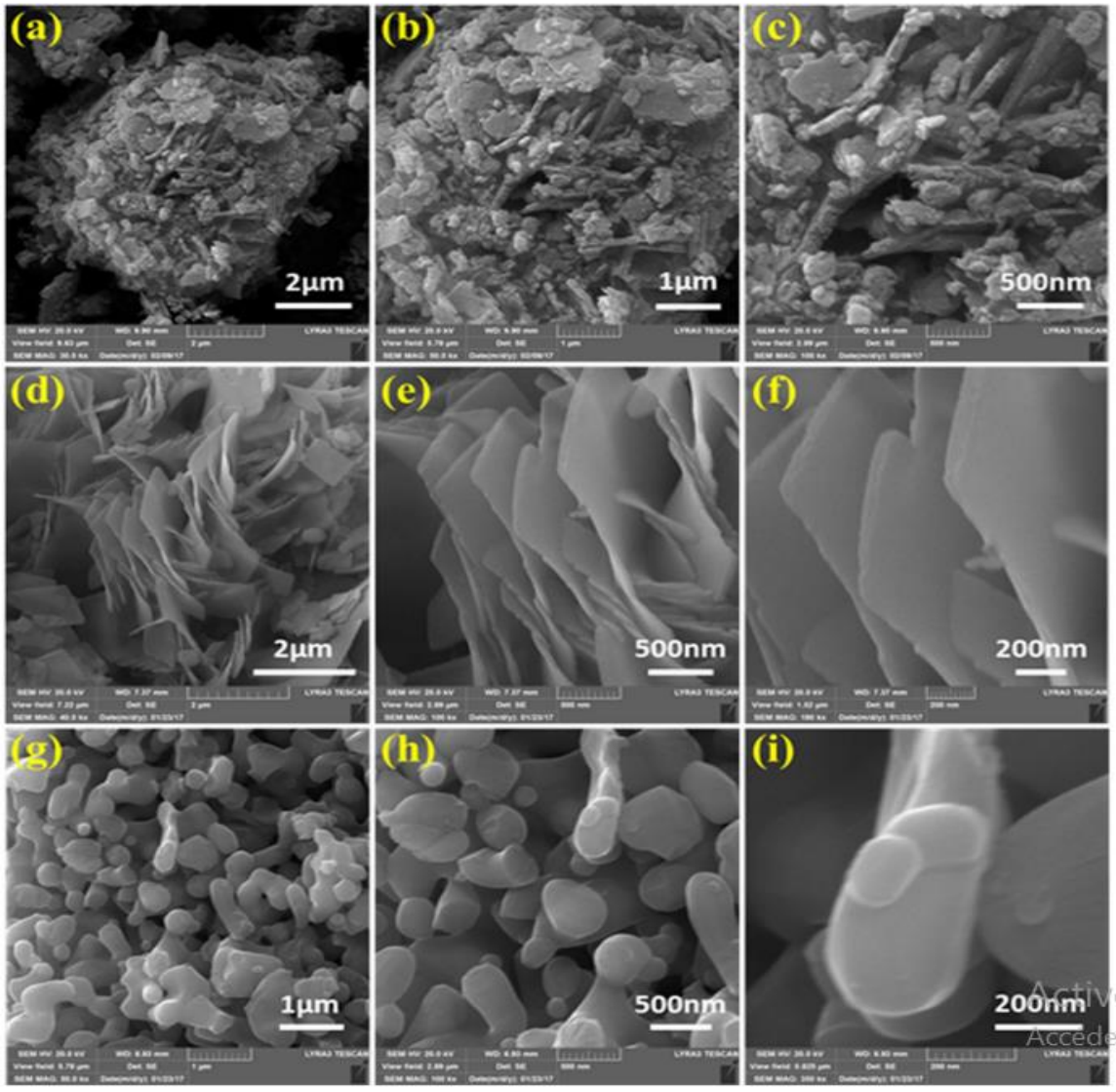

Figure 12. Images SEM à différentes résolutions de CuV_2O_6 CV-120 (a-c), CV-250 (d-e) et CV-500 (g-i) [124]

IV-2-1-3.La voie combustion en solution

Cette méthode permet de produire des particules homogènes et pures, particulièrement intéressantes pour le développement de poudres nanocristallines, telles que les oxydes céramiques. En fait, les oxydants les plus courants sont des sels (nitrates, sulfates métalliques,

carbonates, etc.). La glycine et l'urée (utilisées comme agents réducteurs) sont des combustibles appropriés, étant donné que ce sont des acides aminés susceptibles d'agir comme agents complexants pour les ions métalliques en solution et également de contribuer à la synthèse des matériaux nanocristallins. La méthode de combustion en solution facilite également la modification de la stœchiométrie pendant la synthèse des vanadates de cuivre, comme démontré dans l'étude de Hossain et al [125]. La méthode repose sur l'utilisation de l'acide DL-malique comme combustible et d'un agent complexant avec des précurseurs de Cu et de V. La combustion en solution est effectuée à 300 ◦C dans un four à moufle pour le séchage, suivie de la combustion. Après l'étape de combustion de la solution, les matériaux sont recuits pour éliminer les impuretés organiques et produire un matériau cristallin pur.

Ce processus exothermique, qui dégage une grande quantité de chaleur, est susceptible d'être explosif et requiert des précautions supplémentaires.

IV-2-1-4. La technique à l'état solide

Cette technique est souvent utilisée pour la synthèse de quantités importantes de composés destinés à des applications industrielles. Cette synthèse nécessite des températures et des pressions élevées. Un certain nombre d'études ont porté sur la synthèse des vanadates de cuivre par la méthode de l'état solide. Hui Wang et al [125], ont réussi à synthétiser β-$Cu_2V_2O_7$ par broyage d'oxyde de cuivre (CuO) et l'oxyde de vanadium (V_2O_5), mélangées doucement sur la base d'un rapport molaire CuO:V_2O_5 = 2:1 avec une quantité appropriée d'alcool pendant 2 heures et séchée à 403 K pendant 2 heures. Le produit a été compressé en un corps vert cylindrique de Φ10 × 10 mm (6 MPa, 30 min) à l'aide d'une machine à table 769YP-15A. Enfin, le produit a été fritté à 933 K pendant 4 h (vitesse de chauffage : 5 K/min) et refroidis naturellement. La phase cristalline monoclinique obtenue a une distribution homogène.

La figure 13 illustre à son tour les résultats des analyses SEM-EDX du matériau synthétisé, dont les particules en forme de sphère d'une taille de 15 à 20 μm présentaient une surface lisse. Par ailleurs, on observe que les particules sont compactes, mais que de minuscules pores ont tout de même été observés. Le spectre EDX correspondant au bloc de la figure 13a est également illustré à la figure 13b. Il montre qu'il n'y avait que trois éléments : Cu, V et O, et le rapport stœchiométrique Cu:V était de 27,76:23,00, ce qui correspond à une marge pour la mesure de β-$Cu_2V_2O_7$.

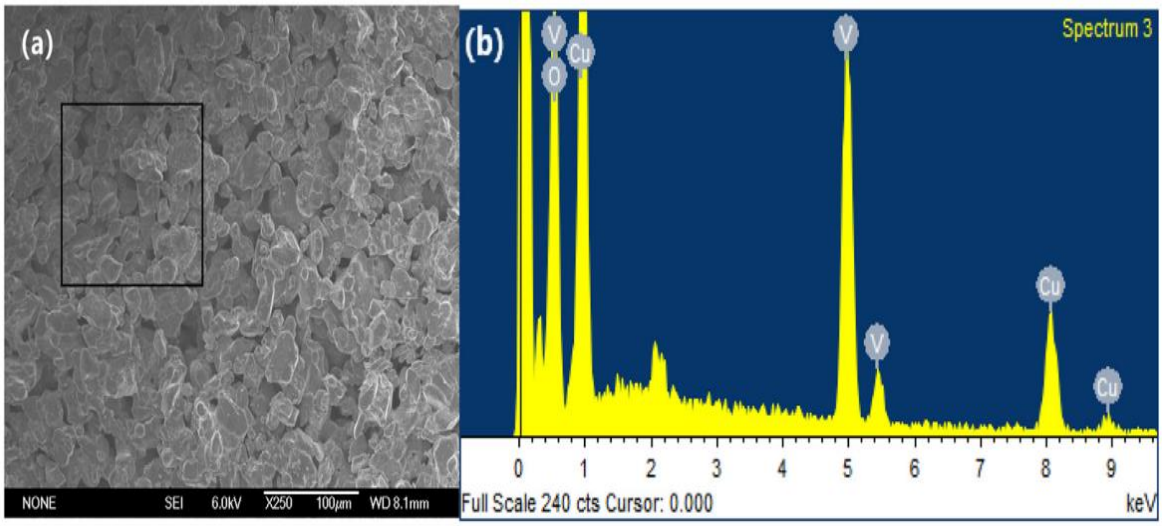

Figure 13. Image MEB et spectre EDX. (a) Image SEM de l'échantillon (b) Spectre EDS correspondant au bloc montré dans le panneau a [125]

IV-2-2. Les applications des oxydes mixtes de Cuivre-Vanadium

Les vanadates métalliques constituent une classe prometteuse de nanomatériaux inorganiques auxquels on s'intéresse en tant qu'oxydes complexes compte tenu de leur application prometteuse dans des domaines variés tels que la catalyse [126] , le magnétisme [127] et l'électrochimie [128]. Parmi les métaux de transition, les oxydes mixtes ont suscité une attention particulière parce qu'ils sont peu coûteux, abondants et respectueux de l'environnement. $Cu_2V_2O_7$ et $Cu_3V_2O_8$ ont été développé et sont utilisé dans diverses applications telles que l'électrochimie [129], la photocatalyse [130] et le magnétisme [131].

IV-3. Etat de l'art sur l'oxyde mixte de Manganèse-Vanadium

De manière générale, les matériaux à base de manganèse ont une capacité théorique élevée tandis que le vanadium est conçu pour des états d'oxydation excellents. Les deux matériaux ont des propriétés remarquables de façon indépendante l'un de l'autre, et leur combinaison permettrait d'améliorer encore les diverses propriétés, y compris les caractéristiques catalytiques et électrochimiques.

Les vanadate de manganèse notamment MnV_2O_6 et $Mn_2V_2O_7$ ont été considérés en tant que candidats potentiels en raison de leur caractère unique, de leur grande surface spécifique, de leur conductivité électrique, de leur grande stabilité chimique et thermique, de leur capacité réversible, de leur bande interdite étroite, de leur rentabilité et de leur respect de l'environnement [132–134]. Récemment, Mingzhao Tan et al. ont investigué une application de la structure électronique et de la capacité d'intercalation du lithium dans le MnV_2O_6. Cette étude s'est appuyée sur l'énergie de liaison, le taux de changement de volume, la structure de bande

et la densité d'état après l'incorporation du lithium [135]. Une autre étude s'est penchée sur la synthèse hydrothermale d'un produit typique d'oxyde de manganèse et de vanadium (MnV_2O_6) [136]. Ainsi, un oxyde MnV_2O_6 stable a été préparé et utilisé comme matériau de cathode dans des batteries zinc-ion aqueuses, qui ont montré une capacité de décharge spécifique favorable, une excellente efficacité et de bonnes performances de fonctionnement [135]. En outre, J. Sannigrahi et al. ont porté leur attention sur les propriétés magnétiques et diélectriques du composé de di-vanadate de manganèse $Mn_2V_2O_7$, qui a montré un comportement de commutation réversible par le biais d'une transition structurelle vers 300 K entre des états diélectriques élevés et bas, ce qui pourrait avoir d'importantes applications pratiques [137].

IV-3-1. Les techniques de synthèse des oxydes mixtes de Manganèse-Vanadium

IV-3-1-1. La synthèse hydrothermale/solvothermale

La synthèse par la méthode hydrothermale et solvothermale offre une approche flexible pour la fabrication de divers matériaux notamment les vanadates de manganèse avec des propriétés spécifiques en contrôlant les conditions de réaction dans des milieux liquides à des températures et des pressions élevées. Cheng Zheng et al, ont synthétisé des monocristaux de $Mn_2V_2O_7$ (MnVO) de taille micrométrique en phase β à l'aide d'une méthode hydrothermale et de calcination efficaces en modulant la quantité d'urée. Les étapes de préparation de $Mn_2V_2O_7$ sont illustrées sur la figure 14. Ce travail a démontré que β-$Mn_2V_2O_7$ est un matériau d'anode très prometteur pour les SIB (batteries sodium-ion), tout en indiquant que la haute cristallinité du matériau est bénéfique pour le transport dynamique des ions, améliorant ainsi les performances de vitesse du matériau, et fournit une idée de recherche pour la conception et le développement de matériaux d'électrodes à haute vitesse [138].

MnV_2O_6-$2H_2O$ ont été préparés de manière contrôlable par une méthode solvothermique facile par Hengwei Zhang et al. Ce candidat prometteur a attiré une attention considérable en raison de sa tension de fonctionnement élevée et de ses excellentes performances capacitives en tant qu'anode pour les supercondensateurs [139].



Figure 14. Schéma de préparation du MnVO-x et structure du MnVO (vert : manganèse ; jaune : vanadium et rouge : oxygène).

IV-3-1-2. Précipitation/ Co-précipitation

La synthèse par précipitation est largement utilisée pour la synthèse des oxydes mixtes dont nous avons précédemment souligné l'importance. L'oxyde mixte de manganèse et de vanadium a ainsi été préparé par cette méthode. S. Ezhil Arasi et al, ont réussi à synthétiser la phase $Mn_2V_2O_7$ en procédant à une simple coprécipitation de chlorure de manganèse tétrahydraté ($MnCl_2$-$4H_2O$) et de métavanadate (NH_4VO_3), dont le pH a été ajusté par l'ajout d'hydroxyde de sodium NaOH. Les étapes de synthèse sont schématisées à la figure 15.

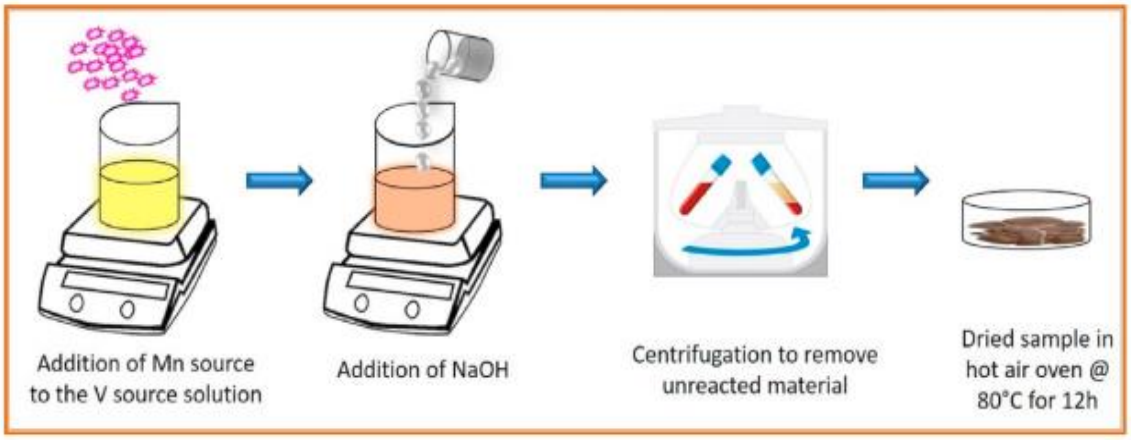

Figure 15. Schéma de synthèse des nanoparticules de $Mn_2V_2O_7$[140]

Le produit obtenu est traité thermiquement à l'air à 350°C pendant 3 heures. La formation de la phase $Mn_2V_2O_7$ est contrôlée par diffraction des rayons X (Figure 16), la phase identifiée étant $Mn_2V_2O_7$ [140]. Cette méthode est largement utilisée, en raison de son cout, sa simplicité et sa reproductibilité.

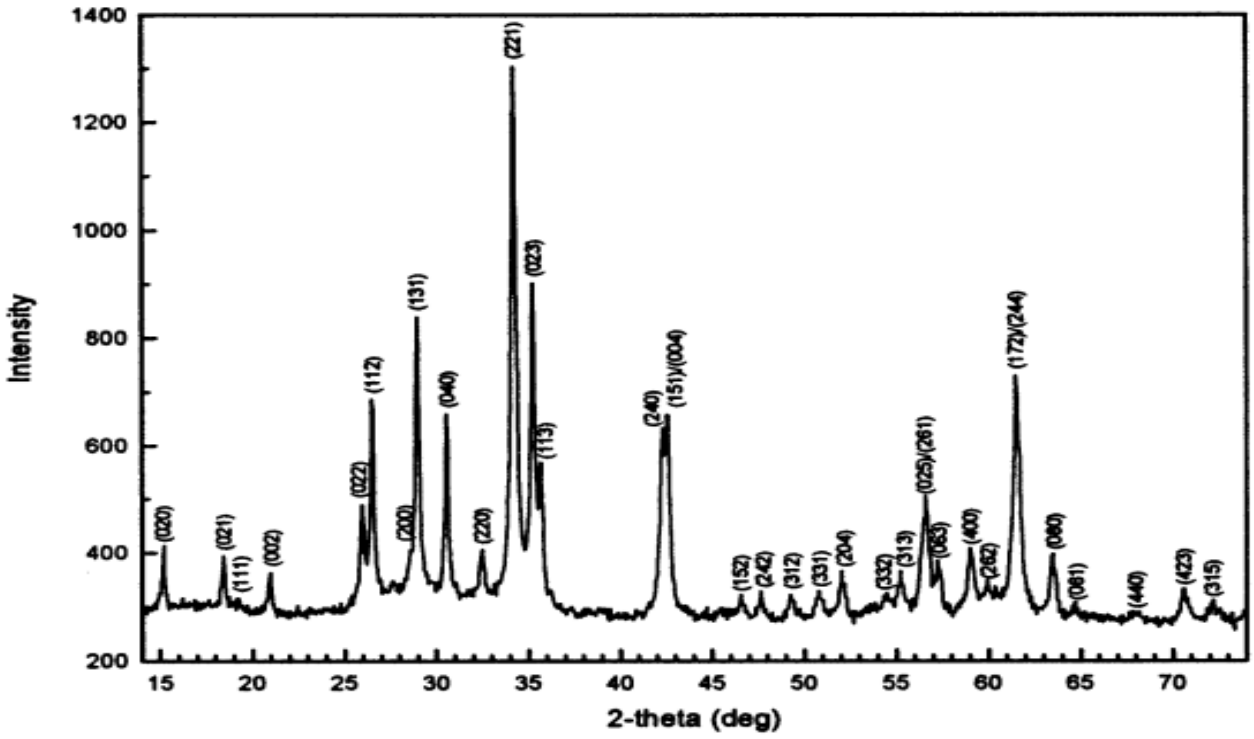

Figure 16. Diffractogramme des rayons X du matériau $Mn_2V_2O_7$ préparé

IV-3-1-3. État solide

La synthèse à l'état solide est également utilisée pour la synthèse des catalyseurs, en particulier pour la synthèse d'oxydes mixtes, qui a déjà fait l'objet de notre attention. Cette technique, dédiée à la formation de grandes masses de produits, a été également utilisée pour la synthèse de l'oxyde mixte de manganèse et de vanadium. Xiandong Wang et al, ont décrit la croissance cristalline, la structure et la chimie redox de l'orthovanadate de manganèse $Mn_3(VO_4)_2$, ainsi que ses remarquables propriétés magnétiques. Les résultats de diffraction des rayons X (figure 17) ont révélé la structure détaillée de ce spinelle déficient en Mn^{2+}. L'existence de deux occupations différentes des sites Mn dans cette structure est à l'origine du comportement ferrimagnétique observé en dessous de TC : 20 K [141].

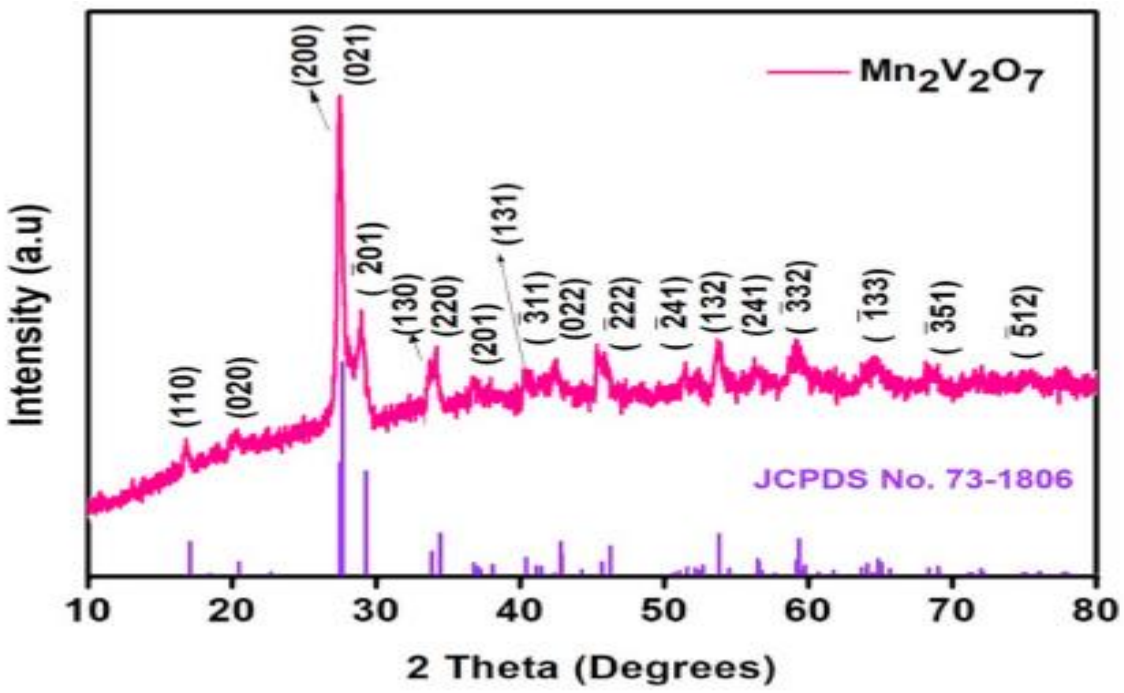

Figure 17. Diffractogramme des rayons X du matériau $Mn_2V_2O_7$ préparé

IV-3-2. Les applications des oxydes mixtes de Manganèse-Vanadium

Comme les autres oxydes mixtes de vanadium, l'oxyde mixte de manganèse et de vanadium a fait l'objet de nombreuses études, principalement dans le domaine de l'électrochimie et d'électrolyse de l'eau [142–145] et quelques applications photocatalytiques [146].

En raison de leur capacité théorique élevée, les matériaux à base de manganèse sont largement utilisés comme des électrodes actives pour les applications de supercondensateurs. Il est donc possible de combiner le manganèse et le vanadium pour exploiter leur capacité élevée et leurs excellentes propriétés d'état d'oxydation afin de créer un matériau d'électrode efficace pour les applications de supercondensateurs notamment les piles au lithium, les piles zinc-ion [147–149]. Le vanadate de manganèse possède par conséquent une capacité de stockage de charge théorique importante, tout en restant rentable et respectant l'environnement [143,150].

Conclusion

Il s'avère que la dégradation photocatalytique des polluants organiques dans l'eau et dans l'air par les semi-conducteurs est l'une des technologies les plus importantes pour résoudre à la fois la crise énergétique mondiale et la pollution de l'environnement. Au cours des dernières décennies, parmi les nombreux semi-conducteurs basés sur des oxydes métalliques, le TiO_2 a fait l'objet d'une attention considérable pour ses excellentes performances dans le domaine de la photocatalyse sous rayonnement ultraviolet. En revanche, il présente un inconvénient majeur, à savoir la recombinaison des porteurs de charge photogénérés. Dans la présente revue de littérature, nous avons envisagé diverses approches, y compris le couplage de deux semi-conducteurs avec des bandes interdites différentes, déposer des métaux nobles à la surface des SCs, le piégeage des porteurs de charge peut impacter considérablement l'efficacité globale du processus photocatalytique et la capture des électrons ou des trous photogénérés est également abordé. Quoique ces stratégies servent à améliorer l'efficacité photocatalytique, d'autres facteurs comme le pH, la température de la solution de réaction, la concentration du catalyseur, la surface spécifique, la morphologie du catalyseur et la concentration initiale du colorant à traiter sont aussi susceptibles d'améliorer le processus de photodégradation.

Une attention particulière est portée sur une classe remarquable des matériaux dotés de propriétés physiques et chimiques spécifiques, à savoir les oxydes mixtes de vanadium qui représentent une excellente source de catalyse utilisée à la fois dans la fabrication de produits chimiques importants et dans la réduction de la pollution de l’environnement.

Références bibliographiques

[1] G. Crini, E. Lichtfouse, Advantages and disadvantages of techniques used for wastewater treatment, Environmental Chemistry Letters. 17 (2019) 145–155. https://doi.org/10.1007/S10311-018-0785-9/METRICS.

[2] D. Copetti, S. Erba, A bibliometric review on the Water Framework Directive twenty years after its birth, Ambio. (2023) 1–14. https://doi.org/10.1007/S13280-023-01918-0/FIGURES/6.

[3] S. Bej, S. Swain, A.K. Bishoyi, C.P. Mandhata, C.R. Sahoo, R.N. Padhy, Wastewater-Associated Infections: A Public Health Concern, Water, Air, & Soil Pollution 2023 234:7. 234 (2023) 1–25. https://doi.org/10.1007/S11270-023-06431-4.

[4] Décret n° 2-04-553 du 13 hija 1425 relatif aux déversements, écoulements, rejets, dépôts directs ou indirects dans les eaux superficielles ou souterraines (B, (n.d.).

[5] Valeurs limites des rejets - MINISTERE DE LA TRANSITION ENERGETIQUE ET DU DEVELOPPEMENT DURABLE الـمـسـ تدامة والـ تـنـمـ ية الـ طاقـ ي الاذ تـ قال وزارة, (n.d.). https://www.environnement.gov.ma/fr/78-cat1/1012-valeurs-limites-des-rejets (accessed July 16, 2024).

[6] D. Moussaid, · Khadija Khallouk, · Redouan, E. Khalfaouy, · Fatin, T. Moumnani, · Abdelhak Kherbeche, · Abdellatif Barakat, K. Khallouk, Solution combustion synthesis of β-Cu 2 V 2 O 7 nanoparticles: photocatalytic degradation of crystal violet under UV and visible light illumination, (n.d.). https://doi.org/10.1007/s11144-022-02273-z.

[7] A. Saravanan, V.C. Deivayanai, P.S. Kumar, G. Rangasamy, R. V. Hemavathy, T. Harshana, N. Gayathri, K. Alagumalai, A detailed review on advanced oxidation process in treatment of wastewater: Mechanism, challenges and future outlook, Chemosphere. 308 (2022) 136524. https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2022.136524.

[8] P. Kumari, A. Kumar, ADVANCED OXIDATION PROCESS: A remediation technique for organic and non-biodegradable pollutant, Results in Surfaces and Interfaces. 11 (2023) 100122. https://doi.org/10.1016/J.RSURFI.2023.100122.

[9] S. Feijoo, X. Yu, M. Kamali, L. Appels, R. Dewil, Generation of oxidative radicals by advanced oxidation processes (AOPs) in wastewater treatment: a mechanistic, environmental and economic review, Reviews in Environmental Science and Bio/Technology 2023 22:1. 22 (2023) 205–248. https://doi.org/10.1007/S11157-023-09645-4.

[10] J. Yang, Y. Li, Z. Yang, G.G. Ying, K. Shih, Y. Feng, Hydrogen peroxide as a key intermediate for hydroxyl radical generation during catalytic ozonation of biochar: Mechanistic insights into the evolution and contribution of radicals, Separation and Purification Technology. 324 (2023) 124525. https://doi.org/10.1016/J.SEPPUR.2023.124525.

[11] V. Ganthavee, A.P. Trzcinski, Removal of pharmaceutically active compounds from wastewater using adsorption coupled with electrochemical oxidation technology: A critical review, (2023). https://doi.org/10.1016/j.jiec.2023.06.003.

[12] M. Włodarczyk-Makuła, S. Myszograj, M. Włodarczyk, Removal of Organic Micro-Pollutants from Wastewater in Electrochemical Processes—Review, Energies 2023, Vol. 16, Page 5591. 16 (2023) 5591. https://doi.org/10.3390/EN16155591.

[13] P. Jadhao, A. Khare, M. Patil, R. Kumar, Roles of surfactant, oxidant and activator on enhanced electrokinetic-persulfate technique for the removal of hydrophobic organic compounds in soil: A review, Journal of Environmental Chemical Engineering. 11 (2023) 109525. https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.109525.

[14] S. Aber, Z. Shi, K. Xing, R. Rameezdeen, C.W.K. Chow, D. Hagare, T. Jindal, Microbial Desalination Cell for Sustainable Water Treatment: A Critical Review, Global Challenges. (2023). https://doi.org/10.1002/GCH2.202300138.

[15] V. Ganthavee, A.P. Trzcinski, Removal of pharmaceutically active compounds from wastewater using adsorption coupled with electrochemical oxidation technology: A critical review, Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 126 (2023) 20–35. https://doi.org/10.1016/J.JIEC.2023.06.003.

[16] Z. Wang, W. Xu, G. Tan, X. Duan, B. Yuan, M.G. Sendeku, H. Liu, T. Li, F. Wang, Y. Kuang, X. Sun, Single atomic Ru in TiO2 boost efficient electrocatalytic water oxidation to hydrogen peroxide, Science Bulletin. 68 (2023) 613–621. https://doi.org/10.1016/J.SCIB.2023.03.003.

[17] Y. Guo, D. He, Preparation of a novel poly-(di-ionic liquid)/BDD-modified electrode for the detection of tetrachloro-p-benzoquinone, Journal of Molecular Liquids. 385 (2023) 122242. https://doi.org/10.1016/J.MOLLIQ.2023.122242.

[18] F.C. Monteiro, I.D.L. Guimaraes, P. de Almeida Rodrigues, J.V. da Anunciação de Pinho, C.A. Conte-Junior, Degradation of PAHs using TiO2 as a semiconductor in the heterogeneous photocatalysis process: A systematic review, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 437 (2023) 114497. https://doi.org/10.1016/J.JPHOTOCHEM.2022.114497.

[19] M.T. Gonfa, S. Shen, L. Chen, B. Hu, W. Zhou, Z.J. Bai, C.T. Au, S.F. Yin, Research progress on the heterogeneous photocatalytic selective oxidation of benzene to phenol, Chinese Journal of Catalysis. 49 (2023) 16–41. https://doi.org/10.1016/S1872-2067(23)64430-4.

[20] M. Sharma, V. V. Tyagi, K. Chopra, R. Kothari, H.M. Singh, A.K. Pandey, Advancement in solar energy-based technologies for sustainable treatment of textile wastewater: Reuse, recovery and current perspectives, Journal of Water Process Engineering. 56 (2023) 104241. https://doi.org/10.1016/J.JWPE.2023.104241.

[21] O. Samuel, M. Hafiz Dzarfan Othman, R. Kamaludin, H. Dzinun, A. Imtiaz, T. Li, T. El-badawy, A. Ullah Khan, M. Hafiz Puteh, E. Yuliwati, T. Agustiono Kurniawan, M. Teresa Moreira, Photocatalytic degradation of recalcitrant aromatic hydrocarbon compounds in oilfield-produced water: A critical review, Journal of Cleaner Production. 415 (2023) 137567. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.137567.

[22] N. Puri, A. Gupta, Water remediation using titanium and zinc oxide nanomaterials through disinfection and photo catalysis process: A review, Environmental Research. 227 (2023) 115786. https://doi.org/10.1016/j.envres.2023.115786.

[23] K. Yin, Z. Yan, N. Fang, W. Yu, Y. Chu, S. Shu, M. Xu, The synergistic effect of surface vacancies and heterojunctions for efficient photocatalysis: A review, Separation and Purification Technology. 325 (2023) 124636. https://doi.org/10.1016/J.SEPPUR.2023.124636.

[24] P. Bellotti, F. Glorius, Strain-Release Photocatalysis, Journal of the American Chemical Society. (2023). https://doi.org/10.1021/JACS.3C08206.

[25] J. Ali, S. Bibi, W.B. Jatoi, M. Tuzen, M.A. Jakhrani, X. Feng, T.A. Saleh, Green synthesized zinc oxide nanostructures and their applications in dye-sensitized solar cells and photocatalysis: A review, Materials Today Communications. 36 (2023) 106840. https://doi.org/10.1016/J.MTCOMM.2023.106840.

[26] M.Z. Guo, C. Pei, C.S. Poon, Photocatalytic recycled aggregate concrete for air-purifying purpose, Multi-Functional Concrete with Recycled Aggregates. (2023) 209–226. https://doi.org/10.1016/B978-0-323-89838-6.00014-1.

[27] A. Farhan, J. Arshad, E.U. Rashid, H. Ahmad, S. Nawaz, J. Munawar, J. Zdarta, T. Jesionowski, M. Bilal, Metal ferrites-based nanocomposites and nanohybrids for photocatalytic water treatment and electrocatalytic water splitting, Chemosphere. 310 (2023) 136835. https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2022.136835.

[28] T. Li, N. Tsubaki, Z. Jin, S-scheme heterojunction in photocatalytic hydrogen production, Journal of Materials Science & Technology. 169 (2024) 82–104. https://doi.org/10.1016/J.JMST.2023.04.049.

[29] J.C. Colmenares, Y.-J. Xu, eds., Heterogeneous Photocatalysis, (2016). https://doi.org/10.1007/978-3-662-48719-8.

[30] X. Li, J. Yu, C. Jiang, Principle and surface science of photocatalysis, Interface Science and Technology. 31 (2020) 1–38. https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102890-2.00001-4.

[31] F. Anaya-Rodríguez, J.C. Durán-Álvarez, K.T. Drisya, R. Zanella, The Challenges of Integrating the Principles of Green Chemistry and Green Engineering to Heterogeneous Photocatalysis to Treat Water and Produce Green H2, Catalysts 2023, Vol. 13, Page 154. 13 (2023) 154. https://doi.org/10.3390/CATAL13010154.

[32] Z. Rao, G. Lu, L. Chen, A. Mahmood, G. Shi, Z. Tang, X. Xie, J. Sun, Photocatalytic oxidation mechanism of Gas-Phase VOCs: Unveiling the role of holes, •OH and •O2−, Chemical Engineering Journal. 430 (2022) 132766. https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2021.132766.

[33] S. Zhong, Y. Xi, S. Wu, Q. Liu, L. Zhao, S. Bai, Hybrid cocatalysts in semiconductor-based photocatalysis and photoelectrocatalysis, Journal of Materials Chemistry A. 8 (2020) 14863–14894. https://doi.org/10.1039/D0TA04977H.

[34] H. Pu, T. Fang, Z. Wu, D.W. Sun, Advancements in recyclable photocatalytic semiconductor substrates for SERS detection in food safety applications, Trends in Food Science & Technology. 138 (2023) 697–707. https://doi.org/10.1016/J.TIFS.2023.07.005.

[35] E.K. Tetteh, S. Rathilal, Adsorption and Photocatalytic Mineralization of Bromophenol Blue Dye with TiO2 Modified with Clinoptilolite/Activated Carbon, Catalysts 2021, Vol. 11, Page 7. 11 (2020) 7. https://doi.org/10.3390/CATAL11010007.

[36] A.L.T. Zheng, C.A.C. Abdullah, E.L.T. Chung, Y. Andou, Recent progress in visible light-doped ZnO photocatalyst for pollution control, International Journal of Environmental Science and Technology 2022 20:5. 20 (2022) 5753–5772. https://doi.org/10.1007/S13762-022-04354-X.

[37] I. Ahmad, S. Ben Ahmed, M. Shabir, M. Imran, A.M. Hassan, N.S. Alatawi, Review on CdS-derived photocatalysts for solar photocatalytic applications – Advances and challenges, Journal of Industrial and Engineering Chemistry. (2023). https://doi.org/10.1016/J.JIEC.2023.10.001.

[38] G.J. Lee, J.J. Wu, Recent developments in ZnS photocatalysts from synthesis to photocatalytic applications — A review, Powder Technology. 318 (2017) 8–22. https://doi.org/10.1016/J.POWTEC.2017.05.022.

[39] Y. Yu, H. Ming, D. He, J. Li, Y. Jin, H. Sun, M. Ahmad, X. Wang, V2O5-based photocatalysts for environmental improvement: Key challenges and advancements, Journal of Environmental Chemical Engineering. 11 (2023) 111243. https://doi.org/10.1016/J.JECE.2023.111243.

[40] A. Malathi, J. Madhavan, M. Ashokkumar, P. Arunachalam, A review on BiVO4 photocatalyst: Activity enhancement methods for solar photocatalytic applications, Applied Catalysis A: General. 555 (2018) 47–74. https://doi.org/10.1016/J.APCATA.2018.02.010.

[41] J. Campos-Delgado, M.E. Mendoza, Ternary Graphene Oxide and Titania Nanoparticles-Based Nanocomposites for Dye Photocatalytic Degradation: A Review, Materials 2024, Vol. 17, Page 135. 17 (2023) 135. https://doi.org/10.3390/MA17010135.

[42] D.-E. Lee, M.-K. Kim, M. Danish, W.-K. Jo, State-of-the-art review on photocatalysis for efficient wastewater treatment: Attractive approach in photocatalyst design and parameters affecting the photocatalytic degradation, Catalysis Communications. 183 (2023) 106764. https://doi.org/10.1016/j.catcom.2023.106764.

[43] H. Roy, T.U. Rahman, M.A.J.R. Khan, M.R. Al-Mamun, S.Z. Islam, M.A. Khaleque, M.I. Hossain, M.Z.H. Khan, M.S. Islam, H.M. Marwani, A. Islam, M.M. Hasan, M.R. Awual, Toxic dye removal, remediation, and mechanism with doped SnO2-based nanocomposite photocatalysts: A critical review, Journal of Water Process Engineering. 54 (2023) 104069. https://doi.org/10.1016/J.JWPE.2023.104069.

[44] S.J. Olusegun, T.G.F. Souza, G. de O. Souza, M. Osial, N.D.S. Mohallem, V.S.T. Ciminelli, P. Krysinski, Iron-based materials for the adsorption and photocatalytic degradation of pharmaceutical drugs: A comprehensive review of the mechanism pathway, Journal of Water Process Engineering. 51 (2023) 103457. https://doi.org/10.1016/J.JWPE.2022.103457.

[45] E. Amdeha, Biochar-based nanocomposites for industrial wastewater treatment via adsorption and photocatalytic degradation and the parameters affecting these processes, Biomass Conversion and Biorefinery 2023. 1 (2023) 1–26. https://doi.org/10.1007/S13399-023-04512-2.

[46] G. Singh, M.K. Ubhi, K. Jeet, C. Singla, M. Kaur, A Review on Impacting Parameters for Photocatalytic Degradation of Organic Effluents by Ferrites and Their Nanocomposites, Processes 2023, Vol. 11, Page 1727. 11 (2023) 1727. https://doi.org/10.3390/PR11061727.

[47] Y. Feng, X. Su, Y. Chen, Y. Liu, X. Zhao, C. Lu, Y. Ma, G. Lu, M. Ma, Research progress of graphene oxide-based magnetic composites in adsorption and photocatalytic degradation of pollutants: A review, (2023). https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2023.112207.

[48] J. Wen, L. Zhou, Q. Tang, X. Xiao, S. Sun, Photocatalytic degradation of organic pollutants by carbon quantum dots functionalized g-C3N4: A review, Ecotoxicology and Environmental Safety. 262 (2023) 115133. https://doi.org/10.1016/J.ECOENV.2023.115133.

[49] R. Kumar, G. Kumar, A. Umar, Zinc oxide nanomaterials for photocatalytic degradation of methyl orange: A review, Nanoscience and Nanotechnology Letters. 6 (2014) 631–650. https://doi.org/10.1166/NNL.2014.1879.

[50] A. Ajmal, I. Majeed, R.N. Malik, H. Idriss, M.A. Nadeem, Principles and mechanisms of photocatalytic dye degradation on TiO 2 based photocatalysts: a comparative overview, RSC Advances. 4 (2014) 37003–37026. https://doi.org/10.1039/C4RA06658H.

[51] N. Nasrollahi, L. Ghalamchi, V. Vatanpour, A. Khataee, Photocatalytic-membrane technology: a critical review for membrane fouling mitigation, Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 93 (2021) 101–116. https://doi.org/10.1016/J.JIEC.2020.09.031.

[52] H. Zhu, R. Jiang, Y. Fu, Y. Guan, J. Yao, L. Xiao, G. Zeng, Effective photocatalytic decolorization of methyl orange utilizing TiO2/ZnO/chitosan nanocomposite films under simulated solar irradiation, Desalination. 286 (2012) 41–48. https://doi.org/10.1016/J.DESAL.2011.10.036.

[53] C.H. Nguyen, C.C. Fu, R.S. Juang, Degradation of methylene blue and methyl orange by palladium-doped TiO2 photocatalysis for water reuse: Efficiency and degradation pathways, Journal of Cleaner Production. 202 (2018) 413–427. https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2018.08.110.

[54] A. Rafiq, M. Ikram, S. Ali, F. Niaz, M. Khan, Q. Khan, M. Maqbool, Photocatalytic degradation of dyes using semiconductor photocatalysts to clean industrial water pollution, Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 97 (2021) 111–128. https://doi.org/10.1016/J.JIEC.2021.02.017.

[55] J.C. Védrine, Recent developments and prospectives of acid-base and redox catalytic processes by metal oxides, Applied Catalysis A: General. 575 (2019) 170–179. https://doi.org/10.1016/J.APCATA.2019.02.012.

[56] A.F.A. Rahman, A.A. Jalil, S. Triwahyono, A. Ripin, F.F.A. Aziz, N.A.A. Fatah, N.F. Jaafar, C.N.C. Hitam, N.F.M. Salleh, N.S. Hassan, Strategies for introducing titania onto mesostructured silica nanoparticles targeting enhanced photocatalytic activity of visible-light-responsive Ti-MSN catalysts, Journal of Cleaner Production. 143 (2017) 948–959. https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2016.12.026.

[57] H. Zhou, J. Yang, J. Xu, B. Han, X. Zhu, C. Jiang, Y. Wang, Synergistic effect of visible-light-driven FeOOH@Bi2MoO6 for removal of ciprofloxacin over a wide pH range: Efficient separation of photogenerated carriers and fast Fe(III)/Fe(II) cycling, Advanced Powder Technology. 33 (2022) 103798. https://doi.org/10.1016/J.APT.2022.103798.

[58] N.S. Hassan, A.A. Jalil, I.C.M. Fei, M.T.A. Razak, N.F. Khusnun, M.B. Bahari, Y.I. Riwayati, S. Suprapto, D. Prasetyoko, M.L. Firmansyah, N.F.M. Salleh, S. Rajendran, Vanadia as an electron-hole recombination inhibitor on fibrous silica-titania for selective hole oxidation of ciprofloxacin and Congo red photodegradation, (2023). https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.139502.

[59] Saba Jamil, S. Rauf Khan, Shamsa Bibi, Nazish Jahan, Nadia Mushtaq, Faisal Rafaqat, R. Ahmad Khan, W. Amber Gill, M.R.S. Ashraf Janjua, Recent advances in synthesis and characterization of iron–nickel bimetallic nanoparticles and their applications as photo-catalyst and fuel additive, RSC Advances. 13 (2023) 29632–29644. https://doi.org/10.1039/D3RA04293F.

[60] K. Sowards, H. Medina, Hierarchical enhanced surface area structures and their associated applications with Titania, (2023). https://doi.org/10.1016/j.apmt.2023.101962.

[61] A. Krishnan, A. Swarnalal, D. Das, M. Krishnan, V.S. Saji, S.M.A. Shibli, A review on transition metal oxides based photocatalysts for degradation of synthetic organic pollutants, Journal of Environmental Sciences. 139 (2024) 389–417. https://doi.org/10.1016/J.JES.2023.02.051.

[62] M. Ansari, G. Moussavi, M.H. Ehrampoosh, S. Giannakis, A systematic review of non-thermal plasma (NTP) technologies for synthetic organic pollutants (SOPs) removal from water: Recent advances in energy yield aspects as their key limiting factor, Journal of Water Process Engineering. 51 (2023) 103371. https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2022.103371.

[63] A. V Mohod, M. Momotko, N.S. Shah, M. Marchel, M. Imran, L. Kong, G. Boczkaj, Water Resources and Industry 30 (2023) 100220 Available online 21, (2023) 2212–3717. https://doi.org/10.1016/j.wri.2023.100220.

[64] F. Karimi, N. Zare, R. Jahanshahi, Z. Arabpoor, A. Ayati, P. Krivoshapkin, R. Darabi, E.N. Dragoi, G. Ganesh Raja, F. Fakhari, H. Karimi-Maleh, Natural waste-derived nano photocatalysts for azo dye degradation, Environmental Research. 238 (2023) 117202. https://doi.org/10.1016/j.envres.2023.117202.

[65] M. Malhotra, A. Sudhaik, P. Raizada, T. Ahamad, V.-H. Nguyen, Q. Van Le, R. Selvasembian, A. Kumar Mishra, P. Singh, An overview on cellulose-supported photocatalytic materials for the efficient removal of toxic dyes, (2023). https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2023.117000.

[66] I. Khan, K. Saeed, N. Ali, I. Khan, B. Zhang, M. Sadiq, Heterogeneous photodegradation of industrial dyes: An insight to different mechanisms and rate affecting parameters, (2020). https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104364.

[67] E.C. Ilinoiu, R. Pode, F. Manea, L. Andreea Colar, A. Jakab, C. Orha, C. Ratiu, C. Lazau, P. Sfarloaga, Photocatalytic activity of a nitrogen-doped TiO 2 modified zeolite in the degradation of Reactive Yellow 125 azo dye, (n.d.). https://doi.org/10.1016/j.jtice.2012.09.006.

[68] K.P. Sundar, S. Kanmani, Progression of Photocatalytic reactors and it's comparison: A Review, Chemical Engineering Research and Design. 1 (2019) 5–9. https://doi.org/10.1016/j.cherd.2019.11.035.

[69] O. Sacco, V. Vaiano, D. Sannino, Main parameters influencing the design of photocatalytic reactors for wastewater treatment: a mini review, Journal of Chemical Technology & Biotechnology. 95 (2020) 2608–2618. https://doi.org/10.1002/JCTB.6488.

[70] M. Canle, M.I. Fernández Pérez, J.A. Santaballa, A. Albini, C. Chen, M. Sturini, Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry, 6 (2017) 101–138. https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2017.06.008.

[71] V. Ruiz-Santoyo, B.A. Andrade-Espinoza, R. Romero-Toledo, L.M. Anaya-Esparza, Z. Villagrán, A. Guerra-Contreras, Use of Nanostructured Photocatalysts for Dye Degradation: A Review, Periodica Polytechnica Chemical Engineering. 66 (2022) 367–393. https://doi.org/10.3311/PPCH.18885.

[72] A review on the factors affecting the photocatalytic degradation of hazardous materials

107, (n.d.). https://doi.org/10.15406/mseij.2017.01.00018.

[73] M.C. Ariza-Tarazona, J.F. Villarreal-Chiu, J. Manuel Hernández-López, J. Rivera De La Rosa, V. Barbieri, C. Siligardi, E.I. Cedillo-González, Microplastic pollution reduction by a carbon and nitrogen-doped TiO 2 : Effect of pH and temperature in the photocatalytic degradation process, (2020). https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122632.

[74] A. Rafiq, M. Ikram, S. Ali, F. Niaz, M. Khan, Q. Khan, M. Maqbool, Photocatalytic degradation of dyes using semiconductor photocatalysts to clean industrial water pollution, (2021). https://doi.org/10.1016/j.jiec.2021.02.017.

[75] T. Tasso Guaraldo, J. Wenk, D. Mattia, Photocatalytic ZnO Foams for Micropollutant Degradation, Advanced Sustainable Systems. 5 (2021) 2000208. https://doi.org/10.1002/ADSU.202000208.

[76] J. Li, X. Sun, Y. Zhang, T. Lu, Z. Wang, Y. He, R. Wang, Dual coordination between loess and N-doped TiO 2 for efficient removal and degradation of organics, Inorganic Chemistry Communications. 155 (2023) 110992. https://doi.org/10.1016/j.inoche.2023.110992.

[77] Y.H. Wang, Y.-M. Shen, C.-C. Chang, G.E. Orizu, P.E. Ugwuoke, P.U. Asogwa, S.U. Offiah, IOP Conference Series: Earth and Environmental Science A review on the inference of doping TiO 2 with metals/non-metals to improve its photocatalytic activities Characterization of Sn@TiO2 Anode Material for Li-Ion Battery Application A review on the inference of doping TiO2 with metals/non-metals to improve its photocatalytic activities, (n.d.). https://doi.org/10.1088/1755-1315/1178/1/012008.

[78] F. Zhu, D. Wu, Q. Li, H. Dong, J. Li, K. Jiang, D. Xu, Hierarchical TiO 2 microspheres: synthesis, structural control and their applications in dye -sensitized solar cells, RSC Advances. 2 (2012) 11629–11637. https://doi.org/10.1039/C2RA22043A.

[79] D. Wu, Y. Wang, H. Dong, F. Zhu, S. Gao, K. Jiang, L. Fu, J. Zhang, D. Xu, Hierarchical TiO 2 microspheres comprised of anatase nanospindles for improved electron transport in dye -sensitized solar cells, Nanoscale. 5 (2012) 324–330. https://doi.org/10.1039/C2NR32680A.

[80] P. Jakhar, S. Sharma, S. Dhadda, H. Sharma, Recent Progress, Challenges, and Future Prospects in Solar H2 Evolution via Pure/Sea Water Splitting Using Nanocomposites as Photocatalysts under Solar Light, ChemistrySelect. 8 (2023) e202301484. https://doi.org/10.1002/SLCT.202301484.

[81] Y. Ahmadi, K.-H. Kim, Modification strategies for visible-light photocatalysts and their performance-enhancing effects on photocatalytic degradation of volatile organic compounds, (2023). https://doi.org/10.1016/j.rser.2023.113948.

[82] A.H. Al-Naggar, N.M. Shinde, J.-S. Kim, R.S. Mane, Water splitting performance of metal and non-metal-doped transition metal oxide electrocatalysts, (n.d.). https://doi.org/10.1016/j.ccr.2022.214864.

[83] A.K. Chakraborty, S. Ganguli, A. Sabur, Nitrogen doped titanium dioxide (N-TiO 2): Electronic band structure, visible light harvesting and photocatalytic applications, Journal of Water Process Engineering. 55 (2023) 2214–7144. https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2023.104183.

[84] D. Kanakaraju, A. Chandrasekaran, Recent advances in TiO2/ZnS-based binary and

ternary photocatalysts for the degradation of organic pollutants, Science of The Total Environment. 868 (2023) 161525. https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2023.161525.

[85] J. Nieto-Pescador, B. Abraham, J. Li, A. Batarseh, R.A. Bartynski, E. Galoppini, L. Gundlach, Heterogeneous Electron-Transfer Dynamics through Dipole-Bridge Groups, Journal of Physical Chemistry C. 120 (2016) 48–55. https://doi.org/10.1021/ACS.JPCC.5B09463/SUPPL_FILE/JP5B09463_SI_001.PDF.

[86] S. Ahmed, M.G. Rasul, R. Brown, M.A. Hashib, Influence of parameters on the heterogeneous photocatalytic degradation of pesticides and phenolic contaminants in wastewater: A short review, Journal of Environmental Management. 92 (2011) 311–330. https://doi.org/10.1016/J.JENVMAN.2010.08.028.

[87] Y. Fan, Z. Bai, Q. Ge, N. Jiang, M. Liu, H. Cong, Y. Zhang, Synergetic photodegradation via inorganic–organic hybridization strategies: a review on preparations and applications of nanoparticle-hybridized polyaniline photocatalysts, Journal of Polymer Research 2022 30:1. 30 (2022) 1–15. https://doi.org/10.1007/S10965-022-03390-Y.

[88] M. Sabri, A. Habibi-Yangjeh, S. Rahim Pouran, C. Wang, Titania-activated persulfate for environmental remediation: the-state-of-the-art, Catalysis Reviews. 65 (2023) 118–173. https://doi.org/10.1080/01614940.2021.1996776.

[89] S. Yueyu, The synergistic degradation of pollutants in water by photocatalysis and PMS activation, Water Environment Research. 95 (2023) e10927. https://doi.org/10.1002/WER.10927.

[90] M. Cargnello, T.R. Gordon, C.B. Murray, Solution-phase synthesis of titanium dioxide nanoparticles and nanocrystals, Chemical Reviews. 114 (2014) 9319–9345. https://doi.org/10.1021/CR500170P/ASSET/CR500170P.FP.PNG_V03.

[91] L. Zhang, H. Wang, Z. Chen, P. Keung Wong, J. Liu, Bi 2 WO 6 micro/nano-structures: Synthesis, modifications and visible-light-driven photocatalytic applications, Applied Catalysis B: Environmental. 106 (2011) 1–13. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.05.008.

[92] T. Islam, M.R. Repon, T. Islam, Z. Sarwar, M.M. Rahman, Impact of textile dyes on health and ecosystem: a review of structure, causes, and potential solutions, Environmental Science and Pollution Research 2022 30:4. 30 (2022) 9207–9242. https://doi.org/10.1007/S11356-022-24398-3.

[93] S.V. Gupta, V.V. Kulkarni, M. Ahmaruzzaman, Bandgap engineering approach for designing CuO/Mn3O4/CeO2 heterojunction as a novel photocatalyst for AOP-assisted degradation of Malachite green dye, Scientific Reports 2023 13:1. 13 (2023) 1–21. https://doi.org/10.1038/s41598-023-30096-y.

[94] G. Rajesh, P. Senthil Kumar, G. Rangasamy, S. Akilandeswari, A. Mandal, V.U. Shankar, M. Ramya, K. Nirmala, K. Thirumalai, Fabrication of a novel Ni-doped CdAl2O4 nanoparticles and applications in photo-oxidation processes under visible light illumination, Molecular Catalysis. 535 (2023) 112835. https://doi.org/10.1016/J.MCAT.2022.112835.

[95] V. Shanmuganathan, J. Santhosh Kumar, R. Pachaiappan, P. Thangadurai, Transition metal ion-doped In2O3 nanocubes: investigation of their photocatalytic degradation activity under sunlight, Nanoscale Advances. 3 (2021) 471–485.

https://doi.org/10.1039/D0NA00694G.

[96] K. Yuney, A.A. Oladipo, M. Gazi, D.Z. Younis, CuO coated olive cake nanocomposites for rapid phenol removal and effective discoloration of high strength olive mill wastewater, Chemosphere. 253 (2020). https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2020.126703.

[97] H. Iboukhoulef, R. Douani, A. Amrane, A. Chaouchi, A. Elias, Heterogeneous Fenton like degradation of olive Mill wastewater using ozone in the presence of BiFeO3 photocatalyst, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 383 (2019) 112012. https://doi.org/10.1016/J.JPHOTOCHEM.2019.112012.

[98] M.G. Galloni, E. Ferrara, E. Falletta, C.L. Bianchi, Olive Mill Wastewater Remediation: From Conventional Approaches to Photocatalytic Processes by Easily Recoverable Materials, Catalysts 2022, Vol. 12, Page 923. 12 (2022) 923. https://doi.org/10.3390/CATAL12080923.

[99] M. Motamedi, L. Yerushalmi, F. Haghighat, Z. Chen, Recent developments in photocatalysis of industrial effluents : A review and example of phenolic compounds degradation, Chemosphere. 296 (2022) 133688. https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2022.133688.

[100] M. Aggoun, R. Arhab, A. Cornu, J. Portelli, M. Barkat, B. Graulet, Olive mill wastewater microconstituents composition according to olive variety and extraction process, Food Chemistry. 209 (2016) 72–80. https://doi.org/10.1016/J.FOODCHEM.2016.04.034.

[101] J.S. Ghidaoui, L. Bargougui, M. Chaieb, A. Mekki, J. Sdiri, G. Lobna, B.A. Mekki, Study of the phytotoxic potential of olive mill wastewaters on a leguminous plant 'Vicia faba L.,' Water Science and Technology. 80 (2019) 1295–1303. https://doi.org/10.2166/WST.2019.373.

[102] P. Foti, F. V. Romeo, N. Russo, A. Pino, A. Vaccalluzzo, C. Caggia, C.L. Randazzo, Olive Mill Wastewater as Renewable Raw Materials to Generate High Added-Value Ingredients for Agro-Food Industries, Applied Sciences 2021, Vol. 11, Page 7511. 11 (2021) 7511. https://doi.org/10.3390/APP11167511.

[103] S. Shabir, N. Ilyas, Z. ur R. Mashwani, M.S. Ahmad, M.M. Al-Ansari, L. Al-Humaid, M.S. Reddy, Designing of pretreatment filter technique for reduction of phenolic constituents from olive-mill wastewater and testing its impact on wheat germination, Chemosphere. 299 (2022) 134438. https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2022.134438.

[104] S. Shabir, N. Ilyas, M. Saeed, F. Bibi, R.Z. Sayyed, W.H. Almalki, Treatment technologies for olive mill wastewater with impacts on plants, Environmental Research. 216 (2023) 114399. https://doi.org/10.1016/J.ENVRES.2022.114399.

[105] J.M. Ochando-Pulido, S. Vuppala, A.I. García-López, A. Martínez-Férez, A focus on anaerobic digestion and co-digestion strategies for energy recovery and digestate valorization from olive-oil mill solid and liquid by-products, Separation and Purification Technology. 333 (2024) 1383–5866. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.125827.

[106] A. Gomes, A. Borges, J.A. Peres, M.S. Lucas, Bioenergy Production from Agro-Industrial Wastewater Using Advanced Oxidation Processes as Pre-Treatment, Catalysts 2023, Vol. 13, Page 1186. 13 (2023) 1186.

https://doi.org/10.3390/CATAL13081186.

[107] C. Liu, Y. Yang, W. Li, J. Li, Y. Li, Q. Chen, A novel Bi 2 S 3 nanowire @ TiO 2 nanorod heterogeneous nanostructure for photoelectrochemical hydrogen generation, (2016). https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.05.126.

[108] A. V Korzhak, N.I. Ermokhina, A.L. Stroyuk, V.K. Bukhtiyarov, A.E. Raevskaya, V.I. Litvin, S.Y. Kuchmiy, V.G. Ilyin, P.A. Manorik, Photocatalytic hydrogen evolution over mesoporous TiO 2 /metal nanocomposites, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 198 (2008) 126–134. https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2008.02.026.

[109] C. Imparato, G. Iervolino, M. Fantauzzi, C. Koral, W. Macyk, M. Kobielusz, G. D'errico, I. Rea, R. Di Girolamo, L. De Stefano, A. Andreone, V. Vaiano, A. Rossi, A. Aronne, Photocatalytic hydrogen evolution by co-catalyst-free TiO 2 /C bulk heterostructures synthesized under mild conditions †, (2020). https://doi.org/10.1039/d0ra01322f.

[110] G. Iervolino, D. Sannino, G. Pepe, M. Giovanna Basilicata, P. Campiglia, V. Vaiano, An effective way for the simultaneous valorization and treatment of olive mill wastewater by means of a photocatalytic process, Chemical Engineering Journal. 468 (2023) 143725. https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2023.143725.

[111] Z. Zhu, Z. Lu, D. Wang, X. Tang, Y. Yan, W. Shi, Y. Wang, N. Gao, X. Yao, H. Dong, Construction of high-dispersed Ag/Fe 3 O 4 /g-C 3 N 4 photocatalyst by selective photo-deposition and improved photocatalytic activity, Applied Catalysis B: Environmental. 182 (2016) 115–122. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.09.029.

[112] H. Ji, X. Jing, Y. Xu, J. Yan, H. Li, Y. Li, L. Huang, Q. Zhang, H. Xu, H. Li, Magnetic g-C3N4/NiFe2O4 hybrids with enhanced photocatalytic activity, RSC Advances. 5 (2015) 57960–57967. https://doi.org/10.1039/C5RA07148H.

[113] O. Monfort, P. Petrisková, Binary and Ternary Vanadium Oxides: General Overview, Physical Properties, and Photochemical Processes for Environmental Applications, Processes 2021, Vol. 9, Page 214. 9 (2021) 214. https://doi.org/10.3390/PR9020214.

[114] S. Bhupathi, S. Wang, Y. Ke, Y. Long, Recent progress in vanadium dioxide: The multi-stimuli responsive material and its applications, Materials Science and Engineering: R: Reports. 155 (2023) 100747. https://doi.org/10.1016/J.MSER.2023.100747.

[115] Y. Yu, H. Ming, D. He, J. Li, Y. Jin, H. Sun, M. Ahmad, X. Wang, V 2 O 5-based photocatalysts for environmental improvement: Key challenges and advancements, Journal of Environmental Chemical Engineering. 11 (2023) 2213–3437. https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.111243.

[116] The Surface Science of Metal Oxides - Victor E. Henrich, P. A. Cox - Google Livres, (n.d.). https://books.google.com.sa/books?hl=fr&lr=&id=X6x1MmPisKkC&oi=fnd&pg=PR13&dq=V.E.+Henrich,+P.A.+Cox,+The+Surface+Science+of+Metal+Oxides,+University+Press,+Cambridge,+1994.&ots=6w3Ku2nsdE&sig=E--6834jGcpV9QQm_GH56m3kbTA&redir_esc=y#v=onepage&q=V.E. Henrich%2C P.A. Cox%2C The Surface Science of Metal Oxides%2C University Press%2C Cambridge%2C 1994.&f=false (accessed December 24, 2023).

[117] A. Haras, M. Witko, D.R. Salahub, K. Hermann, R. Tokarz, Electronic properties of

the VO2(0 1 1) surface: density functional cluster calculations, Surface Science. 491 (2001) 77–87. https://doi.org/10.1016/S0039-6028(01)01336-X.

[118] H. Gamal, A.M. Elshahawy, S.S. Medany, M.A. Hefnawy, M. Shalaby, Recent advances of vanadium oxides and their derivatives in supercapacitor applications: A comprehensive review, Journal of Energy Storage. 76 (2024) 109788. https://doi.org/10.1016/j.est.2023.109788.

[119] P. Hu, P. Hu, T.D. Vu, M. Li, S. Wang, Y. Ke, X. Zeng, L. Mai, Y. Long, Vanadium Oxide: Phase Diagrams, Structures, Synthesis, and Applications, Chemical Reviews. 123 (2023) 4353–4415. https://doi.org/10.1021/ACS.CHEMREV.2C00546/ASSET/IMAGES/MEDIUM/CR2C00546_0046.GIF.

[120] K. Balogun, A. Ganesan, P. Chukwunenye, M. Gharaee, Q. Adesope, S. Nemšák, P.S. Bagus, T.R. Cundari, F. D'Souza, J.A. Kelber, Vanadium oxide, vanadium oxynitride, and cobalt oxynitride as electrocatalysts for the nitrogen reduction reaction: a review of recent developments, Journal of Physics: Condensed Matter. 35 (2023) 333002. https://doi.org/10.1088/1361-648X/ACD49D.

[121] I. Khan, Y. Gu, S. Wooh, Shape-Controlled First-Row Transition Metal Vanadates for Electrochemical and Photoelectrochemical Water Splitting, The Chemical Record. (2023) e202300127. https://doi.org/10.1002/TCR.202300127.

[122] M. Mirzaei, A. Akhoondi, W. Hamd, J.N.D. de León, R. Selvaraj, New updates on vanadate compounds synthesis and visible-light-driven photocatalytic applications, Synthesis and Sintering. 3 (2023) 28–45. https://doi.org/10.53063/SYNSINT.2023.31132.

[123] M. Ghiyasiyan-Arani, M. Masjedi-Arani, M. Salavati-Niasari, Facile synthesis, characterization and optical properties of copper vanadate nanostructures for enhanced photocatalytic activity, Journal of Materials Science: Materials in Electronics. 27 (2016) 4871–4878. https://doi.org/10.1007/S10854-016-4370-3/METRICS.

[124] I. Khan, A. Qurashi, Shape Controlled Synthesis of Copper Vanadate Platelet Nanostructures, Their Optical Band Edges, and Solar-Driven Water Splitting Properties, Scientific Reports 2017 7:1. 7 (2017) 1–11. https://doi.org/10.1038/s41598-017-14111-7.

[125] M.K. Hossain, P. Sotelo, H.P. Sarker, M.T. Galante, A. Kormányos, C. Longo, R.T. Macaluso, M.N. Huda, C. Janáky, K. Rajeshwar, Rapid One-Pot Synthesis and Photoelectrochemical Properties of Copper Vanadates, ACS Applied Energy Materials. 2 (2019) 2837–2847. https://doi.org/10.1021/ACSAEM.9B00179/SUPPL_FILE/AE9B00179_SI_001.PDF.

[126] R.R. Langeslay, D.M. Kaphan, C.L. Marshall, P.C. Stair, A.P. Sattelberger, M. Delferro, Catalytic Applications of Vanadium: A Mechanistic Perspective, Chemical Reviews. 119 (2019) 2128–2191. https://doi.org/10.1021/ACS.CHEMREV.8B00245/ASSET/IMAGES/MEDIUM/CR-2018-00245M_0098.GIF.

[127] M. Javad Javid-Naderi, N. Valizadeh, B. Banimohamad-Shotorbani, M. Shahgolzari, F. Shayegh, R. Maleki-baladi, S. Sargazi, S. Fathi-karkan, Exploring the biomedical potential of iron vanadate Nanoparticles: A comprehensive review, Inorganic Chemistry Communications. 157 (2023) 111423. https://doi.org/10.1016/J.INOCHE.2023.111423.

[128] S. Ni, J. Liu, D. Chao, L. Mai, Vanadate-Based Materials for Li-Ion Batteries: The Search for Anodes for Practical Applications, Advanced Energy Materials. 9 (2019) 1803324. https://doi.org/10.1002/AENM.201803324.

[129] G. hong HAN, S. zhen YANG, Y. fang HUANG, J. YANG, W. cui CHAI, R. ZHANG, D. liang CHEN, Hydrothermal synthesis and electrochemical sensing properties of copper vanadate nanocrystals with controlled morphologies, Transactions of Nonferrous Metals Society of China. 27 (2017) 1105–1116. https://doi.org/10.1016/S1003-6326(17)60129-8.

[130] S.P. Keerthana, R. Yuvakkumar, P.S. Kumar, G. Ravi, D. Velauthapillai, Surfactant induced copper vanadate (β-Cu2V2O7, Cu3V2O8) for different textile dyes degradation, Environmental Research. 211 (2022) 112964. https://doi.org/10.1016/J.ENVRES.2022.112964.

[131] A. Jezierski, Magnetic properties and stability of Cu3V2O8 compound in the different phases, Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 417 (2016) 56–61. https://doi.org/10.1016/J.JMMM.2016.05.054.

[132] L.Z. Pei, Y.K. Xie, Y.Q. Pei, Y.X. Jiang, H.Y. Yu, Z.Y. Cai, Hydrothermal synthesis of Mn vanadate nanosheets and visible-light photocatalytic performance for the degradation of methyl blue, Materials Research Bulletin. 48 (2013) 2557–2565. https://doi.org/10.1016/J.MATERRESBULL.2013.03.011.

[133] S. Wang, Y. Ru, Y. Sun, H. Pang, Fan-like MnV2O6 superstructure for rechargeable aqueous zinc ion batteries, Chinese Chemical Letters. 34 (2023) 108143. https://doi.org/10.1016/J.CCLET.2023.108143.

[134] B.N.V. Krishna, S.K. Hussain, J.S. Yu, Chelate mediated synthesis of novel Mn2V2O7 and MnV2O6 materials with hierarchical morphological structures and improved redox behavior via multi-walled carbon nanotubes for asymmetric supercapacitors, Journal of Power Sources. 506 (2021) 230193. https://doi.org/10.1016/J.JPOWSOUR.2021.230193.

[135] M. Tan, J. Luo, A. Yang, Z. Xie, First-principles study on the electronic structure and lithium intercalation performance of MnV2O6, Materials Today Communications. 38 (2024) 107923. https://doi.org/10.1016/J.MTCOMM.2023.107923.

[136] D. Moussaid, K. Khallouk, F. Tagnaouti Moumnani, Y. Fahoul, K. Tanji, A. Barakat, A. Kherbeche, R. Beniazza, High photocatalytic activity and stability of MnV2O6 and Mn2V2O7 synthesized by simple low temperature method for bromophenol blue degradation, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 444 (2023) 114922. https://doi.org/10.1016/J.JPHOTOCHEM.2023.114922.

[137] J. Sannigrahi, S. Giri, S. Majumdar, Magnetic and dielectric properties of Mn2V2O7, Solid State Communications. 228 (2016) 10–15. https://doi.org/10.1016/J.SSC.2015.11.020.

[138] C. Zheng, B. Jian, J. Zhong, S. Huang, Single-crystalline Mn2V2O7 anodes with high rate and ultra-stable capability for sodium-ion batteries, Journal of Alloys and Compounds. 934 (2023) 168018. https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2022.168018.

[139] H. Zhang, X. Gao, F. Yao, H. Yue, Superior capacitive performance of spherical MnV2O6·2H2O-graphene nanosheet hybrid as electrode material for asymmetric supercapacitor, Carbon. 200 (2022) 178–186. https://doi.org/10.1016/J.CARBON.2022.08.034.

[140] S.E. Arasi, R. Ranjithkumar, P. Devendran, M. Krishnakumar, A. Arivarasan, Investigation on electrochemical behaviour of manganese vanadate nanopebbles as potential electrode material for supercapacitors, (2020). https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157628.

[141] X. Wang, Z. Liu, A. Ambrosini, A. Maignan, C.L. Stern, K.R. Poeppelmeier, V.P. Dravid, Crystal growth, structure, and properties of manganese orthovanadate Mn 3 (VO 4) 2, Solid State Sciences. 2 (2000). www.elsevier.com/locate/ss (accessed January 1, 2024).

[142] C. Zheng, B. Jian, J. Zhong, S. Huang, Single-crystalline Mn 2 V 2 O 7 anodes with high rate and ultra-stable capability for sodium-ion batteries, (2022). https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.168018.

[143] W.H. Low, S.S. Lim, C.W. Siong, C.H. Chia, P.S. Khiew, One dimensional MnV2O6 nanobelts on graphene as outstanding electrode material for high energy density symmetric supercapacitor, Ceramics International. 47 (2021) 9560–9568. https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2020.12.090.

[144] C. Li, M. Chen, Y. Xie, H. Wang, L. Jia, Boosting photoelectrochemical water splitting of bismuth vanadate photoanode via novel co-catalysts of amorphous manganese oxide with variable valence states, Journal of Colloid and Interface Science. 636 (2023) 103–112. https://doi.org/10.1016/J.JCIS.2023.01.005.

[145] B. Schwarz, J. Forster, M.K. Goetz, D. Yücel, C. Berger, T. Jacob, C. Streb, Visible-Light-Driven Water Oxidation by a Molecular Manganese Vanadium Oxide Cluster, Angewandte Chemie International Edition. 55 (2016) 6329–6333. https://doi.org/10.1002/ANIE.201601799.

[146] L. Luo, P.A. Maggard, Effect of ligand coordination on the structures and visible-light photocatalytic activity of manganese vanadate hybrids, Crystal Growth and Design. 13 (2013) 5282–5288. https://doi.org/10.1021/CG401062F/SUPPL_FILE/CG401062F_SI_002.CIF.

[147] R. Dong, Y. Song, D. Yang, H.Y. Shi, Z. Qin, M. Zhang, D. Guo, X. Sun, X.X. Liu, Electrochemical in situ construction of vanadium oxide heterostructures with boosted pseudocapacitive charge storage, Journal of Materials Chemistry A. 8 (2020) 1176–1183. https://doi.org/10.1039/C9TA12097A.

[148] P.A. Shinde, N.R. Chodankar, S. Lee, E. Jung, S. Aftab, Y.K. Han, S.C. Jun, All-redox solid-state supercapacitor with cobalt manganese oxide@bimetallic hydroxides and vanadium nitride@nitrogen-doped carbon electrodes, Chemical Engineering Journal. 405 (2021) 127029. https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2020.127029.

[149] Q.A. Sial, S.S. Kalanur, H. Seo, Lamellar flower inspired hierarchical alpha manganese vanadate microflowers for high-performance flexible hybrid supercapacitors, Ceramics International. 48 (2022) 24989–24999. https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2022.05.152.

[150] S. Ezhil Arasi, R. Ranjithkumar, P. Devendran, M. Krishnakumar, A. Arivarasan, Investigation on electrochemical behaviour of manganese vanadate nanopebbles as potential electrode material for supercapacitors, Journal of Alloys and Compounds. 857 (2021) 157628. https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2020.157628.

Chapitre II : Méthodologie expérimentale

Introduction

Ce deuxième chapitre est dédié à la préparation de catalyseurs pour lesquels nous avons choisi de mettre dans la composition des oxydes de métaux de transition à base de vanadium (V). Nous rapportons les caractéristiques structurales et texturales de deux catégories de composés mixtes (V/Cu, V/Mn) respectivement préparés par co-précipitation, par combustion en solution et par voie hydrothermale. La première partie des solides obtenus par combustion en solution comprend deux combustibles organiques, l'urée et la glycine. La co-précipitation de cations en milieu alcalin sera également préparée, et enfin la méthode hydrothermale sera également détaillée dans ce chapitre. Nous allons également décrire les principales méthodes d'analyse et de caractérisation mises en œuvre dans le cadre de la présente thèse, à savoir la diffraction des rayons X, la microscopie électronique à balayage (MEB), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), l'énergie dispersive des rayons X (EDX), la spectroscopie de réflexion diffuse (DRS), l'analyse et la mesure de la surface spécifique par BET (Brunauer, Emmett et Teller), la spectrométrie photoélectronique à rayons X (XPS), l'analyse chimique (ICP-OES) , la spectroscopie UV-Visible et la demande chimique d'oxygène (DCO). Pour finir, nous présentons les polluants modèles testés pour la photodégradation.

I. Produits chimiques utilisés

La totalité des réactifs et des matériaux utilisés sont de pureté analytique, ont été obtenus commercialement auprès de Sigma-Aldrich et ont été utilisés sans purification supplémentaire. De l'eau ultra-pure avec un équipement de distillateur d'eau (GFL, 2108) a été utilisée au cours du processus expérimental.

- Nitrate de cuivre trihydraté Cu $(NO_3)_2$. $3H_2O$, Nitrate de manganèse Tetrahydraté (Mn $(NO_3)_2.4H_2O$), Méta vanadate d'ammonium (NH_4VO_3), La glycine ($C_2H_5NO_2$), L'urée (CH_4N_2O), Hydroxyde d'ammonium (NH_4OH), Éthanol absolu (C_2H_5OH), crisal violet.

II. Synthèse des oxydes mixtes de Cuivre-Vanadium

II-1. Synthèse de β-$Cu_2V_2O_7$ par combustion en solution

II-1-1. Manipe de synthèse

La synthèse du photocatalyseur β-$Cu_2V_2O_7$ a été réalisée sur la base d'une technique de combustion en solution. Des échantillons de pyrovanadate de cuivre ont été préparés en utilisant deux combustibles différents. Initialement, deux solutions de volume égal contenant du Cu $(NO_3)_2.3H_2O$ (3,44 g) et du NH_3VO_4 (1,11 g) ont été dissoutes dans 100 ml d'eau désionisée (DI). Ensuite, chacun des combustibles étudiés (0,15 g de glycine et 0,17 g d'urée) a été ajouté séparément à chaque solution préparée. Les deux mélanges préparés ont été doucement agités

pour obtenir une solution homogène. Les deux solutions ont été chauffées et évaporées à environ 100°C pour former un gel vert foncé. Les deux gels ont gonflé et sont devenus mousseux. Ils ont été rapidement placés dans le four à 500°C pendant 1 heure, ce qui a donné lieu à la formation de deux matériaux sous forme de poudres brunes. Les deux produits ont été recueillis de manière à être caractérisés.

II-1-2. Schéma de synthèse

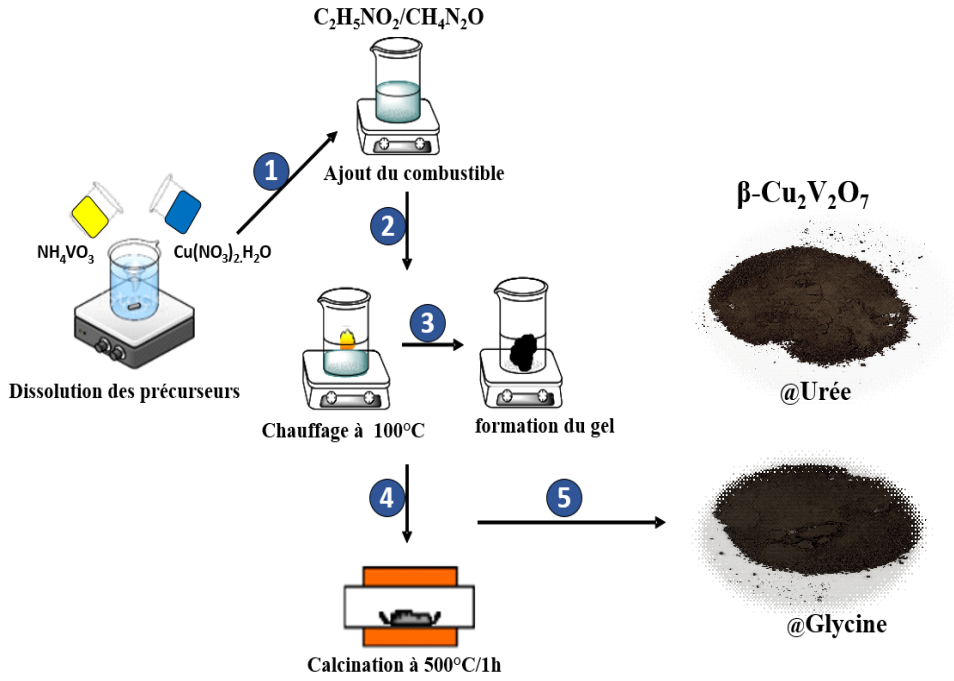

Figure 18. Schéma représentant les étapes de synthèse par la méthode combustion en solution du photocatalyseur β-$Cu_2V_2O_7$

II-2. Synthèse de $Cu_3V_2O_8$ et β-$Cu_2V_2O_7$ par Co-précipitation

II-2-1. Manipe de synthèse

L'expérience consiste à synthétiser deux phases d'oxydes mixtes de cuivre et de vanadium ($Cu_3V_2O_8$ et β-$Cu_2V_2O_7$) en utilisant la poudre de métavanadate d'ammonium (NH_4VO_3) et le nitrate de cuivre (II) trihydraté Cu $(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$) comme précurseurs. La synthèse est réalisée à l'aide d'une méthode de Co-précipitation, où les précurseurs sont dissous dans de l'eau distillée, mélangés, puis soumis à la température dans un système de chauffage à reflux. Initialement, pour $Cu_3V_2O_8$, les précurseurs Cu $(NO_3)_2$ $3H_2O$, (1,41 g), et NH_4VO_3 (0,44 g) avec un rapport molaire de Cu:V = 3:2 ont été dissous séparément dans 20 mL d'eau désionisée et agités complètement pour obtenir une solution claire à pH constant. Les deux solutions ont ensuite été mélangées goutte à goutte (0,5 ml/min) et la solution mélangée a été agitée

magnétiquement pendant 30 minutes à température ambiante. Ensuite, une solution aqueuse contenant de l'hydroxyde d'ammonium NH_4OH (0,5 M) est ajoutée goutte à goutte à la solution de mélange ci-dessus pour maintenir le pH à ~10. En outre, l'agglomération des particules est réalisée après avoir chauffé la solution à 80°C en mode agitation pendant 3h. La précipitation obtenue a été centrifugée plusieurs fois avec de l'eau distillée et de l'éthanol à 6000 rpm. Ensuite, après séchage pendant une nuit dans un four à 60°C, les solides recueillis ont été calcinés à l'air à 600°C pendant 4h. Enfin, le produit $Cu_3V_2O_8$ obtenu a été utilisé pour la caractérisation et la section expérimentale.

Les mêmes étapes ont été suivies pour synthétiser la phase β-$Cu_2V_2O_7$ avec un rapport molaire Cu:V = 2:2.

II-2-2. Schéma de synthèse

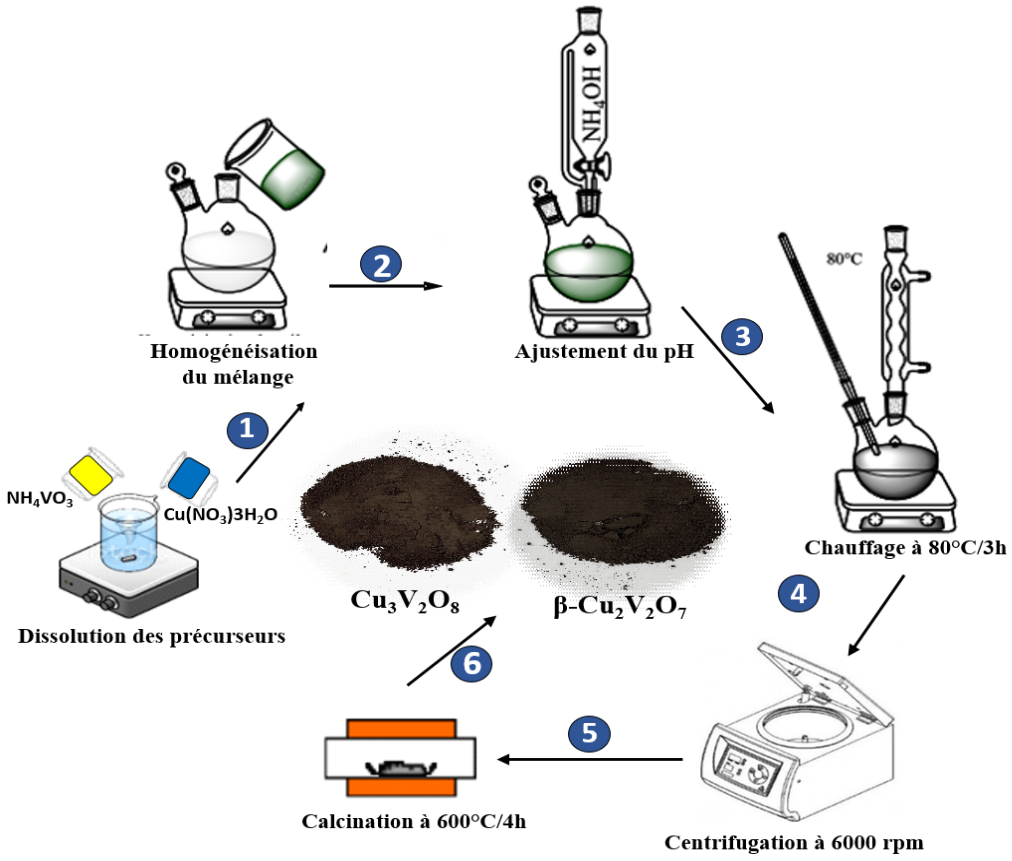

Figure 19. Schéma représentant les étapes de synthèse par la méthode co-précipitation du photocatalyseur β-$Cu_2V_2O_7$ et $Cu_3V_2O_8$

III. Synthèse des oxydes mixtes de Manganèse-Vanadium

III-1. Synthèse de MnV_2O_6 et $Mn_2V_2O_7$ par la méthode hydrothermale

III-1-1. Manipe de synthèse

Dans le cadre de cette expérience, deux phases des oxydes mixtes de Manganèse-Vanadium MnV_2O_6 et de $Mn_2V_2O_7$ en utilisant la poudre de métavanadate d'ammonium (NH_4VO_3) et le nitrate de manganèse tétrahydraté (Mn $(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$) comme précurseurs. La synthèse est réalisée à l'aide d'une méthode hydrothermale, où les précurseurs sont dissous dans de l'eau distillée, mélangés, puis soumis à une température et une pression élevées dans un autoclave revêtu de téflon.

Pour synthétiser la phase MnV_2O_6, 4 mmol de NH_4VO_3 sont dissous dans 16 ml d'eau distillée et agitée à 80 °C. Ensuite, 2 mmol de Mn $(NO_3)2 \cdot 4H_2O$ sont dissous dans une autre 16 ml d'eau distillée et ajoutés progressivement à la solution de NH_4VO_3. Le mélange résultant est ajusté à un pH de 8-9 à l'aide de NaOH et transféré dans un autoclave revêtu de téflon, où il est stocké à 180 ◦C pendant 18 heures avant d'être refroidi à température ambiante. La phase MnV_2O_6 résultante est ensuite centrifugée, lavée avec de l'eau distillée et de l'éthanol, et séchée à 60 ◦C.

Pour synthétiser la phase $Mn_2V_2O_7$, 4 mmol de $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ sont dissous dans 16 ml d'eau distillée et ajusté à un pH de 8-9 à l'aide de NaOH. Ensuite, 4 mmol de NH_4VO_3 sont ajoutés à la solution, et le mélange résultant est transféré dans un autoclave revêtu de téflon et stocké à 180 ◦C pendant 18 h avant d'être refroidi à température ambiante. La phase $Mn_2V_2O_7$ qui en résulte est ensuite centrifugée, lavée avec de l'eau distillée et de l'éthanol, et séchée à 60 °C.

Les matériaux synthétisés sont ensuite caractérisés à l'aide de différentes techniques pour étudier leurs propriétés structurelles, morphologiques et optiques.

III-1-2. Schéma de synthèse

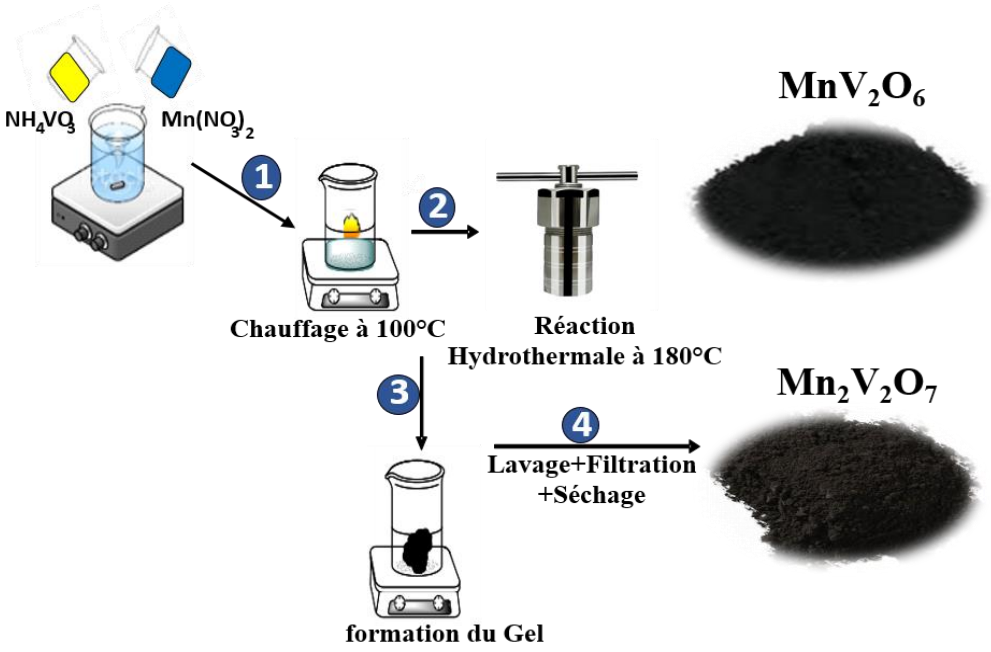

Figure 20. Schéma représentant les étapes de synthèse par la voie hydrothermale des deux phases MnV_2O_6 et $Mn_2V_2O_7$

IV. Méthodes de caractérisation

IV-1. Diffraction par les rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est l'une des principales techniques non destructives utilisées pour caractériser les matériaux à l'état solide. Cette technique permet de mettre en évidence la structure cristalline ou amorphe d'un solide ou d'une poudre et de déterminer les différentes phases caractérisant ce solide ou cette poudre. Le principe de la diffraction des rayons X consiste à diffracter les rayons X sur un échantillon solide plat ou une poudre. Cette technique repose sur les interactions entre la structure cristalline d'un échantillon avec un rayonnement à ondes courtes. La diffraction se produit selon la loi de Bragg lorsque les atomes du solide sont organisés en plans cristallins [1]:

$$2d_{hkl}\sin\Theta = n\lambda \quad \text{(II.1)}$$

Où d est l'espacement du réseau cristallin et l'angle d'incidence. L'émission Cu Kα (λ= 1,5418 Å) d'une cible de cuivre est la source de rayons X la plus courante pour les mesures de diffraction. En outre, le modèle de poudre DRX est également utilisé dans le but de déterminer la taille moyenne des cristallites des nanoparticules. L'équation de Scherrer peut être utilisée pour estimer la taille des cristallites (D, nm) à partir du Diffractogramme obtenu.

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad \text{(II.2)}$$

Où D est la taille moyenne des nanocristallites (nm), λ est la longueur d'onde des rayons X (1.542 Å), β est l'intensité pleine largeur à mi-hauteur (FWHM) (en radians) et θ est l'angle de Bragg du pic d'intérêt.

- **Formule de Williamson-Hall :**

  La méthode de Williamson-Hall est une technique utilisée en cristallographie pour déterminer les tailles des cristallites et les contraintes dans un matériau. Elle combine l'élargissement des pics de diffraction de rayons X dû à la taille des cristallites et aux déformations réticulaires. La formule générale de Williamson-Hall est donnée par :

$$\beta \cos(\theta) = \frac{K\lambda}{D} + 4\epsilon \sin(\theta)$$

Où :

- β est l'élargissement total du pic à mi-hauteur (FWHM) en radians,

- θ est l'angle de diffraction,
- k est une constante de forme (généralement prise comme 0,9),
- λ est la longueur d'onde du rayonnement X utilisé,
- D est la taille des cristallites,
- ϵ est la contrainte réticulaire.

IV-2. Microscopie électronique à balayage couplée à une sonde EDX (MEB-EDX)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique de microscopie basée sur l'utilisation de faisceaux d'électrons pour produire des images de surfaces en trois dimensions à haute résolution. Cette technique offre une résolution beaucoup plus élevée, ce qui permet d'observer des détails beaucoup plus fins que ceux que l'on trouve dans les autres techniques de microscopie. Le balayage consiste à balayer la surface de l'échantillon par des lignes successives et à transmettre le signal recueilli par l'intermédiaire d'un détecteur à un écran cathodique, dont le balayage est exactement synchronisé avec celui du faisceau incident [2]. Ce MEB dispose d'un détecteur de microanalyse EDX complet permettant d'analyser la composition locale d'un échantillon. Cette méthode consiste à choisir la zone d'analyse dans l'image du MEB. La limite de détection varie de 1000 à 5000 ppm (0,1 à 0,5%), selon l'élément. Les pilons en cuivre sont recouverts d'échantillons solides, puis une fine couche d'or est déposée sous vide.

Dans cette étude, la microscopie électronique à balayage (MEB) et la spectroscopie à dispersion d'énergie (EDX) ont été effectuées au microscope Jeol-IT500 HR pour évaluer la morphologie du matériau et identifier la composition élémentaire des matériaux.

IV-3. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est une méthode d'analyse performante destinée à étudier les interactions entre les molécules et le rayonnement infrarouge. Elle permet d'obtenir des données sur la composition chimique des échantillons en mesurant les vibrations moléculaires spécifiques aux longueurs d'onde infrarouges [153]. Le principe de la spectroscopie FTIR est fondé sur l'absorption de la lumière par la majorité des molécules dans la région infrarouge du spectre électromagnétique, et la conversion de cette absorption en vibration moléculaire. Cette absorption est liée de manière spécifique aux liaisons présentes dans la molécule. Cette absorption du rayonnement infrarouge par l'échantillon est mesurée par un spectromètre en fonction de la longueur d'onde (sous la forme de nombres d'ondes, typiquement de 4000 à 400 cm^{-1}). Ce spectre donne une "empreinte chimique" caractéristique qui peut être utilisée pour visualiser et identifier des échantillons organiques et inorganiques.

Les spectres infrarouges à transformée de Fourier (FTIR) ont été enregistrés sur un spectrophotomètre Bruker utilisant la réflectance totale atténuée (ATR) dans la gamme 400-4000 cm^{-1} avec 16 balayages et une résolution de 4 cm^{-1}.

IV-4. Méthode d'analyse d'adsorption de gaz décrite par Brunauer, Emmett et Teller (BET)

La méthode d'analyse de l'adsorption des gaz décrite par Brunauer, Emmett et Teller (BET) est une technique utilisée pour déterminer la surface spécifique d'un matériau. La méthode BET est basée sur l'adsorption de gaz à la surface d'un matériau poreux. Elle exploite le fait que la quantité de gaz adsorbée à une température donnée est fonction de la pression partielle du gaz dans l'environnement. Pour réaliser l'expérience BET, il convient tout d'abord de mesurer une isotherme d'adsorption, qui représente la quantité de gaz adsorbée en fonction de la pression à une température constante. Pour obtenir cette isotherme, un matériau est généralement exposé à un gaz adsorbant (souvent de l'azote) à différentes pressions. Les trois scientifiques ont développé un modèle mathématique basé sur l'isotherme d'adsorption, qui tient compte de l'adsorption multicouche. Ce modèle BET considère que l'adsorption se produit en couches successives à la surface du matériau. Il permet de calculer la surface spécifique du matériau à partir de l'isotherme d'adsorption expérimentale. La formule BET est souvent exprimée sous la forme d'une équation mathématique, impliquant des constantes déterminées expérimentalement.

Cette analyse a été effectuée à l'aide à d'un instrument Micromeritics ASAP 2010.

IV-5. Spectrométrie de photoélectrons X (XPS)

La spectroscopie de photoélectrons X est une technique analytique utilisée pour étudier la composition chimique de surfaces solides. Cette méthode permet d'analyser la distribution des électrons émis par un matériau lorsqu'il est irradié par des rayons X monochromatiques. L'échantillon est ionisé par effet photoélectronique lorsqu'il est exposé aux rayons X monochromatiques. Puisque le faisceau est monochromatique, chaque photon X incident a la même énergie [154]. Lors de l'interaction entre un faisceau et un atome, une partie de l'énergie appelée énergie de liaison est utilisée pour rompre la liaison, tandis que le reste de l'énergie est transférée à l'électron sous forme d'énergie cinétique. Ainsi, il y a des points culminants sur le spectre en énergie cinétique, et la relation d'Einstein permet de calculer l'énergie de liaison EL correspondant à chaque point culminant [5].

$$\mathbf{E_L = h\nu - E_C} \quad \text{(II.3)}$$

E_L : Énergie de liaison [J]

E_C : Énergie cinétique électronique [J]

h : Constante de Planck [J s] (~6,626 0 755×10^{-34})

ν : Fréquence de radiation [s^{-1}]

Les expériences de spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS) ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre ESCALAB 250 Thermo Electron doté d'une source de rayons X monochromatique Al K (hv = 1486 6 eV).

IV-6. Spectrométrie de réflectance diffuse UV-Visible (DRS)

La spectroscopie de réflectance diffuse (DRS) est une technique spectroscopique qui mesure la quantité de lumière diffusée par un échantillon sur une plage de longueurs d'onde. Elle permet de mesurer le spectre de réflectance caractéristique de la lumière UV et visible (spectroscopie UV-Vis) lorsqu'elle traverse un milieu. Les processus sont l'absorption et la diffusion, chacun variant en fonction de la longueur d'onde pour produire le spectre de réflectance qui est enregistré. Ce spectre renferme des données sur les propriétés optiques et la structure du milieu analysé [6].

Ces types de rayonnement ont des longueurs d'onde entre 200 et 800 nm. La longueur d'onde λ peut être convertie en énergie d'excitation en utilisant la constante de Planck h et la vitesse de la lumière c selon l'équation suivante :

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad \text{(II.4)}$$

La spectroscopie par réflectance diffuse offre l'avantage de fournir des données sur la composition de l'échantillon sans préparation complexe de celui-ci. Elle peut également être utilisée pour les échantillons en vrac ou les surfaces non homogènes [7].

La spectroscopie de réflectance diffuse V-Vis (DRS) a été réalisée dans la gamme de 200 à 800 nm à l'aide de l'instrument PerkinElmer Lambda 950 et le TiO_2 comme matériau de référence.

IV-7. Spectrophotométrie d'absorption UV-Visible

La spectroscopie UV-Visible est une technique d'analyse spectrale qui permet de mesurer l'absorption de la lumière ultraviolette (UV) et visible par une substance chimique [8]. Cette méthode est généralement utilisée pour déterminer la concentration d'une espèce chimique dans une solution, en particulier lorsque cette espèce absorbe la lumière dans les domaines de l'UV et du visible.

Le spectrophotomètre UV-Visible est un appareil permettant de mesurer l'absorbance d'une solution à différentes longueurs d'onde. A cet effet, il fait traverser un faisceau de lumière d'une longueur d'onde donnée à travers une cuve contenant la solution étudiée. La solution est plus ou moins absorbée par les molécules qu'elle contient et la valeur de l'absorbance est définie en fonction de la longueur d'onde [9]. Cette méthode est basée sur la loi de Beer-Lambert, qui peut être décrite comme suit :

Lorsqu'un faisceau de lumière monochromatique est incident sur une solution qui contient une substance capable d'absorber la lumière monochromatique, alors la vitesse à laquelle l'intensité du faisceau diminue le long de l'épaisseur de la solution est proportionnelle à la concentration de la substance absorbante dans la solution et est également directement proportionnelle à l'intensité du rayonnement monochromatique incident [4].

$$A = \varepsilon C l$$

A : absorbance

ε : coefficient d'extinction spécifique du soluté en mol^{-1} .$L.cm^{-1}$

C : concentration de la solution en mol. L^{-1}

l : Épaisseur de la cellule optique en cm

Le spectrophotomètre utilisé est : J.P. SELECTA, S.A. VR-2000

IV-8. Spectrométrie d'émission optique-plasma à couplage inductif ICP-OES

La spectrométrie d'émission optique à plasma inductif (ICP-OES) est une technique analytique utilisée pour déterminer la composition élémentaire des échantillons. Elle est particulièrement adaptée à l'analyse d'éléments présents à l'état de traces ou d'ultra-traces dans différents types de matrices. La première étape de la technique ICP-OES implique la génération

d'un plasma à couplage inductif. Un gaz inerte, généralement de l'argon, est ionisé à haute fréquence pour former un plasma. Ce plasma atteint des températures élevées (plusieurs milliers de degrés Celsius) et produit un environnement riche en espèces atomiques et ioniques [10].
Un nébuliseur permet d'introduire l'échantillon dans le plasma sous forme d'aérosol. Ce plasma excite les atomes de l'échantillon et leur fait émettre une lumière caractéristique. La lumière est émise lorsque les électrons retournent à des niveaux d'énergie inférieurs après avoir été excités par le plasma. Un spectromètre optique dispersif sépare la lumière émise en différentes longueurs d'onde. Ensuite, un détecteur mesure l'intensité de la lumière à chaque longueur d'onde, produisant ainsi un spectre d'émission [11].

Pour déterminer la concentration des éléments présents dans l'échantillon, il convient de comparer l'intensité des pics d'émission avec des étalons de référence dont la concentration est connue.

L'analyse chimique a été étudiée en utilisant la spectrométrie d'émission optique à plasma inductif d'émission optique ICP-OES (Thermo JarrellAsh IRIS) pour la détermination de la concentration de chaque élément dans l'échantillon.

IV-9. Demande chimique en oxygène (DCO)

La demande chimique en oxygène (DCO) permet de mesurer la quantité totale d'oxygène nécessaire à l'oxydation chimique de la matière organique présente dans un échantillon d'eau. Il s'agit d'un indicateur fréquemment utilisé pour évaluer la pollution organique de l'eau, notamment dans le cadre du contrôle de la qualité de l'eau [12].

L'analyse de la DCO a pour objectif d'étudier l'influence à court terme sur la teneur en oxygène des eaux réceptrices des effluents d'eaux usées. Elle constitue une méthode indirecte de mesure des polluants (matière organique) dans un échantillon d'eau. Ce paramètre est essentiel dans l'analyse de la qualité de l'eau et contribue à réduire de nombreux risques pour l'homme et l'environnement. Elle donne une indication de la charge polluante en oxygène que l'eau pourrait imposer à l'environnement lorsqu'elle est rejetée [13].

La DCO est généralement déterminée par un processus d'oxydation chimique du composé organique en présence d'un agent oxydant puissant, comme le dichromate de potassium ($K_2Cr_2O_7$) en milieu acide. La consommation d'oxygène est ensuite mesurée. Une fois l'oxydation terminée, la concentration de matières organiques dans l'échantillon est calculée en mesurant la quantité d'oxydant restant dans la solution. Cela se fait généralement par titrage, où une solution indicatrice est utilisée pour détecter le point d'équivalence du titrage, indiquant ainsi la fin de la réaction d'oxydation.

La DCO est exprimée en milligrammes d'oxygène consommés par litre de solution (mg/L). Cette unité indique la masse d'oxygène nécessaire pour oxyder la matière organique dans un litre d'échantillon. Une DCO plus élevée indique une plus grande quantité de matière organique oxydable dans l'échantillon, ce qui peut être lié à une pollution plus importante [14].

IV-10. Dosage des polyphénols totaux par la méthode « Folin-Ciocalteu »

La méthode Folin-Ciocalteu est une méthode colorimétrique utilisée pour la détermination de la concentration des composés phénoliques dans des échantillons divers, y compris les aliments, les margines etc. Le principe de cette méthode repose sur la réaction des composés phénoliques avec le réactif de Folin-Ciocalteu, un mélange de tungstate de sodium et de molybdate de sodium. Cette réaction produit un complexe bleu mesurable par spectrophotométrie à une longueur d'onde spécifique, généralement autour de 765 nm. La concentration des composés phénoliques est déterminée en comparant l'absorbance de l'échantillon à une courbe d'étalonnage réalisée avec des solutions standards d'acide gallique.

La méthode Folin-Ciocalteu est considérée comme un outil précieux pour la quantification des composés phénoliques en raison de sa simplicité, de sa rapidité et de sa sensibilité.

V. Tests photocatalytiques

Les tests photocatalytiques des catalyseurs sont effectués dans un photoréacteur, Il s'agit d'un dispositif dans lequel les réactions photocatalytiques ont lieu. Ce réacteur est conçu pour exposer le photocatalyseur et le polluant modèle à la lumière (UV ou visible), généralement sous forme de photons. Ces photons interagissent avec le photocatalyseur pour initier des réactions chimiques qui conduisent à la dégradation du polluant. Tout au long du test, la concentration de la solution est mesurée à l'aide de la spectroscopie UV-vis afin de suivre la diminution de la concentration du polluant au fil du temps. La figure 21 présente un schéma du photoréacteur d'essai photocatalytique.

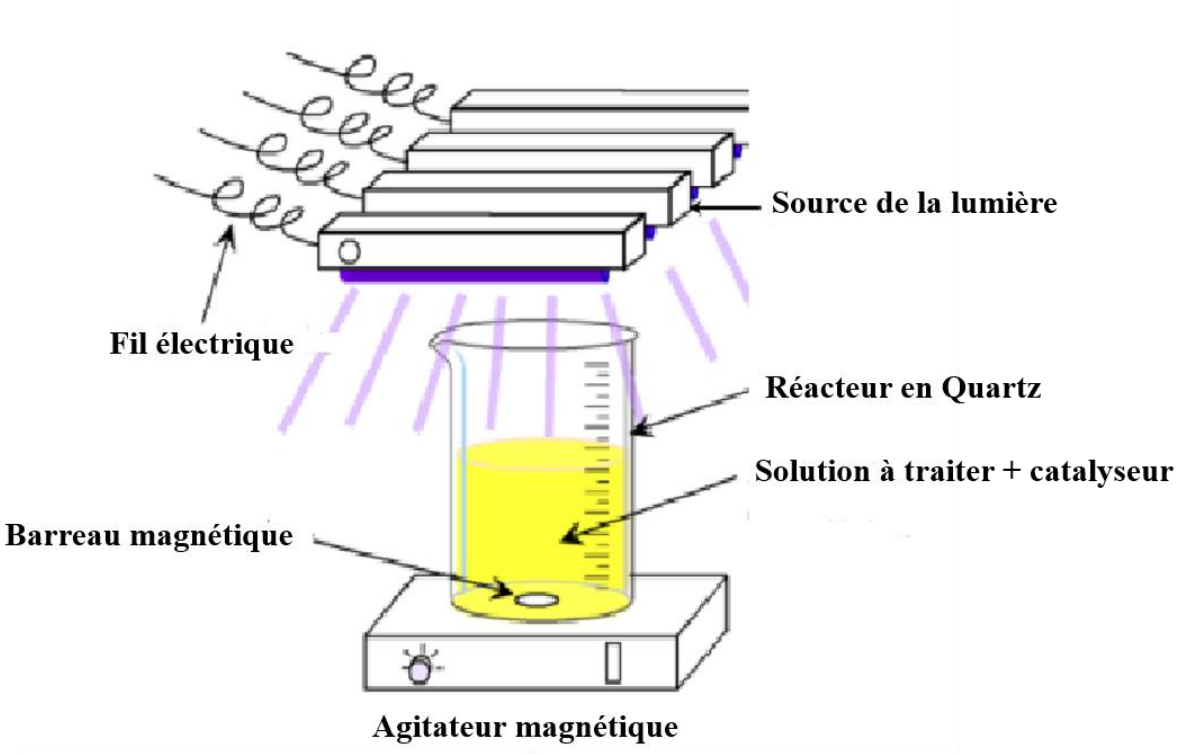

Figure 21. Photoréacteur utilisé pour les tests photocatalytiques

Références bibliographiques

[1] N.E. Omori, A. Vamvakeros, A.M. Beale, S.D.M. Jacques, A.D. Bobitan, Recent developments in X-ray diffraction/scattering computed tomography for materials science, (n.d.). https://doi.org/10.1098/rsta.2022.0350.

[2] A. Dey, P.K. Rao, D. Rawtani, Scanners and Microscopes, Modern Forensic Tools and Devices: Trends in Criminal Investigation. (2023) 335–360. https://doi.org/10.1002/9781119763406.CH14.

[3] S.S. Panicker, S.P. Rajeev, Spectroscopy for material characterization-review, AIP Conference Proceedings. 2752 (2023). https://doi.org/10.1063/5.0136076/2893505.

[4] M. Abdolkarimi-Mahabadi, A. Bayat, A. Mohammadi, Use of UV-Vis Spectrophotometry for Characterization of Carbon Nanostructures: a Review, Theoretical and Experimental Chemistry. 57 (2021) 191–198. https://doi.org/10.1007/S11237-021-09687-1/METRICS.

[5] L. Edwards, P. Mack, D.J. Morgan, Recent advances in dual mode charge compensation for XPS analysis, Surface and Interface Analysis. 51 (2019) 925–933. https://doi.org/10.1002/SIA.6680.

[6] C. Wang, Q. Chen, M. Hussain, S. Wu, J. Chen, Z. Tang, Application of Principal Component Analysis to Classify Textile Fibers Based on UV-Vis Diffuse Reflectance Spectroscopy, Journal of Applied Spectroscopy. 84 (2017) 391–395. https://doi.org/10.1007/S10812-017-0481-8/METRICS.

[7] P. Morozzi, B. Ballarin, S. Arcozzi, E. Brattich, F. Lucarelli, S. Nava, P.J. Gómez-Cascales, J.A.G. Orza, L. Tositti, Ultraviolet–Visible Diffuse Reflectance Spectroscopy (UV–Vis DRS), a rapid and non-destructive analytical tool for the identification of Saharan dust events in particulate matter filters, Atmospheric Environment. 252 (2021) 118297. https://doi.org/10.1016/J.ATMOSENV.2021.118297.

[8] M. L.C. Passos, M.L. M.F.S. Saraiva, Detection in UV-visible spectrophotometry: Detectors, detection systems, and detection strategies, Measurement. 135 (2019) 896–904. https://doi.org/10.1016/J.MEASUREMENT.2018.12.045.

[9] G. Shinde, R.K. Godage, R.S. Jadhav, B. Manoj, B. Aniket, A Review on Advances in UV Spectroscopy, Research Journal of Science and Technology. 12 (2020) 47. https://doi.org/10.5958/2349-2988.2020.00005.4.

[10] S.R. Khan, B. Sharma, P.A. Chawla, R. Bhatia, Inductively Coupled Plasma Optical

Emission Spectrometry (ICP-OES): a Powerful Analytical Technique for Elemental Analysis, Food Analytical Methods. 15 (2022) 666–688. https://doi.org/10.1007/S12161-021-02148-4/METRICS.

[11] C. Douvris, T. Vaughan, D. Bussan, G. Bartzas, R. Thomas, How ICP-OES changed the face of trace element analysis: Review of the global application landscape, Science of The Total Environment. 905 (2023) 167242. https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2023.167242.

[12] J.A. Aguilar-Torrejón, P. Balderas-Hernández, G. Roa-Morales, C.E. Barrera-Díaz, I. Rodríguez-Torres, T. Torres-Blancas, Relationship, importance, and development of analytical techniques: COD, BOD, and, TOC in water—An overview through time, SN Applied Sciences. 5 (2023) 1–13. https://doi.org/10.1007/S42452-023-05318-7/TABLES/4.

[13] T. Zubaidah, S. Hamzani, Comparative Analysis of Water Quality Parameters in Major Rivers of Southeast Asian Cities: A Literature Review", River Studies. 1 (2023) 1–10. https://doi.org/10.61848/rst.v1i1.1.

[14] C. Morales-Figueroa, L.A. Castillo-Suárez, I. Linares-Hernández, V. Martínez-Miranda, E.A. Teutli-Sequeira, Treatment processes and analysis of rainwater quality for human use and consumption regulations, treatment systems and quality of rainwater, International Journal of Environmental Science and Technology 2023 20:8. 20 (2023) 9369–9392. https://doi.org/10.1007/S13762-023-04802-2.

Chapitre III : Synthèse par combustion en solution des nanoparticules de β-$Cu_2V_2O_7$: dégradation photocatalytique du cristal violet sous illumination UV et lumière visible

Introduction

Récemment, les problèmes environnementaux liés à la pollution de l'eau ont attiré plus d'attention de la part des chercheurs. L'une des principales sources de pollution provient des eaux usées contenant des colorants rejetées par les industries du textile, de l'alimentation et du cuir. La présence de composés organiques colorés dans les effluents contenant des colorants réduit généralement la transmission de la lumière du soleil, ce qui affecte la photosynthèse et nuit aux écosystèmes aquatiques [1]. Le déversement de ces colorants dans l'écosystème sans traitement préalable crée de graves problèmes de pollution de l'environnement [2].

Diverses méthodes physico-chimiques conventionnelles ont été proposées par les communautés scientifiques, notamment l'adsorption [3], précipitation [4], coagulation-floculation [5], oxydation chimique et électrochimique [6], osmose inverse [7] etc. Cependant, toutes ces techniques de traitement mentionnées ci-dessus n'ont jamais fourni une solution complète pour le traitement des eaux usées parce qu'elles présentent de nombreuses limitations, par exemple, elles sont très coûteuses et elles présentent comme inconvénient majeur le fait de transférer facilement les polluants d'une phase à l'autre plutôt que de les détruire, ce qui conduit à une pollution secondaire. Il est donc nécessaire de développer des méthodes de traitement plus efficaces pour éliminer les colorants des eaux usées.

La photocatalyse a fait l'objet d'une grande attention en tant que moyen prometteur de résoudre les problèmes de pollution [8]. Ce procédé possède de nombreux avantages, en particulier son efficacité, sa faisabilité et sa rentabilité par rapport à d'autres méthodes traditionnelles. En outre, il s'agit d'un processus propre qui utilise des énergies renouvelables et soutient l'approche du développement durable [9, 10].

De nombreux semi-conducteurs sont utilisés en photocatalyse, tels que le CdS [11], SnO_2 [12, 13], $BiVO_4$ [14–16]. Cependant, le ZnO et le TiO_2 restent les plus courants. [17–19]. Ils ont été largement utilisés, se sont avérés être des candidats photocatalytiques adéquats et sont classés parmi les meilleurs photocatalyseurs, en raison de leur photostabilité dans l'air et dans l'eau, et ne libèrent par ailleurs pas d'éléments toxiques. Vu que le titane est un élément relativement abondant, son coût est relativement peu élevé, notamment pour certaines applications. Ils ont une large bande interdite (Eg) (3,37 eV) [20] and (3.20 eV) respectivement [21, 22].

Le vanadate est un matériau fonctionnel important qui possède un large éventail d'applications et fait partie de ces nouveaux photocatalyseurs. Il a suscité un intérêt considérable

pour ses propriétés photocatalytiques et de nombreuses études ont été réalisées sur leurs préparations et leurs activités photocatalytiques [23–25].

Les vanadates de métaux de transition, tels que le vanadate de cuivre [26–28], vanadate de zinc [29], vanadate de cobalt [30] et vanadate de fer [31] constituent une classe considérable de matériaux qui ont fait l'objet d'une recherche intensive ces dernières années en raison de leurs applications dans les dispositifs optiques. [26], catalyse [29, 32, 33], matériaux paramagnétiques [34–36], batteries au lithium [37–40] et photocatalyse [23, 25].

Le vanadate de cuivre est un matériau typique du vanadate, il a été utilisé comme additif antibactérien, batteries aux ions-lithium, matériaux d'échange d'ions, supercondensateurs électrochimiques et photocatalyseurs. En fonction du rapport molaire 1:1, 2:1 et 3:1 du CuO et du V_2O_5, les composés de vanadate à base de cuivre (II) présentent différentes structures cristallines telles que CuV_2O_6, $Cu_2V_2O_7$, and $Cu_3V_2O_8$, respectivement.

En raison de ces multiples avantages, nous pensons que la synthèse par combustion en solution améliorera considérablement les propriétés photocatalytiques de notre matériau photocatalytique β-$Cu_2V_2O_7$. Cette méthode a été adoptée pour préparer le β-$Cu_2V_2O_7$ en utilisant deux différentes sources de combustible, à savoir l'urée et la glycine. Les performances photocatalytiques des matériaux préparés ont été évaluées par la dégradation photocatalytique d'une solution aqueuse de cristal violet. L'utilisation potentielle du β-$Cu_2V_2O_7$ en tant que matériau photocatalytique, ainsi que le mécanisme d'amélioration de l'activité photocatalytique sous la lumière UV ont également été couverts dans cette étude par l'utilisation d'une série d'analyses, à savoir : DRX, MEB-EDX, FTIR, BET et DRS.

I- Matériels et méthodes

I-1. Synthèse du photocatalyseur β-$Cu_2V_2O_7$

La synthèse du β-$Cu_2V_2O_7$ par la méthode de combustion en solution a été décrite précédemment dans le chapitre 2, section II.

I-2. Procédés photocatalytiques pour la dégradation du Crystal violet

Le colorant crystal violet (Sigma-Aldrich) a été utilisé pour les tests photocatalytiques. La performance photocatalytique de β-$Cu_2V_2O_7$ préparé pour la dégradation du colorant Crystal violet a été examinée dans un réacteur en quartz (250 ml) équipé de quatre lampes à ultraviolets (UV) (tube fluorescent T8 de 17 W 24 pouces) pour les tests d'illumination UV. Une suspension contenant 200 ml de 10 ppm de Crystal violet et 1 g/L de catalyseur β-$Cu_2V_2O_7$ est continuellement agitée à 750 rpm et bullée à l'air à température ambiante et sous illumination UV. Pendant la réaction photocatalytique, des échantillons de 5 ml ont été prélevés dans la

solution, séparés par centrifugation à 5000 rpm pendant 5 min et analysés par spectroscopie UV-Vis en utilisant le spectrophotomètre J.P. SELECTA, S.A. VR-2000 à la longueur d'onde d'absorbance maximale de 586 nm pour le Crystal violet [41, 42] afin d'obtenir la concentration résultante.

Des tests d'adsorption du Crystal violet sur β-$Cu_2V_2O_7$ dans l'obscurité, ainsi que la photolyse du Crystal violet sous illumination UV, ont également été évalués dans les mêmes conditions. Le dispositif expérimental utilisé pour les tests photocatalytiques a été décrit dans [21].

I-3. Techniques de caractérisation

Les diagrammes de diffraction des rayons X (XRD) ont été enregistrés par le diffractomètre (PanalyticalX'Pert Pro) pour caractériser et identifier la structure cristalline et la phase synthétisée. L'instrument possède un détecteur fonctionnant à 40 KV et 30 Ma et utilise le rayonnement Cu-Kα (λ = 1,540598 Å). La taille moyenne des cristallites (D) des échantillons préparés a été calculée à l'aide de l'équation de Scherrer suivante :

$$D = K\lambda / (FWHM \times \cos\theta) \qquad [43]$$

Où K = 0,9 est le facteur de forme, λ est la longueur d'onde du rayonnement X, θ est l'angle de diffraction, et FWHM est la largeur à mi-hauteur de tous les pics caractéristiques de la structure β-$Cu_2V_2O_7$.

Le spectre infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) de β-$Cu_2V_2O_7$ à l'état solide a été enregistré en utilisant la réflectance totale atténuée (ATR-FTIR) sur le spectrophotomètre Bruker modèle Vertex 70 avec une gamme de 400-4000 cm^{-1}, 16 balayages et une résolution de 4 cm^{-1}.

La morphologie des échantillons et l'identification de la composition élémentaire des matériaux ont été déterminées à l'aide de la microscopie électronique à balayage (MEB) et de l'analyse des rayons X à dispersion d'énergie (EDX).

Les surfaces spécifiques ont été déterminées à partir des isothermes d'adsorption/désorption d'azote à 77 K en utilisant la méthode BET (Brunauer-Emmett-Teller).

Les spectres de réflectance diffuse UV-Vis (DRS) de tous les échantillons ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Vis (instrument PerkinElmer Lambda 950) en utilisant TiO_2 comme échantillon de référence dans la plage 200-800 nm. Les valeurs de la bande interdite ont été estimées à partir des diagrammes de Tauc calculés à partir des spectres d'absorption optique [44].

II- Résultats et discussions

II-1. Diagramme de diffraction des rayons X

Les produits obtenus, les matériaux $Cu_2V_2O_7$ assistés par l'urée et la glycine, ont été analysés à l'aide d'un diagramme XRD. Les résultats XRD de la Figure 22 confirment, pour les deux produits, la présence de pics caractéristiques de la structure de la phase β-$Cu_2V_2O_7$ (Ziesite) selon les données de référence PDF # 026-0569, qui a été rapportée comme ayant une structure cristalline monoclinique avec le groupe d'espace C2/c (15). Les pics autour de la position 21° 2theta correspondent à la phase d'oxyde de vanadium, ce qui montre la présence de cette phase en particulier dans le matériau β-$Cu_2V_2O_7$ assisté par la glycine.

En effet, d'après les résultats, la synthèse par combustion permet de produire des matériaux photocatalytiques à structure unique à basse température (sans nécessité de calcination), comparé à quasiment tout autre méthode qui requiert un traitement thermique supplémentaire, qui peut être considéré comme un atout en termes de coût-efficacité pour ce processus de synthèse.

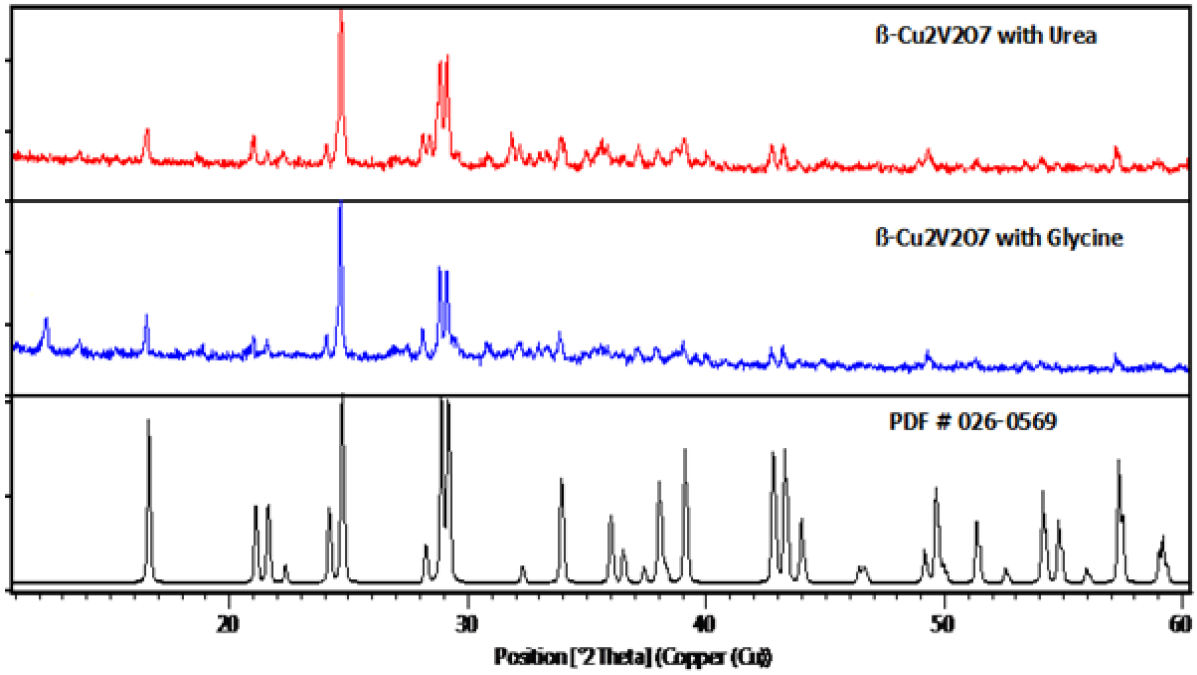

Figure 22. Diagrammes de diffraction des rayons X des matériaux β-$Cu_2V_2O_7$@Urea synthétisés comparés aux matériaux β-$Cu_2V_2O_7$@Glycine

En outre, au cours du processus de combustion, la structure peut subir certains changements tels que des microdéformations, des déformations internes, etc. À cet égard, la microdéformation et la taille des cristallites des deux matériaux préparés ont été examinées, comme le montre la figure 23, en appliquant la méthode Williamson-Hall décrite précédemment

[46, 47]. D'après ces résultats, on peut observer que la taille des cristallites, pour le produit avec urée, est d'environ 431,1 ± 3,72 nm, des valeurs qui restent un peu élevées par rapport à celles du produit avec glycine qui présente une taille autour de 63,2 ± 20,6 nm, étant caractérisé par microcontrainte relativement faible (0,03%) par rapport à celle du matériau avec urée (0,21%).

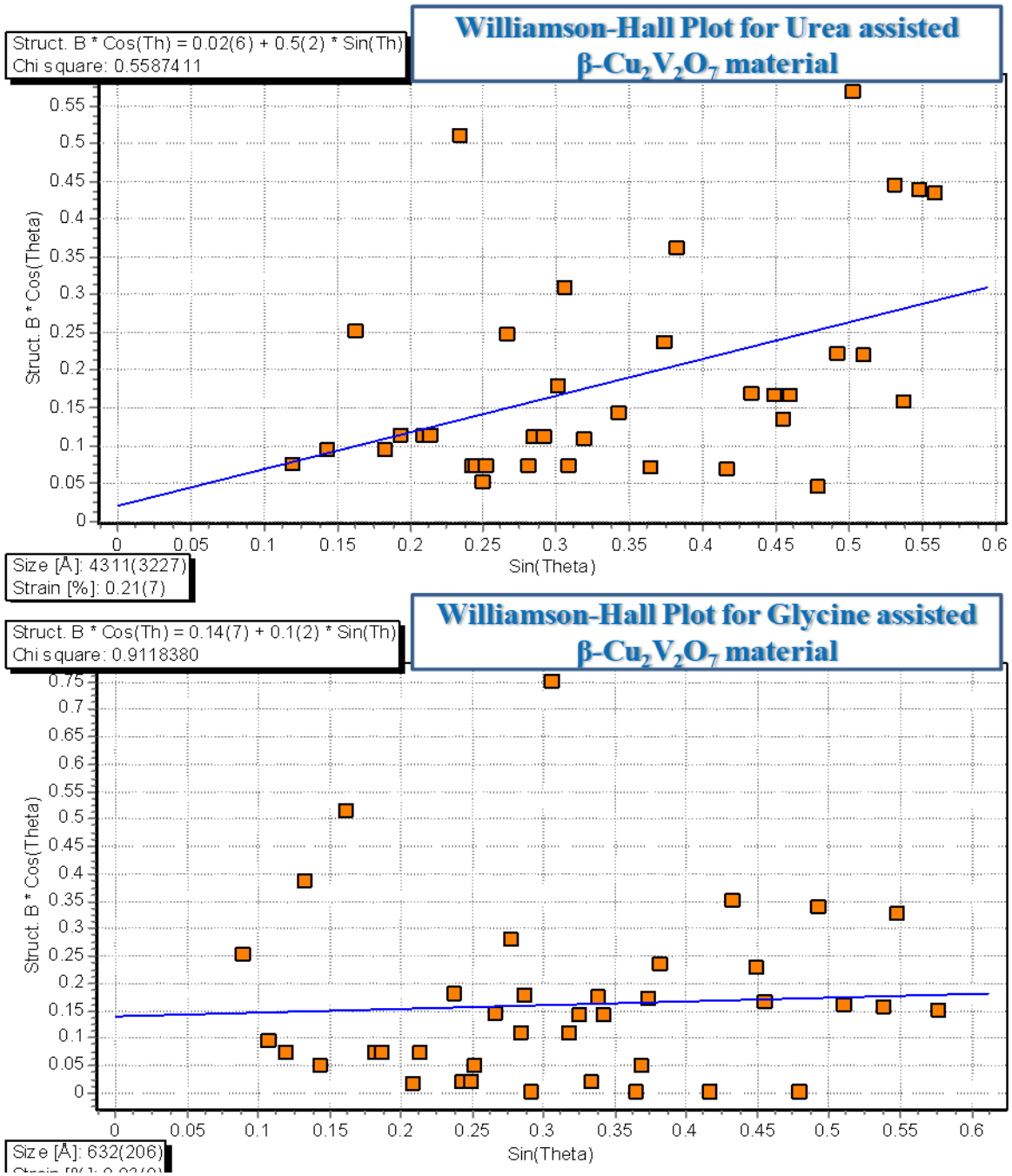

Figure 233. Courbes de Williamson-Hall pour le matériau β-$Cu_2V_2O_7$ synthétisé à l'aide d'agents combustibles urée et glycine

II-2. Spectres infrarouges à transformée de Fourier

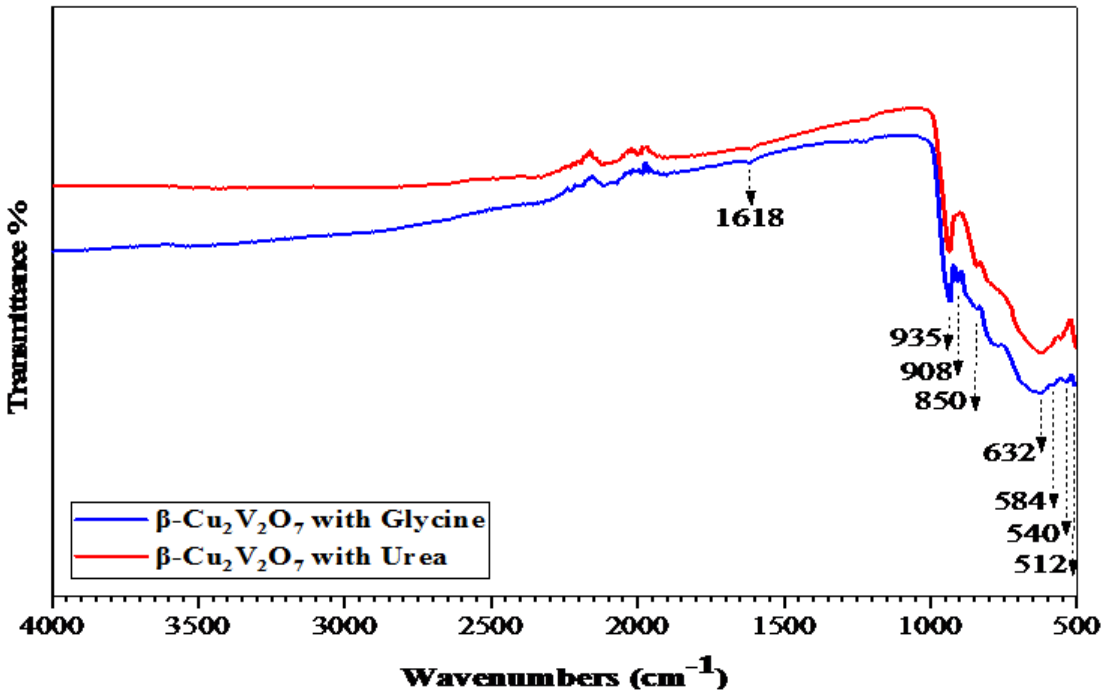

Figure 24. Spectre FT-IR de la phase β-$Cu_2V_2O_7$ @Urée synthétisée par rapport à la phase β-$Cu_2V_2O_7$ @Glycine

Le spectre FT-IR observé, enregistré pour les deux matériaux β-$Cu_2V_2O_7$ synthétisés à l'aide d'urée et de glycine, est représenté à la figure 24. D'après le spectre, les pics d'absorption apparaissant autour de la position 1618 cm^{-1} correspondent aux modes de vibration de la molécule d'eau liée, y compris les modes d'étirement et de flexion de H-O et H-O-H, respectivement. Les bandes apparaissant entre 1000 et 800 cm^{-1} sont principalement dues aux vibrations d'étirement du mode V=O et aux vibrations d'étirement antisymétriques de V-O-V. De même, la bande apparaissant vers la position 632 cm^{-1} correspond à la vibration d'étirement symétrique de l'oxygène triplement coordonné du β-$Cu_2V_2O_7$. De même, les bandes d'absorption observées entre 600 et 500 cm^{-1} peuvent être attribuées à la vibration d'étirement Cu-O, confirmant la formation du composé de vanadate de cuivre [48–51].

II-3. Morphologie et composition élémentaire

La figure 25 illustre les propriétés morphologiques du matériau β-$Cu_2V_2O_7$ synthétisé à l'aide de différents agents combustibles. Comme le montrent les micrographies, pour les deux produits, il est évident que la morphologie n'est pas suffisamment homogène. La morphologie observée pour le matériau β-$Cu_2V_2O_7$ assisté par la glycine consiste en des nano-sphères irrégulières et allongées dont les tailles varient de 40 à 600 nm. Pour le matériau β-$Cu_2V_2O_7$

assisté par l'urée, les grains ont des bords bien définis et ont une distribution de taille relativement large allant de 50 à 900 nm [52].

La distribution des particules des deux produits suggère et confirme que le processus de synthèse par combustion peut fournir des matériaux avec une surface spécifique plus élevée [53]. La composition élémentaire est réalisée à l'aide d'une analyse EDX. Les deux résultats obtenus (tableau 4) confirment la présence de cuivre, de vanadium et d'oxygène.

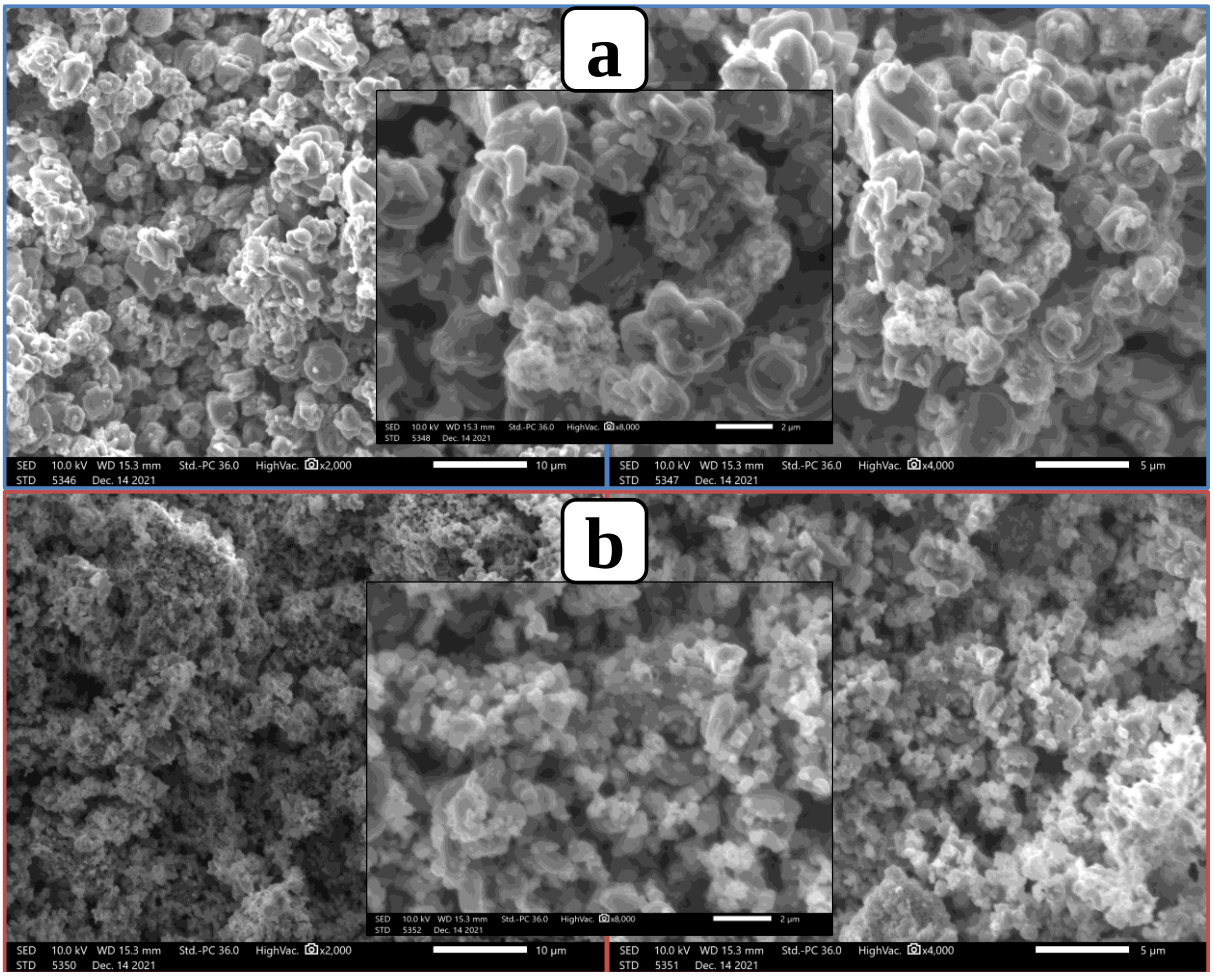

Figure 25. Images MEB du matériau β-$Cu_2V_2O_7$ synthétisé à différents grossissements ; (a) avec l'urée et (b) avec la glycine.

Tableau 4. Taille des cristallites, surface BET et composition élémentaire des oxydes mixtes de cuivre et de vanadium

Catalyseur	Taille des Cristallites (nm)	surface BET (m^2 /g)	composition élémentaire EDX (% poids)		
			Cu	V	O
β-$Cu_2V_2O_7$@Urée	431.1 ± 322.7	39	44.39	38	17

β-$Cu_2V_2O_7$ @Glycine	63.2 ± 20.6	41	40	42	17

II-4. Méthode Brunauer-Emmett-Teller

La surface BET des oxydes mixtes de cuivre et de vanadium préparés était de 39 m^2/g et 41 m^2/g pour β-$Cu_2V_2O_7$ @Urée et β-$Cu_2V_2O_7$ @Glycine respectivement, et le volume des pores était de 0,001609 cm^3/g. Les isothermes de sorption d'azote des deux échantillons étaient de type III, affichant une boucle d'hystérésis de type H^3 dans la plage de pression relative de 0,83-0,93 et 0,94-0,98 pour β-$Cu_2V_2O_7$ @Urée et β-$Cu_2V_2O_7$ @Glycine respectivement, et des plateaux dans les branches d'adsorption (Figure 26), indiquant sa porosité intergranulaire due à la formation d'agrégats de particules en forme de plaques formant des pores en forme de fentes. Nous notons que le volume adsorbé est resté faible jusqu'à ce que P/P0 soit égal à 0,83 et 0,98 pour β-$Cu_2V_2O_7$ @Urée et β-$Cu_2V_2O_7$ @Glycine respectivement, ce qui correspond à la constitution d'une monocouche moléculaire. L'adsorption de N_2 a été réalisée progressivement pour générer une monocouche couvrant toute la surface externe des pores de CuVO. En comparant les résultats BET, nous remarquons que la combustion est un moyen prometteur de synthétiser un oxyde mixte de cuivre et de vanadium avec une grande surface, alors que le combustible n'a pas d'influence significative sur la surface et le volume des pores.

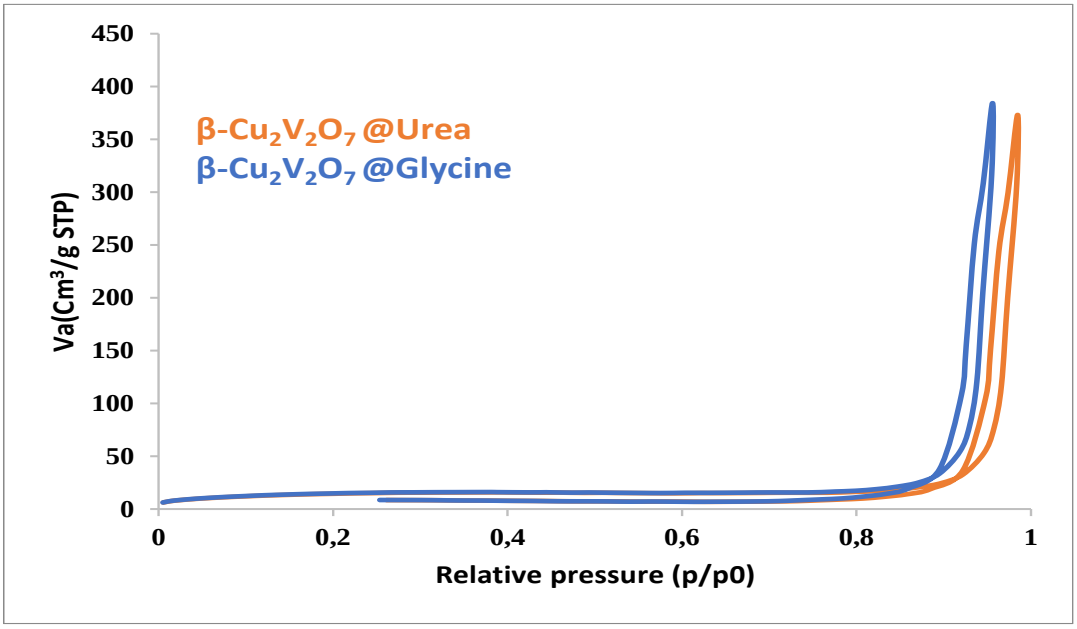

Figure 26. BET du matériau β-$Cu_2V_2O_7$@Urea synthétisé comparé à β-$Cu_2V_2O_7$@Glycine

II-5. Spectres de réflectance différentielle

Les spectres DRS obtenus du photocatalyseur β-$Cu_2V_2O_7$ synthétisé, présentés dans (Figure 27, A), montrent une large région d'absorption de 300 à 550 nm pour les deux matériaux synthétisés.

Les bandes interdites directes des nanoparticules de β-$Cu_2V_2O_7$ ont été déterminées à l'aide du diagramme de Tauc (Figure 27, B), où $(\alpha h\nu)^2$ est une fonction de l'énergie du photon. Où h est la constante de Planck, t est la fréquence de vibration, a est le coefficient d'absorption, Eg est la bande interdite, A est la constante proportionnelle, L'intersection de l'ajustement linéaire avec l'axe d'énergie détermine l'énergie de la bande interdite (Eg), comme présenté dans (Figure 27, B).

Comme le montre la (Figure 27, B), chacun des catalyseurs synthétisés (β-$Cu_2V_2O_7$@Urea et β-$Cu_2V_2O_7$@Glycine) a un ajustement linéaire qui indique une énergie de bande interdite de 1,98 eV et 2,02 eV respectivement, ce qui est la première preuve que les deux matériaux sont actifs à la lumière visible pour l'application photocatalytique.

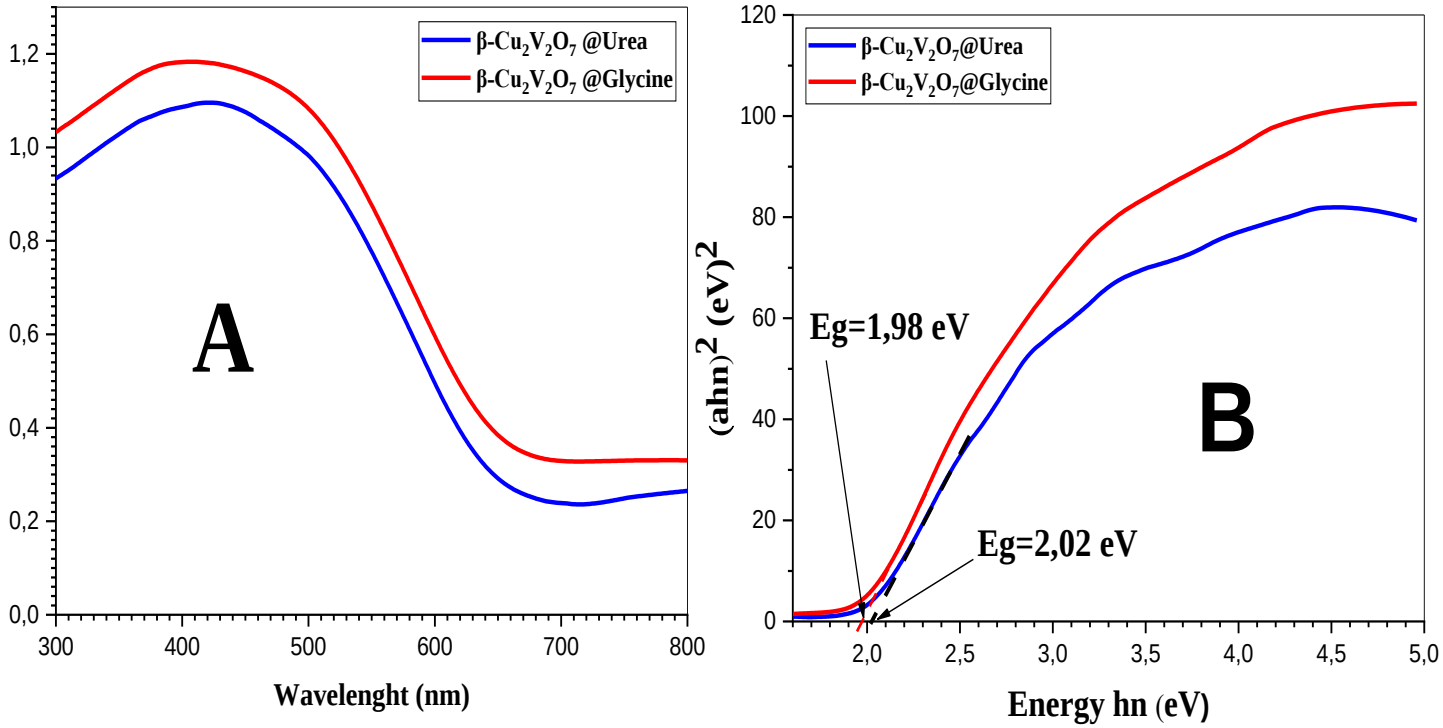

Figure 27. (A) DRS UV-vis et **(B)** le tracé de $(\alpha h\upsilon)^2$ en fonction de hυ de β-$Cu_2V_2O_7$ @urée par rapport à β-$Cu_2V_2O_7$@Glycine.

II-6. Examen photocatalytique sous illumination UV

(Figure 28) montre la dégradation du Crystal violet sur β-$Cu_2V_2O_7$@Urea et β-$Cu_2V_2O_7$@Glycine en tant que photocatalyseurs. Toutes les expériences ont été réalisées en utilisant 1 g/L de catalyseurs et 10 mg/L de Crystal violet comme concentrations initiales. Comme le montre la figure 28, le Crystal violet présente un taux de conversion très faible dans le cas de la photolyse pendant toute la durée du test (130 min), ce qui confirme que l'illumination UV seule ne peut pas dégrader le Crystal violet dans les conditions actuelles. La décoloration obtenue par le β-$Cu_2V_2O_7$ (lumière allumée) est légèrement comparable à l'adsorption du Crystal violet sur le matériau β-$Cu_2V_2O_7$, ce qui confirme sa forte capacité d'adsorption.

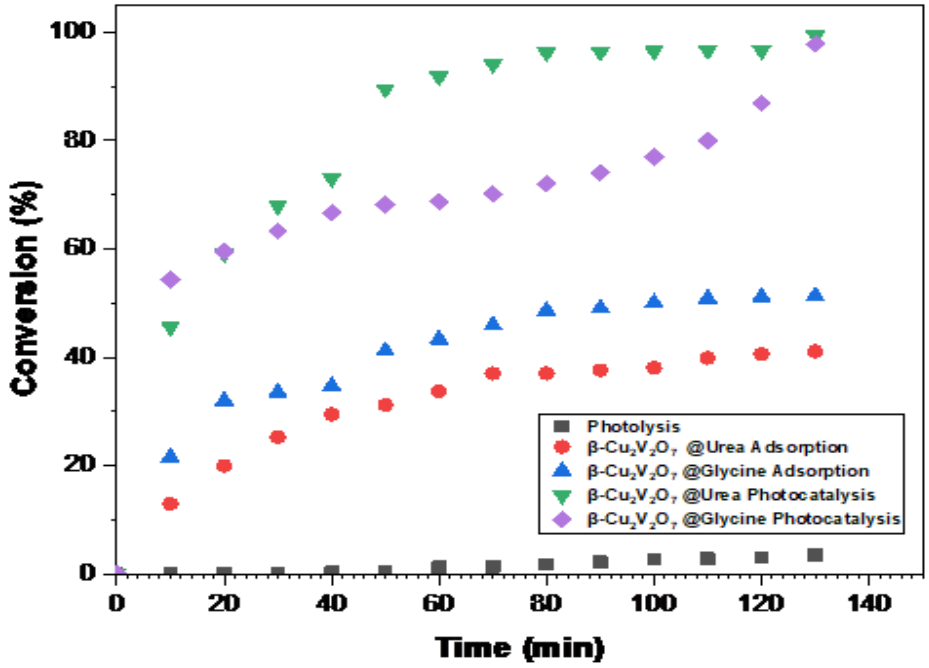

Figure 28. Adsorption et photodégradation du colorant Crystal violet sur le catalyseur β-$Cu_2V_2O_7$ dans des conditions optimales (temps de réaction 130 min ; C0=10 mg L^{-1} ; ajout de catalyseur 1 g L^{-1}) sous illumination UV.

II-7. Examen photocatalytique sous lumière visible

La bande interdite de β-$Cu_2V_2O_7$ est d'environ 2,0 eV, ce qui convient à l'absorption de la lumière visible [56]. Le taux de consommation de lumière visible étant l'un des indicateurs de mesure de la performance des photocatalyseurs, nous avons systématiquement testé la capacité photocatalytique de β-$Cu_2V_2O_7$ sous lumière visible. La figure 29 montre la dégradation du Crystal violet sur β-$Cu_2V_2O_7$@Urée et β-$Cu_2V_2O_7$ @Glycine comme photocatalyseurs. Toutes les expériences ont été réalisées en utilisant 1 g/L de catalyseurs et 10 mg/L de Crystal violet comme concentrations initiales. Comme le montre la figure 29, le Crystal violet présente un taux de conversion très faible en cas de photolyse pendant toute la durée du test (130 min), ce

qui confirme que l'illumination par la lumière visible ne suffit pas pour dégrader le Crystal violet dans les conditions actuelles. En effet, après l'activation de l'illumination visible, les deux matériaux ont montré une activité photocatalytique efficace sous illumination visible pour le cristal violet, atteignant environ 86 % pour le β-$Cu_2V_2O_7$ @Urée et 82% pour β-$Cu_2V_2O_7$ @Glycine comme le montre la figure. Dans ce cas, le photocatalyseur β-$Cu_2V_2O_7$, avec sa bande interdite étroite, favorise la capacité d'absorption optique dans le domaine visible.

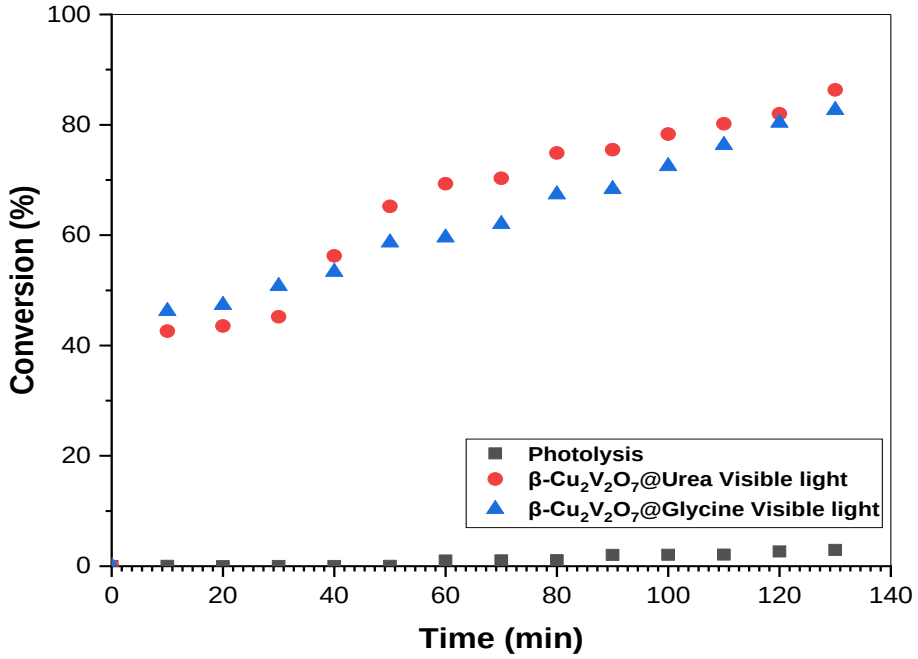

Figure 29. Photodégradation du colorant Crystal violet sur le catalyseur β-$Cu_2V_2O_7$ dans des conditions optimales (temps de réaction 130 min ; C_0=10 mg L^{-1} ; ajout de catalyseur 1 g L^{-1}) sous illumination visible.

II-8. Effet des paramètres opérationnels sous irradiation lumineuse UV

La figure 30 a étudié l'effet du pH initial sur l'efficacité de la dégradation du cristal violet. Le pH initial de la solution est un facteur important qui peut influencer l'efficacité du photocatalyseur β-$Cu_2V_2O_7$ en modifiant ses propriétés de surface. Le pH a été ajusté à l'aide de solutions de HCl ou de NaOH 0,1 M avec une masse de β-$Cu_2V_2O_7$ de 1 g/L et une concentration de solution de cristal violet de 10 mg/L. La figure 29 montre qu'à un pH acide, l'efficacité de la dégradation du cristal violet a diminué par rapport au pH initial (pHi = 6) pour les deux catalyseurs β-$Cu_2V_2O_7$ @Urée et β-$Cu_2V_2O_7$ @Glycine. Cependant, à pH=10, elle est restée pratiquement la même. Ce résultat est dû à l'augmentation des radicaux hydroxyles à pH alcalin et à pH acide, l'agglomération des particules diminue l'adsorption du colorant et l'absorption des photons [54].

Pour étudier l'effet de la quantité de β-$Cu_2V_2O_7$ sur l'efficacité de dégradation du cristal violet, une série d'expériences a été réalisée en variant la quantité de β-$Cu_2V_2O_7$ de 0,5 à 3 g/L dans une solution de violet de cristal d'une concentration de 10 mg/L et à une valeur de pH initiale à température ambiante. La figure 31 montre qu'à mesure que la quantité de β-$Cu_2V_2O_7$ augmente, l'efficacité d'élimination du cristal violet augmente et atteint 98% après 130 min en utilisant 1 g/L, et une augmentation supplémentaire de la quantité de catalyseur entraîne une diminution de l'efficacité d'élimination. Comme indiqué dans d'autres articles, ce phénomène peut s'expliquer par le fait que l'augmentation de la masse du photocatalyseur augmente le nombre de sites actifs disponibles à la surface du catalyseur [54]. Par conséquent, la concentration des radicaux hydroxyles et superoxydes augmente.

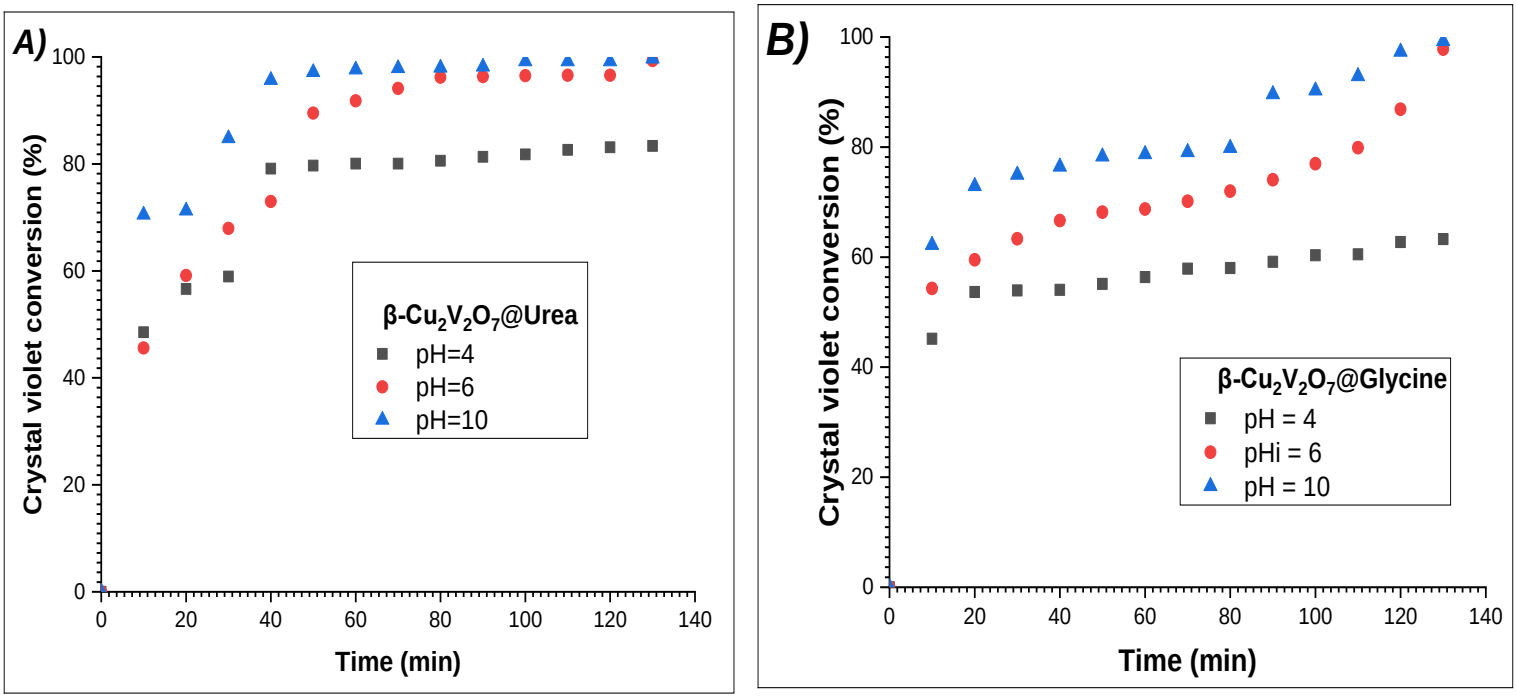

Figure 30. (A et B) Effet de la solution pH initiale sur l'efficacité de la dégradation en utilisant β-$Cu_2V_2O_7$ @Urée et β-$Cu_2V_2O_7$ @Glycine dans des conditions optimales (temps de réaction 130min ; C_0=10 mg L-1 ; et ajout de catalyseur 1 g L-1) sous illumination UV

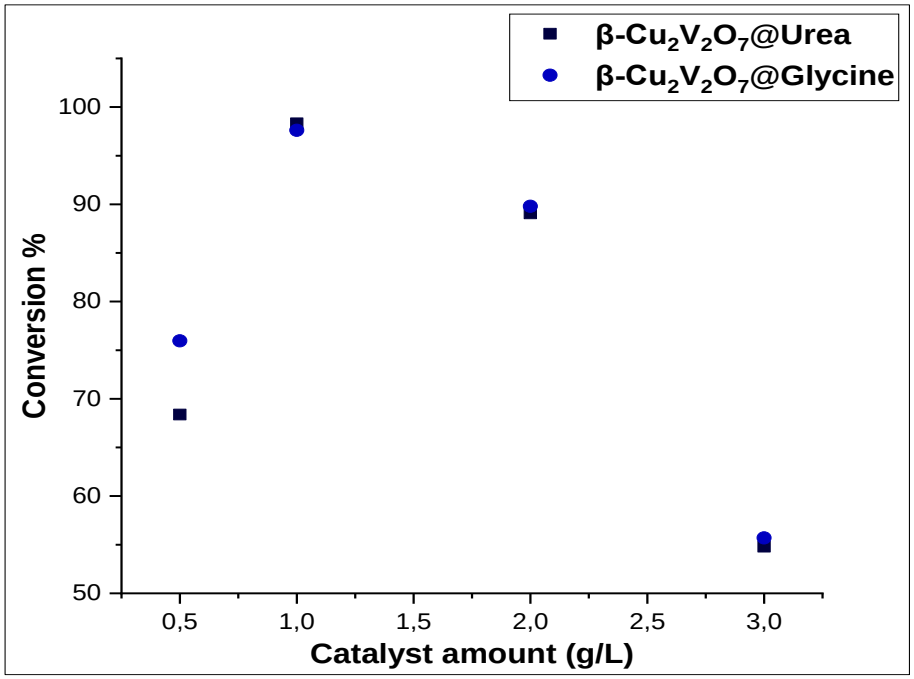

Figure 31. L'effet de la quantité de catalyseur β-$Cu_2V_2O_7$ @Urée et β-$Cu_2V_2O_7$ @Glycine sur la conversion du Crystal Violet dans des conditions optimales (temps de réaction 130 min ; C0=10 mg L^{-1} et pH initial) sous illumination UV.

La figure 32 présente l'effet de la concentration de la solution de Crystal violet en utilisant 1 g/L de β-$Cu_2V_2O_7$ au pH initial. On peut observer clairement qu'en augmentant la concentration de Crystal violet de 10 à 40 mg/L, l'efficacité de dégradation reste presque la même pour la β-$Cu_2V_2O_7$ @Glycine, le colorant s'est avéré être presque complètement décoloré sur la solution de Crystal violet après une irradiation de 130 minutes. Alors que pour le matériau β-$Cu_2V_2O_7$ @Urée, à une concentration plus élevée, la dégradation s'est avérée moindre. Cela peut s'expliquer par le fait qu'à mesure que la concentration du colorant augmente, les particules de catalyseur adsorbent de plus en plus de colorant. Par conséquent, la lumière UV n'atteint pas la surface du catalyseur et réduit le taux d'activation du β-$Cu_2V_2O_7$ [55], ce qui limite la génération de radicaux $OH^{\cdot}$. Cela peut s'expliquer par le fait qu'à mesure que la concentration de colorant augmente, les particules de catalyseur adsorbent de plus en plus de colorant [56].

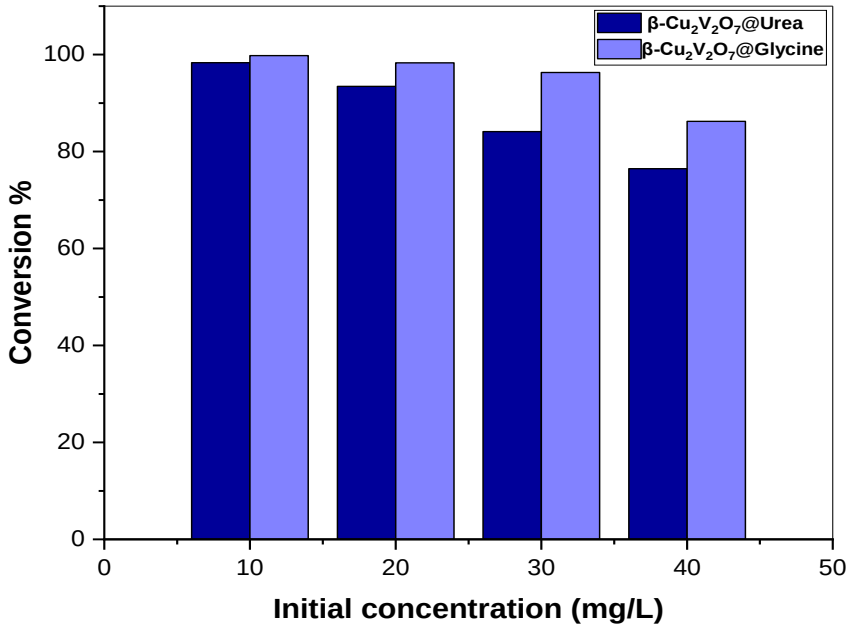

Figure 32. Effet de la concentration initiale de Crystal violet sur la dégradation photocatalytique à l'aide de β-$Cu_2V_2O_7$@Urée et de β-$Cu_2V_2O_7$@Glycine dans des conditions optimales (temps de réaction 130 min ; pH initial et 1 g L^{-1} de catalyseurs) sous illumination UV.

En comparaison avec la littérature, le catalyseur β-$Cu_2V_2O_7$ synthétisé par combustion dans la présente étude est apparu comme un meilleur catalyseur pour la dégradation des colorants sous illumination UV (Tableau 5).

La figure 33 montre l'efficacité de dégradation du Crystal violet (10 mg/L) après 130 min d'illumination UV, où le même pourcentage de conversion du Crystal violet est observé après chaque cycle. Par conséquent, le β-$Cu_2V_2O_7$ conserve sa stabilité après des cycles séquentiels.

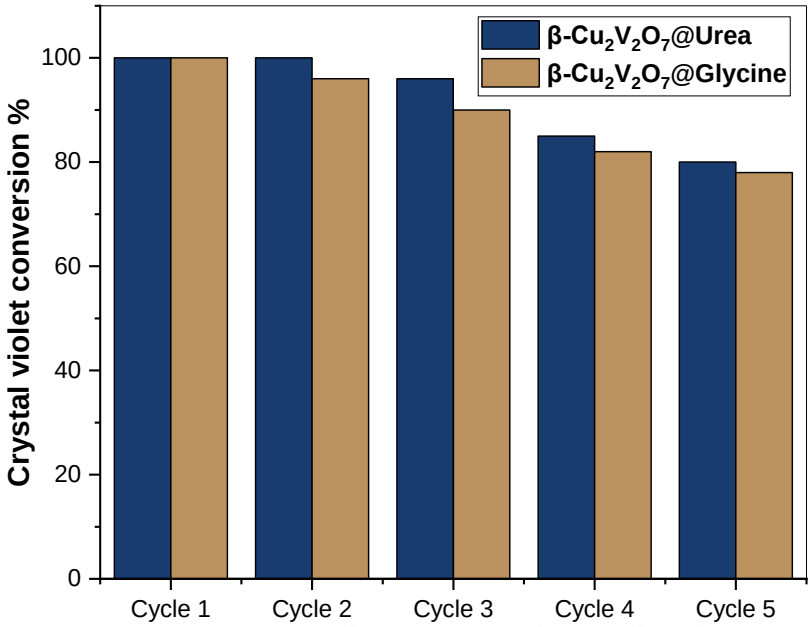

Figure 33. Pourcentages de conversion du cristal violet au cours des cycles consécutifs en utilisant la β-$Cu_2V_2O_7$ @Urée par rapport à la β-$Cu_2V_2O_7$ @Glycine.

Tableau 5.Comparaison de notre étude avec d'autres photocatalyseurs pour la dégradation des colorants

Photocatalyseur	Colorant	Concentration de la solution (ppm)	Pourcentage de Dégradation (%)	Temps de Dégradation (min)	Méthode de synthèse	Type d'éclairage	Ref
β-$Cu_2V_2O_7$	Crystal violet	10	98	130	Combustion en solution en utilisant l'urée comme combustible	UV	Présente étude
			95		combustion en solution en utilisant la glycine comme combustible		
$BiVO_4$	Bleu de Méthylène	10	50-60	120	Hydrothermale	UV	[57]
Ag/$SmVO_4$	Rhodamine B	10	97	240	Imprégnation	Visible	[58]
BiOI/Ag_3VO_4	Triphényl méthane	25	80	180	Méthode solvothermale suivie de la précipitation chimique	Visible	[59]
ZnO: TiO_2	Bleu de Méthylène	10	90	75	Sol-gel	Visible	[60]
Pd-dopé TiO_2	Bleu de Méthylène /Méthyl orange	20	87.8	180	Sol-gel	UV	[61]
Cd-dopé ZnO	Bleu de Méthylène	10	85	210	Sol-gel	Visible	[38]

Conclusion

Cette étude a exploré une nouvelle et simple approche de la dégradation photocatalytique du cristal violet en utilisant des oxydes mixtes de cuivre et de vanadium synthétisés par un processus de combustion en solution en utilisant deux combustibles différents. Il est suggéré que la combustion peut être un moyen prometteur de synthétiser un oxyde mixte de cuivre vanadium avec une grande surface spécifique, cependant, le combustible n'a pas d'influence significative sur la surface spécifique et le volume des pores.

L'efficacité des processus d'élimination des colorants a été affectée par la concentration initiale du polluant, le pH et la quantité de catalyseur. En conséquence, l'augmentation du pH a conduit à une augmentation de l'efficacité de l'élimination photocatalytique, tandis que l'augmentation de la concentration initiale du colorant a diminué l'efficacité de la conversion.

La bande interdite étroite des deux catalyseurs synthétisés (β-$Cu_2V_2O_7$ @Urée et β-$Cu_2V_2O_7$ @Glycine) est la première preuve que les deux matériaux sont actifs à la lumière visible pour l'application photocatalytique. Le matériau β-$Cu_2V_2O_7$ obtenu en utilisant l'urée ou la glycine a montré un bon comportement catalytique pour la dégradation du colorant étudié sous illumination UV.

Références

[1] Nguyen CH, Fu CC, Juang RS (2018) Degradation of methylene blue and methyl orange by palladium-doped TiO2 photocatalysis for water reuse: Efficiency and degradation pathways. Journal of Cleaner Production 202:413–427. https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2018.08.110

[2] Zhang D, Zeng F (2011) Visible light-activated cadmium-doped ZnO nanostructured photocatalyst for the treatment of methylene blue dye. Journal of Materials Science 2011 47:5 47:2155–2161. https://doi.org/10.1007/S10853-011-6016-4

[3] Loubna N, Youssef M, Ouissal A, et al (2019) Kinetic and thermodynamicstudy of the adsorption of twodyes: brilliant green and eriochrome black T using a natural adsorbent" sugarcane bagasse". revues.imist.ma 7:652–659

[4] Benalia, M. C., Youcef, L., Bouaziz, M. G., Achour,... - Google Scholar. https://scholar.google.fr/scholar?q=Benalia,+M.+C.,+Youcef,+L.,+Bouaziz,+M.+G.,+Achour,+S.,+%26+Menasra,+H.+(2021).+Removal+of+Heavy+Metals+from+Industrial+Wastewater+by+Chemical+Precipitation:+Mechanisms+and+Sludge+Characterization.+Arabian+Journal+for+Science+and+Engineering.+doi:10.1007/s13&hl=fr&as_sdt=0,5. Accessed 11 Feb 2022

[5] Zhao C, Zhou J, Yan Y, et al (2021) Application of coagulation/flocculation in oily wastewater treatment: A review. Science of The Total Environment 765:142795. https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2020.142795

[6] Salmerón I, Rivas G, Oller I, et al (2021) Nanofiltration retentate treatment from urban wastewater secondary effluent by solar electrochemical oxidation processes. Separation and Purification Technology 254:. https://doi.org/10.1016/J.SEPPUR.2020.117614

[7] Zhang X, Liu Y (2021) Reverse osmosis concentrate: An essential link for closing loop of municipal wastewater reclamation towards urban sustainability. Chemical Engineering Journal 421:. https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2020.127773

[8] Abd Elkodous M, S. El-Sayyad G, Abdel Maksoud MIA, et al (2021) Nanocomposite matrix conjugated with carbon nanomaterials for photocatalytic wastewater treatment. Journal of Hazardous Materials 410:. https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2020.124657

[9] Chong M, Jin B, Chow C, et al Recent developments in photocatalytic water treatment technology: a review. Elsevier

[10] Bahnemann D (2004) Photocatalytic water treatment: Solar energy applications. Solar Energy 77:445–459. https://doi.org/10.1016/J.SOLENER.2004.03.031

[11] Zhu N, Tang J, Tang C, et al (2018) Combined CdS nanoparticles-assisted photocatalysis and periphytic biological processes for nitrate removal. Chemical Engineering Journal 353:237–245. https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2018.07.121

[12] Sun C, Yang J, Xu M, et al (2022) Recent intensification strategies of SnO2-based photocatalysts: A review. Chemical Engineering Journal 427:. https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2021.131564

[13] Wu S, Cao H, Yin S, et al (2009) Amino acid-assisted hydrothermal synthesis and photocatalysis of SnO 2 nanocrystals. Journal of Physical Chemistry C 113:17893–17898. https://doi.org/10.1021/JP9068762

[14] Rather RA, Mehta A, Lu Y, et al (2021) Influence of exposed facets, morphology and hetero-interfaces of BiVO4 on photocatalytic water oxidation: A review. International Journal of Hydrogen Energy 46:21866–21888. https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2021.04.060

[15] Nguyen TD, Nguyen VH, Nanda S, et al (2020) BiVO4 photocatalysis design and applications to oxygen production and degradation of organic compounds: a review. Environmental Chemistry Letters 18:1779–1801. https://doi.org/10.1007/S10311-020-01039-0

[16] Naqvi FK, Beg S, Anwar K (2020) Synthesis of visible light active copper, iron co-doped BiVO4 photocatalyst for the degradation of phenol. Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis 2020 131:1 131:409–422. https://doi.org/10.1007/S11144-020-01863-Z

[17] Daghrir R, Drogui P, Robert D (2013) Modified TiO2 for environmental photocatalytic applications: A review. Industrial and Engineering Chemistry Research 52:3581–3599. https://doi.org/10.1021/IE303468T

[18] da Silva TF, Cavalcante RP, Guelfi DRV, et al (2022) Photo-anodes based on B-doped TiO2 for photoelectrocatalytic degradation of propyphenazone: Identification of intermediates, and acute toxicity evaluation. Journal of Environmental Chemical Engineering 10:107212. https://doi.org/10.1016/J.JECE.2022.107212

[19] Belghiti M, Tanji K, el Mersly L, et al (2022) Fast and non-selective photodegradation of basic yellow 28, malachite green, tetracycline, and sulfamethazine using a nanosized ZnO

synthesized from zinc ore. Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis 2022 1–14. https://doi.org/10.1007/S11144-022-02232-8

[20] Ong CB, Ng LY, Mohammad AW (2018) A review of ZnO nanoparticles as solar photocatalysts: Synthesis, mechanisms and applications. Renewable and Sustainable Energy Reviews 81:536–551. https://doi.org/10.1016/J.RSER.2017.08.020

[21] Zouheir M, Assila O, Tanji K, et al (2021) Bandgap optimization of sol–gel-derived TiO2 and its effect on the photodegradation of formic acid. Nano Futures 5:025004. https://doi.org/10.1088/2399-1984/ABFB7D

[22] Hong YC, Bang CU, Shin DH, Uhm HS (2005) Band gap narrowing of TiO2 by nitrogen doping in atmospheric microwave plasma. Chemical Physics Letters 413:454–457. https://doi.org/10.1016/J.CPLETT.2005.08.027

[23] Wiktor J, Reshetnyak I, Strach M, et al (2018) Sizable Excitonic Effects Undermining the Photocatalytic Efficiency of β-Cu2V2O7. Journal of Physical Chemistry Letters 9:5698–5703. https://doi.org/10.1021/ACS.JPCLETT.8B02323

[24] Zhang S, Sun Y, Li C, Ci L (2013) Cu3V2O8 hollow spheres in photocatalysis and primary lithium batteries. Solid State Sciences 25:15–21. https://doi.org/10.1016/J.SOLIDSTATESCIENCES.2013.08.003

[25] Shi R, Wang Y, Zhou F, Zhu Y (2011) Zn3V2O7(OH)2(H2O)2 and Zn3V2O8 nanostructures: controlled fabrication and photocatalytic performance. Journal of Materials Chemistry 21:6313–6320. https://doi.org/10.1039/C0JM04451B

[26] Ghiyasiyan-Arani M, Masjedi-Arani M, Salavati-Niasari M (2016) Novel Schiff base ligand-assisted in-situ synthesis of Cu3V2O8 nanoparticles via a simple precipitation approach. Journal of Molecular Liquids 216:59–66. https://doi.org/10.1016/J.MOLLIQ.2015.12.100

[27] Ghiyasiyan-Arani M, Masjedi-Arani M, Salavati-Niasari M (2016) Facile synthesis, characterization and optical properties of copper vanadate nanostructures for enhanced photocatalytic activity. Journal of Materials Science: Materials in Electronics 2016 27:5 27:4871–4878. https://doi.org/10.1007/S10854-016-4370-3

[28] Ghiyasiyan-Arani M, Masjedi-Arani M, Salavati-Niasari M (2016) Facile synthesis, characterization and optical properties of copper vanadate nanostructures for enhanced

photocatalytic activity. Journal of Materials Science: Materials in Electronics 27:4871–4878. https://doi.org/10.1007/S10854-016-4370-3

[29] Khallouk K, Solhy A, Kherbeche A, et al (2020) Effective Catalytic Delignification and Fractionation of Lignocellulosic Biomass in Water over Zn3V2O8 Mixed Oxide. ACS Omega 5:304–316. https://doi.org/10.1021/ACSOMEGA.9B02159

[30] Luo Y, Xu X, Tian X, et al (2016) Facile synthesis of a $Co_3V_2O_8$ interconnected hollow microsphere anode with superior high-rate capability for Li-ion batteries

[31] Sajid MM, Zhai H, Shad NA, et al (2021) Photocatalytic performance of ferric vanadate (FeVO4) nanoparticles synthesized by hydrothermal method. Materials Science in Semiconductor Processing 129:105785. https://doi.org/10.1016/J.MSSP.2021.105785

[32] Wang G, Liang Y, Song J, et al (2022) Co-doped MnCeOx/ZrO2 catalysts for low temperature selective catalytic reduction of NO. Research on Chemical Intermediates 2022 1–14. https://doi.org/10.1007/S11164-022-04701-0

[33] Martin A, Zhang Y, Meisel M (1997) Effect of the surface vanadium valence state on activity and selectivity properties of (VO)2P2O7 used as catalyst in the ammoxidation of toluene. Reaction Kinetics and Catalysis Letters 1997 60:1 60:3–8. https://doi.org/10.1007/BF02477682

[34] Salah A, Benkhouja K, Jaafari K, et al Structural characterization and magnetic properties of divanadates ZnMV2O7 (M= Co, Ni and Cu). Elsevier

[35] Samani M, Ardakani MH, Sabet M (2022) Efficient and selective oxidation of hydrocarbons with tert-butyl hydroperoxide catalyzed by oxidovanadium(IV) unsymmetrical Schiff base complex supported on γ-Fe2O3 magnetic nanoparticles. Research on Chemical Intermediates 2022 48:4 48:1481–1494. https://doi.org/10.1007/S11164-022-04656-2

[36] Belaïche M, Bakhache M, Drillon M, et al Effect of non-magnetic impurities on the low-temperature susceptibility of the linear antiferromagnet CuxZn1− xV2O6. Elsevier

[37] Wei Q, Wang Q, Li Q, et al (2018) Pseudocapacitive layered iron vanadate nanosheets cathode for ultrahigh-rate lithium ion storage. Nano Energy 47:294–300. https://doi.org/10.1016/J.NANOEN.2018.02.028

[38] Zhang D, Zeng F (2012) Visible light-activated cadmium-doped ZnO nanostructured photocatalyst for the treatment of methylene blue dye. Journal of Materials Science 47:2155–2161. https://doi.org/10.1007/S10853-011-6016-4

[39] Zhang S, Hou M, Hou L, et al Synthesis and electrochemical performance of cable-like copper vanadates/polypyrrole nanobelts as anode materials for lithium-ion batteries. Elsevier

[40] Hossain MK, Sotelo P, Sarker HP, et al (2019) Rapid One-Pot Synthesis and Photoelectrochemical Properties of Copper Vanadates. ACS Applied Energy Materials 2:2837–2847. https://doi.org/10.1021/ACSAEM.9B00179/SUPPL_FILE/AE9B00179_SI_001.PDF

[41] Heshmati S, Hossini H (2019) Oxidation of Crystal Violet in Aqueous Solutions Using the Fenton Process View project NOW de-toxicity using bioelectrochemical system, bioenergy, biofilm treatment View project 4 PUBLICATIONS 0 CITATIONS SEE PROFILE. Article in International Journal of Health and Life Sciences. https://doi.org/10.5812/ijhls.94090

[42] Karam FF, Hassan FF, Hessoon HM (2021) Adsorption of toxic crystal violet dye using (Chitosan- OMWCNTs) from aqueous solution. Journal of Physics: Conference Series 1999:012015. https://doi.org/10.1088/1742-6596/1999/1/012015

[43] Monshi A, Foroughi MR, Monshi MR (2012) Modified Scherrer Equation to Estimate More Accurately Nano-Crystallite Size Using XRD. World Journal of Nano Science and Engineering 02:154–160. https://doi.org/10.4236/WJNSE.2012.23020

[44] Makuła P, Pacia M, Macyk W (2018) How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV-Vis Spectra. Journal of Physical Chemistry Letters 9:6814–6817. https://doi.org/10.1021/ACS.JPCLETT.8B02892/SUPPL_FILE/JZ8B02892_LIVESLIDES.MP4

[45] Keerthana SP, Yuvakkumar R, Kumar PS, et al (2022) Surfactant induced copper vanadate (β-Cu2V2O7, Cu3V2O8) for different textile dyes degradation. Environmental Research 211:112964. https://doi.org/10.1016/J.ENVRES.2022.112964

[46] Yao J, Shen C, Zhang P, et al (2012) Enhanced cycle ability of spinel LiMn2O4 by controlling the phase purity and structural strain. Journal of Physics and Chemistry of Solids 73:1390–1395. https://doi.org/10.1016/J.JPCS.2012.07.006

[47] Kwon SN, Song J, Mumm DR (2011) Effects of cathode fabrication conditions and cycling on the electrochemical performance of LiNiO2 synthesized by combustion and calcination. Ceramics International 37:1543–1548. https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2011.01.028

[48] Muthamizh S, Yesuraj J, Jayavel R, et al (2021) Microwave synthesis of β-Cu2V2O7 nanorods: structural, electrochemical supercapacitance, and photocatalytic properties. Journal of Materials Science: Materials in Electronics 2021 32:3 32:2744–2756. https://doi.org/10.1007/S10854-020-05007-W

[49] Kayani ZN, Umer M, Riaz S, Naseem S (2015) Characterization of Copper Oxide Nanoparticles Fabricated by the Sol–Gel Method. Journal of Electronic Materials 2015 44:10 44:3704–3709. https://doi.org/10.1007/S11664-015-3867-5

50. Zhou X, Wu G, Wu J, et al (2014) Carbon black anchored vanadium oxide nanobelts and their post-sintering counterpart (V2O5 nanobelts) as high performance cathode materials for lithium ion batteries. Physical Chemistry Chemical Physics 16:3973–3982. https://doi.org/10.1039/C3CP54428A

[51] Ethiraj AS, Kang DJ (2012) Synthesis and characterization of CuO nanowires by a simple wet chemical method. Nanoscale Research Letters 7:1–5. https://doi.org/10.1186/1556-276X-7-70/FIGURES/4

[52] Song A, Chemseddine A, Ahmet IY, et al (2020) Evaluation of Copper Vanadate (β-Cu2V2O7) as a Photoanode Material for Photoelectrochemical Water Oxidation. ACS Applied Materials and Interfaces. https://doi.org/10.1021/ACS.CHEMMATER.9B04909/SUPPL_FILE/CM9B04909_SI_001.PDF

[53] el Khalfaouy R, Turan S, Rodriguez MA, et al (2020) Solution combustion synthesis and electrochemical properties of yttrium-doped LiMnPO4/C cathode materials for lithium ion batteries. Journal of Rare Earths 38:976–982. https://doi.org/10.1016/J.JRE.2019.06.004

[54] Keerthana SP, Yuvakkumar R, Kumar PS, et al (2022) Surfactant induced copper vanadate (β-Cu2V2O7, Cu3V2O8) for different textile dyes degradation. Environmental Research 211:112964. https://doi.org/10.1016/J.ENVRES.2022.112964

[55] Alkorbi AS, Kumar KY, Prashanth MK, et al (2022) Samarium vanadate affixed sulfur self doped g-C3N4 heterojunction; photocatalytic, photoelectrocatalytic hydrogen evolution and dye degradation. International Journal of Hydrogen Energy 47:12988–13003. https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2022.02.071

[56] Sahoo C, Gupta A, Pigments AP-D and, 2005 undefined Photocatalytic degradation of Crystal Violet (CI Basic Violet 3) on silver ion doped TiO2. Elsevier

[57] Obregón S, Caballero A, Colón G (2012) Hydrothermal synthesis of BiVO4: Structural and morphological influence on the photocatalytic activity. Applied Catalysis B: Environmental 117–118:59–66. https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2011.12.037

[58] Li T, He Y, Cai J, et al (2013) Preparation and Characterization of Ag-Loaded SmVO4 for Photocatalysis Application. Photochemistry and Photobiology 89:529–535. https://doi.org/10.1111/PHP.12019

[59] Wang S, Guan Y, Wang L, et al Fabrication of a novel bifunctional material of BiOI/Ag3VO4 with high adsorption–photocatalysis for efficient treatment of dye wastewater. Elsevier

[60] Upadhyay GK, Rajput JK, Pathak TK, et al (2019) Synthesis of ZnO:TiO2 nanocomposites for photocatalyst application in visible light. Vacuum 160:154–163. https://doi.org/10.1016/J.VACUUM.2018.11.026

[61] Nguyen C, Fu C, Production RJ-J of C, 2018 undefined Degradation of methylene blue and methyl orange by palladium-doped TiO_2 photocatalysis for water reuse: Efficiency and degradation pathways. Elsevier

Chapitre IV : L'activité photocatalytique élevée et la stabilité des deux phases MnV_2O_6 et $Mn_2V_2O_7$ synthétisés par une méthode simple à basse température pour la dégradation du bleu de bromophénol

Introduction

La croissance démographique a confronté le monde à deux défis majeurs au cours des dernières années : les besoins en énergie et la pollution de l'environnement [1,2]. Une des sources importantes de pollution est celle des eaux usées contaminées par des composés synthétiques colorés toxiques, tels que les colorants organiques, rejetés par les industries textiles, alimentaires, du cuir et pharmaceutiques [3]. La présence d'eaux usées contenant des composants phénoliques est une question délicate pour l'environnement [4-6]

De manière générale, en raison de leur concentration dans les effluents, les composés phénoliques réduisent la transmission de la lumière solaire [7], compromettent la photosynthèse et nuisent aux écosystèmes aquatiques. En outre, les composés phénoliques sont toxiques et ne peuvent être rejetés directement dans l'environnement, car ils sont considérés par les chercheurs comme étant cancérigènes pour l'homme [5,8-10]. Le déversement direct de ces polluants dans les écosystèmes, sans traitement préalable, engendre des nuisances considérables sur le plan environnemental [11].

Le bleu de bromophénol est un colorant et un indicateur de pH largement utilisé. Son contact ou son inhalation peut être irritant pour la peau, les yeux et les voies respiratoires. Par ailleurs, une exposition à long terme a été associée à des lésions hépatiques, rénales et cardiaques [12].

Les communautés scientifiques ont mis en avant de nombreuses méthodes physico-chimiques traditionnelles, telles que la précipitation chimique [13] la coagulation-floculation [14] l'adsorption [15], l'oxydation chimique et électrochimique [16], et l'osmose inverse [17]. Néanmoins, les méthodes susmentionnées n'ont jamais constitué une méthode idéale pour le traitement des eaux usées en raison de leurs nombreuses limites [18] , notamment leur coût élevé et le problème majeur qu'elles posent, à savoir que les contaminants passent entre les différentes phases au lieu d'être éliminés, causant ainsi une pollution supplémentaire de l'environnement [19]. Il convient par conséquent d'améliorer l'efficacité du traitement des eaux usées en vue d'éliminer les colorants.

Le recours à la photocatalyse a suscité beaucoup d'intérêt, car il s'agit d'une méthode prometteuse pour remédier aux dommages causés par la pollution [20,21]. Cette méthode, comparée à d'autres solutions traditionnelles, présente des avantages majeurs en termes d'efficacité, de faisabilité et de rentabilité. En outre, il s'agit d'un processus vert qui utilise une énergie durable et qui est respectueux de l'environnement et durable [22].

De nombreux semi-conducteurs sont utilisés en photocatalyse, comme le CdS [23],SNO_2 [24], $BiVO_4$ [25] Mais ZnO [26-28] et TiO_2 [29,30] demeurent les plus répandus dans ce domaine. Ils sont largement utilisés, se sont avérés être des photocatalyseurs efficaces et

constituent l'un des meilleurs photocatalyseurs, en raison de leur photostabilité dans l'air et dans l'eau, tout en ne libérant pas de substances toxiques. Comme le titane est un élément assez abondant, le TiO_2 n'est pas excessivement coûteux, principalement pour des applications spécifiques telles que la photocatalyse. Ils présentent de larges bandes interdites directes (Eg) de 3,20 eV et 3,11 eV respectivement [31, 33,34].

Le vanadate est l'un des éléments stratégiques et importants utilisés dans de nombreuses applications comme l'un de ces photocatalyseurs émergents [35-37]. Il a fait l'objet d'une attention particulière en raison de ses fortes capacités photocatalytiques, et de ce fait, la synthèse et les performances photocatalytiques des vanadates ont fait l'objet de quelques travaux [35]

Les vanadates de métaux de transition, qui comprennent le vanadate de manganèse [40], le vanadate de cuivre [41 ,42], le vanadate de cobalt [43], le vanadate de fer [44] et le vanadate de zinc [45], ont récemment attiré beaucoup d'attention en raison de leurs applications dans les dispositifs optiques, les piles au lithium, la catalyse, les matériaux paramagnétiques et la photocatalyse.

Le vanadate de manganèse fait partie des vanadates largement utilisés comme additif antibactérien [46], batteries lithium-ion [40], supercondensateurs électrochimiques, matériaux d'échange d'ions [47] et photocatalyseurs [48]. Selon le rapport molaire 1:1 et 2:1 entre MnO et V_2O_5, les vanadates à base de manganèse (II) présentent différentes structures, telles que MnV_2O_6 [47], α-$Mn_2V_2O_7$ [46] et β-$Mn_2V_2O_7$ [48] , respectivement.

En dépit du grand nombre d'études sur la photodégradation du colorant bleu de bromophénol, on ne dispose toujours pas de travaux utilisant des oxydes mixtes de manganèse et de vanadium qui sont facilement récupérables et très efficaces pour la photodégradation du colorant bleu de bromophénol. Dans le présent chapitre, la synthèse hydrothermale a été proposée pour préparer MnV_2O_6 et $Mn_2V_2O_7$ et évaluer leur performance photocatalytique pour la dégradation du bleu de bromophénol. La présente étude porte également sur l'utilisation potentielle de MnV_2O_6 et $Mn_2V_2O_7$ en tant que photocatalyseurs, ainsi que sur le mécanisme d'amélioration de la capacité photocatalytique sous la lumière visible. Diverses techniques analytiques telles que DRX, MEB-EDX, ICP-OES, FTIR, BET, DRS et XPS ont été appliquées pour caractériser les matériaux synthétisés.

Ce domaine de recherche revêt une grande importance, dans la mesure où il peut mener au développement de nouveaux photocatalyseurs efficaces pour la dégradation des polluants organiques.

I- Etude expérimentale

I-1. Réactifs

Tous les réactifs et matériaux utilisés sont d'une pureté analytique, ont été obtenus commercialement auprès de Sigma-Aldrich et ont été utilisés sans purification supplémentaire. De l'eau ultra-pure a été utilisée au cours du processus expérimental.

I-2. Synthèse des photocatalyseurs MnV_2O_6 et $Mn_2V_2O_7$

La synthèse des deux phases MnV_2O_6 et $Mn_2V_2O_7$ par la méthode hydrothermale a été décrite précédemment dans le chapitre 2, section III.

I-3. Applications photocatalytiques pour la dégradation du bleu de bromophénol

Le colorant bleu de bromophénol (Sigma-Aldrich) a été sélectionné pour les tests photocatalytiques. La performance photocatalytique de MnV_2O_6 et $Mn_2V_2O_7$ a été testée en utilisant 20 ppm de colorant bleu de bromophénol dans un volume de solution de 200 ml, à l'air pulsé à température ambiante et sous agitation à 800 rpm sous une lampe Os-ram Ultra-Vitalux (300 W). L'intensité lumineuse a été mesurée par un photomètre UVA PMA 2200. Une quantité de 1 g/L de MnV_2O_6 et $Mn_2V_2O_7$ a été ajouté à l'échantillon. En vue de déterminer la concentration restante, les échantillons ont été prélevés pendant la réaction, centrifugés à 7000 rpm pendant 6 min, puis analysés par spectroscopie UV-Vis à 591 nm longueur d'onde maximale d'absorption du bleu de bromophénol [12,49] .Les mêmes conditions ont été utilisées pour les tests d'adsorption du bleu de bromophénol sur MnV_2O_6 et $Mn_2V_2O_7$ dans l'obscurité, ainsi que la photolyse du bleu de bromophénol sous lumière visible.

I-4. Les techniques de caractérisation utilisées

Un certain nombre de techniques analytiques ont été utilisées pour caractériser les matériaux MnV_2O_6 et $Mn_2V_2O_7$, telles que la diffraction des rayons X (DRX) pour déterminer la structure et la phase des matériaux à l'aide de PanalyticalX′. L'équation de Scherrer (1) a été utilisée pour calculer la taille médiane des cristallites (D) des matériaux synthétisés sur la base des diagrammes DRX :

$$D = K\lambda/(FWHM \times \cos\theta) \quad (1)\ [50]$$

Où K est le facteur de forme (généralement supposé égal à 0,9), λ est la longueur d'onde des rayons X, β est la largeur totale à mi- maximum (FWHM) de tous les pics caractéristiques pour les structures MnV_2O_6 et $Mn_2V_2O_7$, et θ est l'angle de Bragg.

La technique de l'infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) a été mise en œuvre sur un spectrophotomètre Bruker utilisant la réflectance totale atténuée (ATR) dans la gamme 400-4000 cm^{-1} avec 16 balayages et une résolution de 4 cm^{-1}. Ce type de technique permet

d'identifier les modes de vibration des matériaux et de fournir des indications sur les liaisons chimiques présentes.

Des microscopies électroniques à balayage (MEB) et des spectroscopies à dispersion d'énergie (EDS) ont été réalisées au microscope Jeol-IT500 HR afin d'évaluer la morphologie du matériau et d'identifier la composition élémentaire des matériaux.

La spectroscopie de réflectance diffuse UV-Vis (DRS) a été exécutée dans la plage de 200 à 800 nm à l'aide de l'instrument Perkinlmer Lambda 950 et en utilisant le TiO_2 comme matériau de référence.

L'analyse chimique des échantillons est basée sur la spectrométrie d'émission optique à plasma inductif ICP-OES (Thermo JarrellAsh IRIS) pour déterminer la concentration de chaque élément dans l'échantillon.

La méthode de Brunauer-Emmett-Teller (BET) a été employée pour la détermination de la surface spécifique des matériaux à l'aide d'un instrument Micromeritics ASAP 2010. Les échantillons ont été dégazés en d'hélium pendant 30 minutes à 150 ◦C.

Les expériences de spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS) ont été conduites à l'aide d'un spectromètre ESCALAB 250 Thermo Electron équipé d'une source monochromatique de rayons X Al K (hv = 1486,6 eV).

II- Résultats et discussion

II-1. Propriétés de caractérisation des photocatalyseurs MnV_2O_6 et $Mn_2V_2O_7$

Il est bien établi que les morphologies et les tailles des photocatalyseurs ont un effet significatif sur les performances photocatalytiques. La mise au point d'une structure spécifique à haute efficacité photocatalytique est un facteur clé pour promouvoir l'application industrielle de la photocatalyse en tant que technologie.

La diffraction DRX est une technique analytique performante qui permet d'analyser les diagrammes de diffraction des mélanges obtenus. Afin d'analyser les diagrammes de diffraction des oxydes mixtes de manganèse et de vanadium obtenus pour déterminer leur structure cristalline. Les résultats de la DRX dans la Figure 34a démontrent la présence de pics caractéristiques de la structure monoclinique de la phase MnV_2O_6 selon les données de référence PDF #96-200-2875, avec les paramètres de réseau a (Å):9,2890, b (Å):3,5350, c (Å) : 6,7630. Sur la Figure 34b, on peut facilement relier tous les pics de diffraction à la phase monoclinique pure avec des paramètres de réseau a = 6,7100 Å, b = 8,7260 Å, c = 4,9700 Å et un groupe spatial de C 12/ml. La phase résultante, Mn-V-O, est décrite comme une structure monoclinique composée d'un V_2O_7. Le groupe divanadate avec des coins partagés est connecté

entre la moitié des octaèdres MnO_6 avec des arêtes partagées [51]. Ces caractéristiques fournissent un aperçu de la structure cristalline des oxydes mixtes de manganèse et de vanadium et permettent ainsi de mieux comprendre leurs propriétés photocatalytiques.

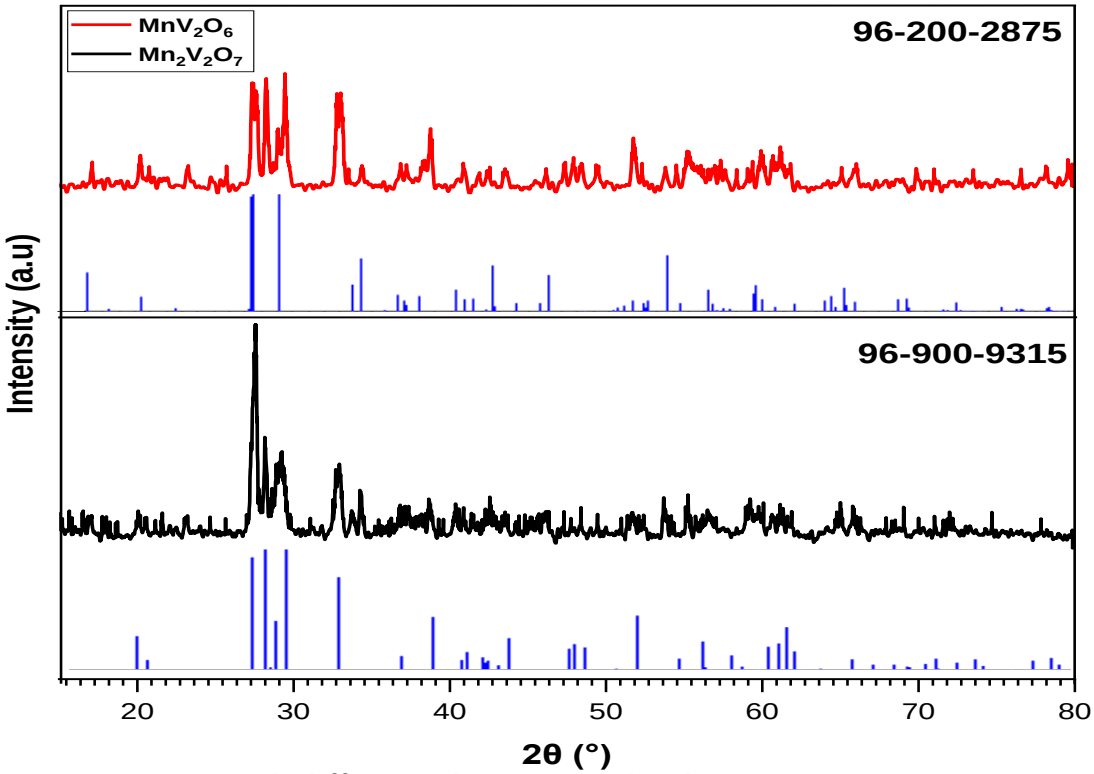

Figure 34. Diagrammes de diffraction des rayons X des phases MnV_2O_6 et $Mn_2V_2O_7$ synthétisées

La synthèse hydrothermale indique que les photocatalyseurs à structure unique peuvent être produits à basse température sans calcination. Il s'agit d'une alternative attrayante et économique à d'autres approches de synthèse qui nécessitent un traitement thermique supplémentaire Le spectre DRX présente des pics relativement larges, ce qui est typique des particules cristallines. La taille moyenne des cristallites a été calculée en utilisant l'équation de Scherrer et le logiciel EVA. Les résultats sont présentés dans le tableau 6. La taille des cristallites varie de 112,5 nm à 75,6 nm pour MnV_2O_6, tandis que la taille des cristallites de $Mn_2V_2O_7$ est plus petite. Elle varie de 63,4 nm à 59,3 nm. Ces résultats prouvent que les différentes phases cristallines observées peuvent clairement influencer la taille des cristaux susceptible d'avoir de solides propriétés photocatalytiques.

Tableau 6. Résumé des techniques de caractérisation

Code de l'échantillon	composition élémentaire EDX (% poids)			DRX- Taille moyenne des cristallites (nm)	ICP-OES		DRS- Band interdite (eV)	Surface spécifique BET (m^2/g)	Efficacité Photocatalytique (%)
	Efficacité pondérale (%) de Mn	Efficacité pondérale (%) de V	Efficacité pondérale (%) de O		Mn ppm	V ppm			
MnV_2O_6	43.06 ±2.06	27.81±1.82	29.13±9.32	75.6 to 112.5	45.86	30.89	1.96	9.17	92.88
$Mn_2V_2O_7$	47.36±2.32	39.02±1.77	13.6±11.02	63.4 to 59.3	55.60	22.33	1.82	18.69	99.58

Les résultats du MEB sont illustrés à la figure 35. La structure des grains de la phase MnV_2O_6 ont des formes bien définies et une distribution de taille relativement importante allant de 1 à 9 µm, selon la morphologie observée. Les images obtenues au microscope électronique à balayage (MEB) de la poudre de $Mn_2V_2O_7$ montrent la présence de grosses particules sous forme de bâtonnets allongés dont la longueur varie de 0,2 à 1,4 µm. La distribution de la taille des particules des catalyseurs a été estimée à l'aide de l'analyse des images MEB à l'aide du logiciel Image J. Les résultats de l'ajustement de la distribution gaussienne utilisé pour traiter les données obtenues sont illustrés dans la Figure 36. Les analyses EDX et ICP ont été utilisées

pour déterminer la composition élémentaire. La présence de manganèse, de vanadium et d'oxygène est confirmée par les deux résultats obtenus dans le tableau 6.

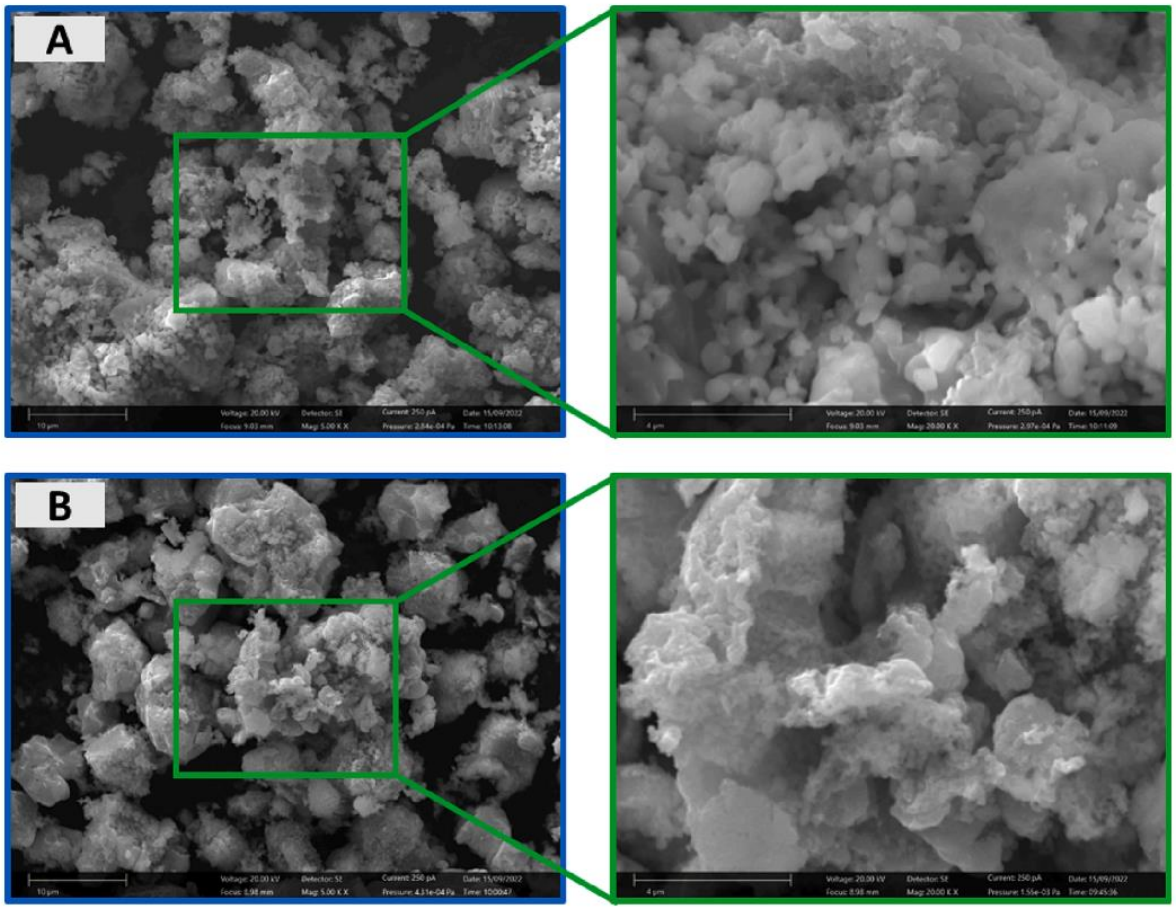

Figure 35. Images MEB des synthèses (A) $Mn_2V_2O_7$ et (B) mnv_2o_6 à différents grossissements**.**

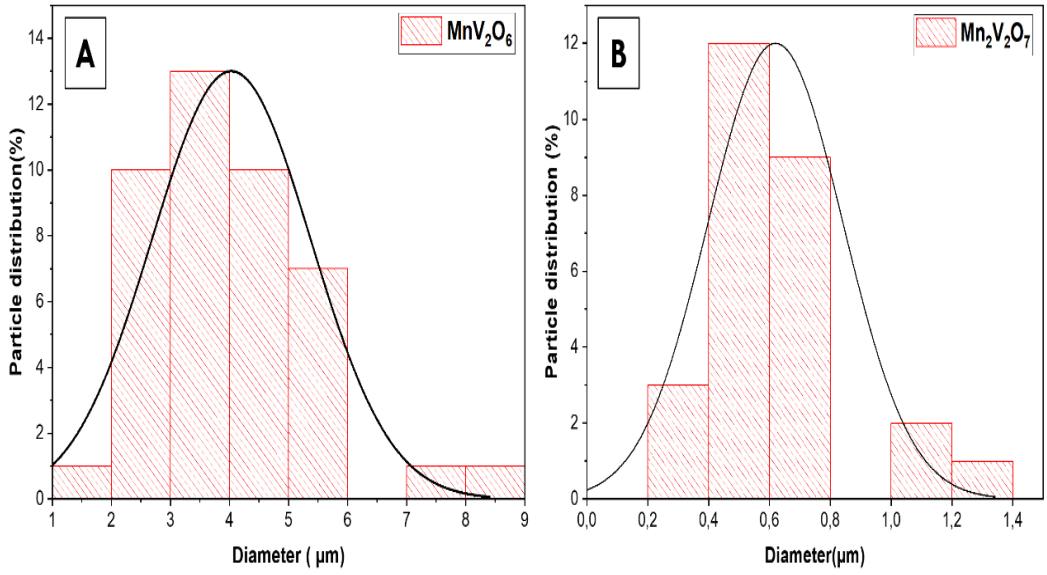

Figure 36. Distribution de la taille des particules des photocatalyseurs MnV_2O_6 et $Mn_2V_2O_7$

Le spectre FT-IR observé à 400-4000 cm^{-1} pour les matériaux MnV_2O_6 et $Mn_2V_2O_7$ obtenus à 180 ◦C pendant 18 h, montre les liaisons caractéristiques liées aux vibrations moléculaires des matériaux synthétisés, comme le montre la Figure 37, le pic observé près de 1600 cm^{-1} correspond aux modes de vibration de flexion et d'étirement liés à la molécule H_2O ou aux hydroxyles absorbés. Cela suggère que l'échantillon peut contenir de l'eau ou des groupes hydroxyles, qui peuvent être soit physiquement adsorbés ou chimiquement liés à la surface du matériau. En outre, les bandes apparaissant entre 491 et 500 cm^{-1} et celles observées entre 491 et 500 cm^{-1} sont causées par les vibrations d'étirement du Mn = O [52]. Cela indique la présence d'oxyde de manganèse dans l'échantillon.

En outre, le spectre FT-IR montre des pics dans la gamme de 500 à 720 cm^{-1} qui correspondent à la bande d'étirement symétrique et asymétrique de V-O-V. symétrique et asymétrique de V-O-V. Cela confirme la formation d'oxydes mixtes de composés de manganèse et de vanadium, ce qui suggère la présence de manganèse et de vanadium dans l'échantillon [53,54]

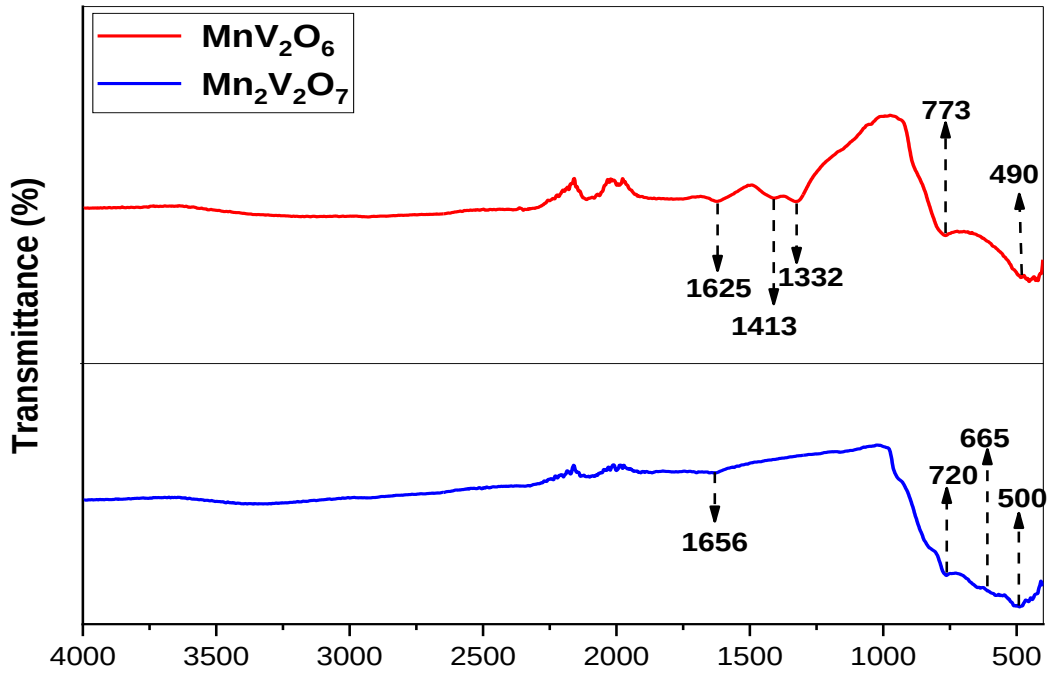

Figure 37. Spectre FT-IR des matériaux MnV_2O_6 et $Mn_2V_2O_7$ synthétisés

La composition de la surface et les états chimiques des matériaux MnV_2O_6 et $Mn_2V_2O_7$ ont été étudiés à l'aide de la spectroscopie photoélectronique à rayons X. Les mesures XPS n'ont pas révélé de différences significatives dans la chimie de surface des catalyseurs. Le spectre d'étude illustré à la Figure 38. La composition chimique de MnV_2O_6 et $Mn_2V_2O_7$ tels que préparés est (approximativement le même spectre d'étude obtenu pour les deux oxydes). Le pic

du signal C1s est apparu à environ 284,8 eV, ce qui correspond à une contamination atmosphérique ou au carbone formé pendant le processus hydrothermal. La composition déterminée par les analyses EDS et ICP est confirmée par le spectre d'étude de la figure 37. **Le tableau 7** résume les concentrations atomiques de surface et les aires des états de valence de ces éléments V, Mn et O de ces catalyseurs. Les pics des trois éléments constitutifs des deux catalyseurs, à savoir

Mn (Mn2p), V (V2p) et O (O1s), sont respectivement de 642.04, 529.88 et 516.96 eV [40,55].

Le spectre Mn 2p à haute résolution pour les deux oxydes (Figure 39). Les pics d'énergie de liaison à 640,5 et 655 eV peuvent être attribués à Mn 2p3/2 et Mn 2p1/2, respectivement, de Mn^{2+}. Cela indique que Mn existe sous forme de cations métalliques bivalents. Les doublets spin-orbite V 2p1/2 et V 2p3/2 ont produit les pics d'énergie de liaison à 525,8 et 518 eV, respectivement (Fig. 38b et 6d). Ces positions de pic indiquent la présence d'ions V^{5+}. En outre, le pic principal à 530,7 eV peut être attribué à la liaison étirée V-O. La position de ces pics indique la présence d'ions V^{5+} peut être attribué à la liaison étirée V-O.

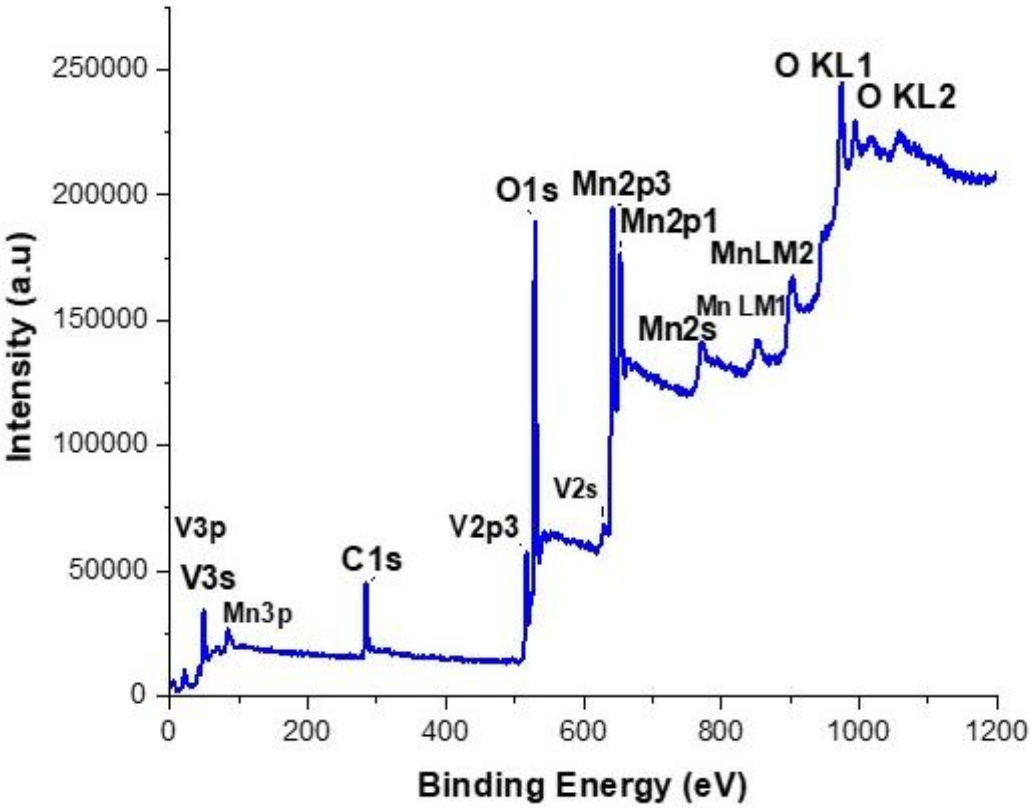

Figure 38. Spectre des particules de MnVO par spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS)

Tableau 7. Résultats XPS des deux oxydes synthétisés.

Catalyseur	Résultats XPS					
	V2p (V^{5+})		**Mn2p (Mn^{2+})**		**O1s**	
	Surface (P) CPS. eV	**Pourcentage atomique (%)**	**Surface (P) CPS. eV**	**Pourcentage atomique (%)**	**Surface (P) CPS. eV**	**Pourcentage atomique (%)**
MnV_2O_6	48537.34	11.76	68882.92	13.09	62904.12	49.32
$Mn_2V_2O_7$	28754.11	5.18	46897.85	19.73	9664.45	49.89

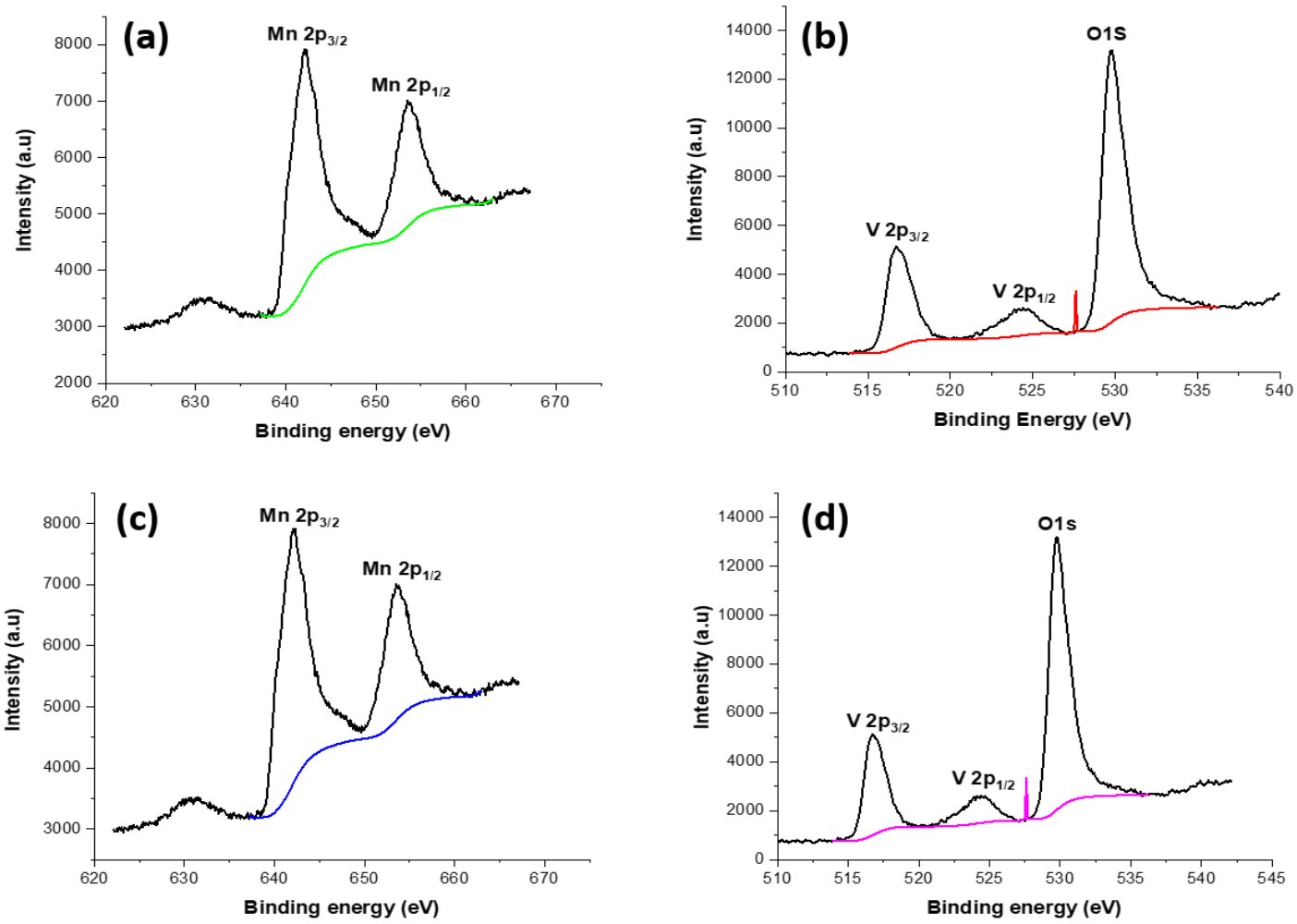

Figure 39. (a) Résultats XPS de Mn2p, (b) V2p et séparation O1s pour $Mn_2V_2O_7$; (c) Résultats XPS de Mn2p, (d) V2p et séparation O1s pour MnV_2O_6

Pour étudier les bandes interdites directes des matériaux MnV_2O_6 et $Mn_2V_2O_7$, nous avons recouru au diagramme de Tauc, qui permet de déterminer l'énergie de la bande interdite d'un matériau en analysant ses spectres d'absorption optique [56]. Selon cette méthode, le coefficient d'absorption (a) est tracé en fonction de l'énergie des photons (hν), et la courbe qui en résulte est extrapolée sur l'axe de l'énergie pour déterminer l'énergie de la bande interdite (Eg) du matériau. Le diagramme de Tauc pour les photocatalyseurs MnV_2O_6 et $Mn_2V_2O_7$ a été illustré à la Figure 40.B où le $(\alpha h\nu)^2$ est tracé en fonction de l'énergie des photons. L'ajustement linéaire du tracé de chaque matériau révèle une énergie de bande interdite de 1,96 eV et 1,82 eV, respectivement. On peut donc en déduire que les deux matériaux sont efficaces dans le domaine de la lumière visible pour les applications photocatalytiques, du fait que l'énergie de leur bande interdite varie dans le domaine visible (environ 1,6-3,0 eV).

En vue d'estimer les positions des bandes des catalyseurs MnV_2O_6 et $Mn_2V_2O_7$, il a fallu déterminer les énergies de la bande de conduction (CB) et de la bande de valence (VB) des catalyseurs MnV_2O_6 et $Mn_2V_2O_7$ à l'aide des équations suivantes :

$$E_{CB} = \chi - Ee - 0.5Eg \quad (2)$$

$$E_{VB} = E_{CB} + Eg \quad (3)$$

Où E_{CB}, E_{VB}, Ee et χ correspondent respectivement au potentiel des bandes CB et VB, à l'énergie des électrons libres par rapport à l'hydrogène (4,5 eV) et à l'électronégativité (χ) du semi-conducteur.

La valeur de χ pour MnV_2O_6 et $Mn_2V_2O_7$ peut être calculée à partir de l'Eq. (4), où a, b et c représentent les nombres d'atomes dans le composé [57]:

$$X = [\chi(A)^a \chi(B)^b \chi(C)^c]^{1/(a+b+c)} \quad (4)$$

$$\chi MnV_2O_6 = (\chi(Mn)^1 \chi(V)^2 \chi(O)^6)^{1/9} \quad (5)$$

$$\chi Mn_2V_2O_7 = (\chi(Mn)^2 \chi(V)^2 \chi(O)^7)^{1/11} \quad (6)$$

Les valeurs χ de Mn, V et O sont respectivement de 3,72 eV, 3,6 eV et 7,54 eV, respectivement. Suite au calcul effectué à l'aide de l'Eq. (5), la valeur du χ pour MnV_2O_6 est de 5,91 eV et la valeur d'Eg pour MnV_2O_6 est de 1,96 eV (obtenue par la méthode Toc). Par conséquent, les valeurs E_{CB} et E_{VB} pour MnV_2O_6 sont déterminées comme étant de 0,43 eV et de 2.39 eV.

De la même manière, la valeur de χ pour $Mn_2V_2O_7$ est de 5,80 eV, calculée à partir de de l'Eq. (6) et la valeur obtenue de Eg est de 1.82 eV, ainsi, les valeurs E_{CB} et E_{VB} pour $Mn_2V_2O_7$ ont été déterminées comme étant 0,38 eV et 2,20 eV.

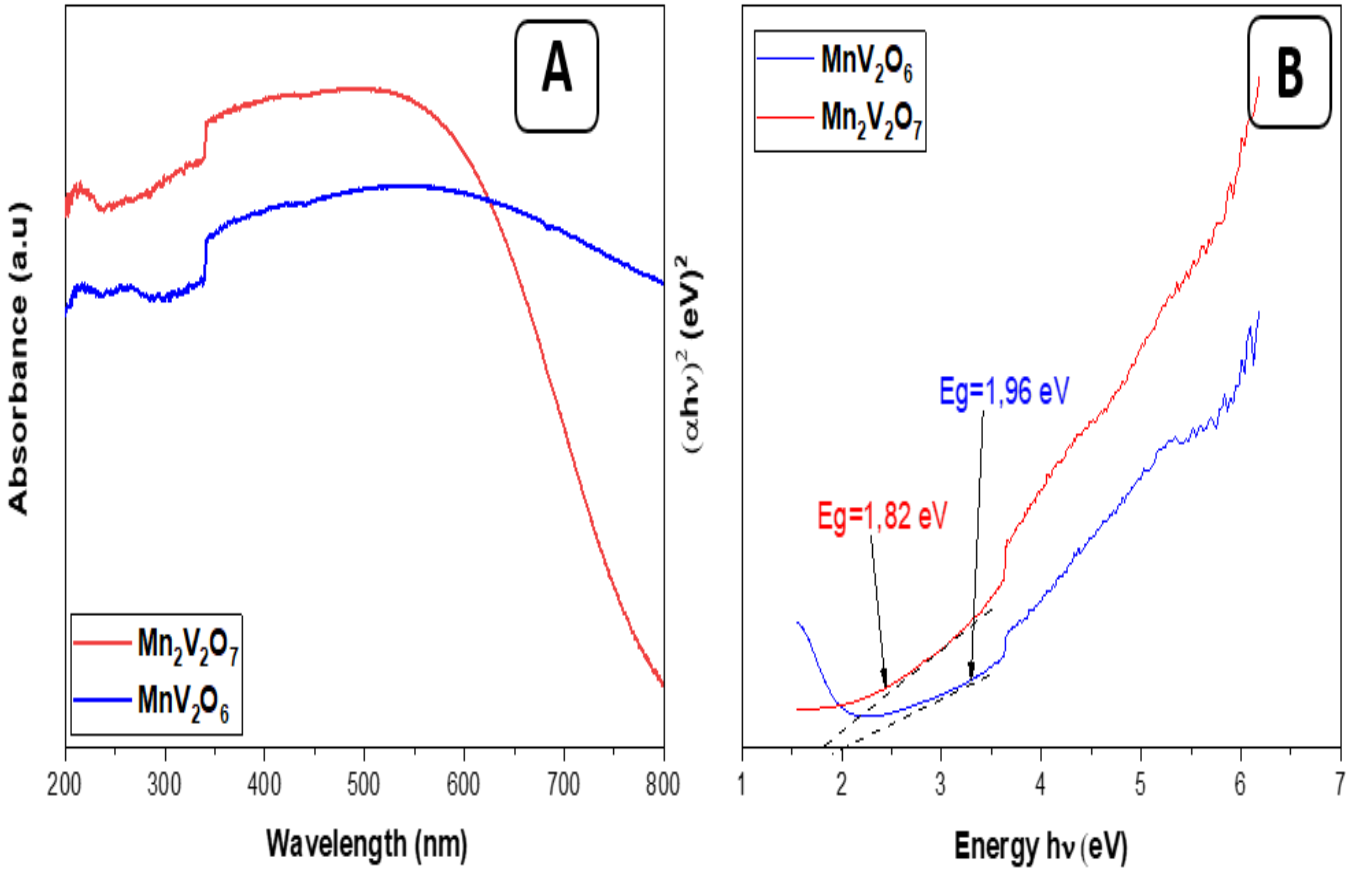

Figure 40. (A) DRS UV-vis et (B) le tracé de (αhυ) 2 en fonction de hυ du MnV_2O_6 comparé au $Mn_2V_2O_7$.

II-2.Comparaison de l'activité photocatalytique des matériaux MnV_2O_6 et $Mn_2V_2O_7$ sous irradiation visible

La figure 41A illustre la dégradation du BPB sur les photocatalyseurs MnV_2O_6 et $Mn_2V_2O_7$. Toutes les expériences ont été réalisées avec des concentrations initiales de 1 g/L de catalyseurs et 20 mg/L de BPB. La photolyse et l'adsorption, comme le montre la figure 41A, n'ont pas entraîné de dégradation significative du BPB. La capacité d'adsorption de MnV_2O_6 et $Mn_2V_2O_7$ est inférieure à 15 %, et la photolyse n'a pas montré d'effet significatif sur la dégradation du BPB sous illumination de lumière visible pendant toute la durée du test (120 min), ce qui confirme que dans les conditions actuelles, l'illumination visible seule ne suffit pas à dégrader le colorant BPB. Par conséquent, la réaction photocatalytique commence après l'équilibre d'adsorption (Figure 41A). Ainsi, après seulement 10 minutes d'illumination visible, le taux de dégradation du BPB par MnV_2O_6 et $Mn_2V_2O_7$ a atteint 89,49 % et 69,18 %, respectivement, puis ce taux atteint 99,58 % et 92,88 %, respectivement, après 80 minutes supplémentaires. Ce rendement élevé de $Mn_2V_2O_7$ pourrait être lié à ses propriétés d'absorption élevées de la lumière visible, comme le confirment les résultats des spectres de réflectance diffuse UV-vis (Figure

40) et sa bande interdite plus petite (1,82 eV) par rapport à MnV_2O_6 (1,96 eV) qui était plus adapté à l'activation par la lumière visible. D'autre part, la surface spécifique élevée de $Mn_2V_2O_7$ (18,69 m^2 /g) comparée à celle de MnV_2O_6 (9,17 m^2 /g) (tableau 6) peut également jouer un rôle critique dans l'amélioration de son activité photocatalytique [58]. En outre, la carence en oxygène provoque une accumulation d'un grand nombre d'électrons libres dans la bande de valence, ce qui entraîne l'introduction de certains nouveaux niveaux d'énergie dans la bande interdite de $Mn_2V_2O_7$ [59].

La réduction de la DCO est un facteur clé dans l'évaluation de l'efficacité de la dégradation des polluants organiques notamment les colorants. Comme le montre la figure 41B, les résultats de l'élimination de la DCO ont été obtenus sur les catalyseurs en utilisant la méthode du tube à reflux fermé (5220D), et la DCO a été réduite de 41,2 mg/L à 1,37 mg/L pour $Mn_2V_2O_7$ et à 4,21 mg/L pour MnV_2O_6, ce qui confirme la forte minéralisation.

L'équation suivante a été utilisée pour réaliser une étude cinétique de l'élimination photocatalytique du BPB par les matériaux synthétisés :

$$Ln(C)/C_0 = Kt \quad (7)$$

Où C_0 et C sont respectivement la concentration initiale et la concentration de BPB après un temps défini et k (min^{-1}) est la constante de vitesse du pseudo-premier ordre, et a été calculée à partir de la pente tracée entre $ln(C)/C_0$ et le temps de variation t.

D'après les tracés cinétiques affichés à la Figure 41C, les photocatalyseurs synthétisés correspondent au modèle cinétique du pseudo-premier ordre sous irradiation de lumière visible avec un bon coefficient de corrélation (R_2 = 0,96235). La phase $Mn_2V_2O_7$ présente la constante de vitesse photocatalytique la plus élevée (k = 0,0204 min^{-1}) environ deux fois plus élevée que celle de MnV_2O_6 (k = 0,0125 min^{-1}).

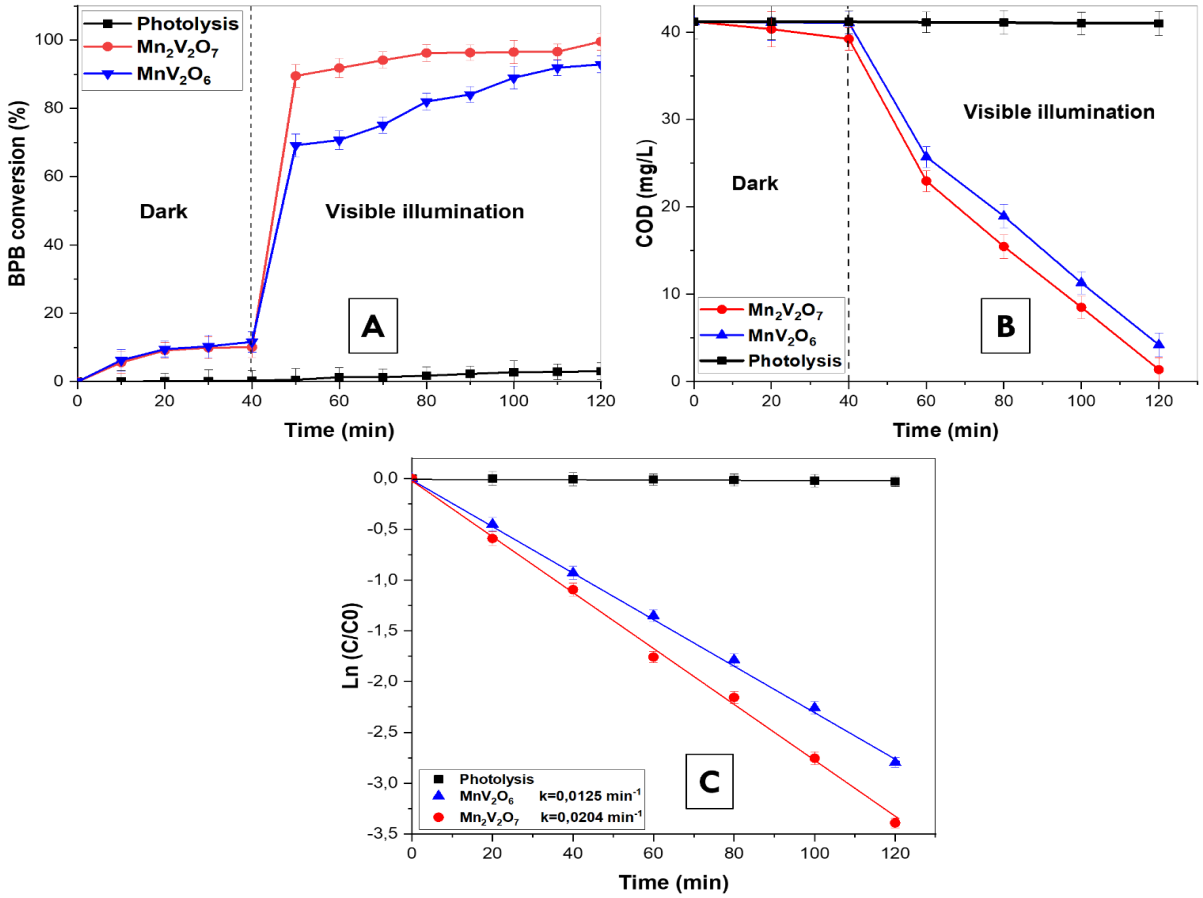

Figure 41. (A) Adsorption et photodégradation du colorant BPB sur les catalyseurs MnV_2O_6 et $Mn_2V_2O_7$ dans des conditions optimales (temps de réaction 120 min ; C_0 = 20 mg L^{-1} ; l'addition de catalyseur 1 g L^{-1}) sous illumination de lumière visible ; **(B)** DCO de la conversion du BPB en utilisant MnV_2O_6 et $Mn_2V_2O_7$; **(C)** Graphique Ln (C/C_0) de la dégradation du BPB.

II-3. Effet des paramètres opérationnels

L'effet des variables opérationnelles telles que la concentration initiale du colorant, le pH et la masse du catalyseur a été étudié afin de déterminer les paramètres opérationnels optimaux pour une dégradation maximale du BPB [60].

Les figures 42 A et B examinent l'influence du pH sur l'efficacité de la photodégradation du BPB en utilisant les photocatalyseurs MnV_2O_6 et $Mn_2V_2O_7$. Le pH initial de la solution est un facteur significatif qui peut affecter l'efficacité du photocatalyseur en changeant ses propriétés de surface. L'interprétation de l'effet du pH sur l'efficacité du processus de photodégradation des colorants est une tâche très difficile en raison de ses multiples rôles [61].

Il est tout d'abord lié à l'état d'ionisation de la surface selon les réactions suivantes :

$$MnVH + H^+ = MnVOH_2^+ \quad (8)$$

$$MnVOH + OH^- = MnVO^- + H_2O \ (9)$$

Le pH de la solution de BPB a été ajusté à l'aide de solutions de HCl (0,1 M) ou de NaOH (0,1 M) avec une masse de catalyseur de 1 g/L et une concentration de la solution de BPB de 20 mg/L.

Il est important de prendre en compte le pH de la solution lors de la conception de systèmes photocatalytiques pour la dépollution de l'environnement et d'autres applications. La figure 42A montre qu'à un pH acide (pH = 3 ; pH = 5), le taux de dégradation du BPB diminue par rapport au pH initial pour les catalyseurs MnV_2O_6 et $Mn_2V_2O_7$. Cela pourrait s'expliquer par le fait qu'à un pH acide, l'agglomération des particules des catalyseurs chargés positivement tend à diminuer l'adsorption du colorant et l'absorption des photons, ce qui réduit l'activité photocatalytique globale. Cependant, à un pH alcalin (pH = 10), l'efficacité de la dégradation du BPB est restée pratiquement la même pour les deux catalyseurs. Cela est dû à une augmentation des radicaux hydroxyles à un pH alcalin, qui peut améliorer l'activité photocatalytique en favorisant la formation d'espèces réactives plus nombreuses [61]. Le taux de dégradation du colorant BPB augmente avec le pH. De manière générale, les résultats suggèrent que le pH de la solution peut avoir un effet significatif sur l'efficacité des photocatalyseurs MnV_2O_6 et $Mn_2V_2O_7$ pour la dégradation du BPB. Pour étudier l'effet des quantités de MnV_2O_6 et $Mn_2V_2O_7$ sur l'efficacité de l'élimination du BPB, une série de tests a été réalisée en changeant la quantité de catalyseurs de 0,5 à 3 g/L dans une solution de BPB d'une concentration de 20 mg/L et à un pH initial à température ambiante [62].

D'après la figure 42C, l'efficacité d'élimination du BPB pour les deux matériaux augmente avec la quantité de catalyseur. Après 120 min d'utilisation de 1 g/L de catalyseur, l'efficacité d'élimination a atteint 99,32% pour $Mn_2V_2O_7$ et 96,3 % pour MnV_2O_6. Cependant, l'ajout d'une quantité supplémentaire du catalyseur entraîne une diminution de l'efficacité d'élimination. En effet, la quantité de catalyseur constitue un paramètre déterminant pour la dégradation photocatalytique, dans la mesure où elle fournit des sites actifs pour la réaction et joue sur la façon dont la lumière peut être transmise dans la suspension du catalyseur sans aucun obstacle. Ainsi, une augmentation de la concentration du catalyseur entraîne la production d'un plus grand nombre de paires électrons/trous, ce qui accroît l'efficacité photocatalytique. Néanmoins, une quantité excessive de catalyseur peut réduire l'efficacité catalytique en empêchant les photons d'atteindre la surface du catalyseur [58].Par ailleurs, ces résultats suggèrent que la quantité de catalyseur est un paramètre crucial dans l'optimisation de l'efficacité de la

dégradation photocatalytique à l'aide de MnV_2O_6 et $Mn_2V_2O_7$ pour l'élimination du BPB. Une quantité appropriée de catalyseur doit être choisie pour obtenir la meilleure efficacité photocatalytique.

Les résultats de la figure 42D illustrent l'effet de la concentration de la solution de BPB sur l'efficacité de la dégradation en utilisant 1 g/L de chaque catalyseur à un pH initial. Les résultats obtenus montrent que la concentration de la solution de BPB joue un rôle vital dans l'efficacité de la dégradation et donc dans l'amélioration de la performance globale du processus photocatalytique.

À mesure que la concentration de BPB augmente de 20 à 40 mg/L, l'efficacité de la dégradation diminue. Cette dernière peut être expliquée du fait que, lorsque la concentration du colorant est plus élevée, la lumière visible est incapable d'atteindre le catalyseur, ce qui entraîne une diminution de l'efficacité de la dégradation et donc une diminution du taux d'activation des catalyseurs. Ce phénomène peut limiter la génération des espèces réactives, qui sont responsables de la dégradation du BPB. Cela pourrait empêcher le contact effectif du colorant BPB avec l'oxygène du radical généré par e^-/ h^+. La quantité éliminée pourrait être liée à l'efficacité photonique des catalyseurs. Une hypothèse a été émise selon laquelle, l'amélioration de l'efficacité photonique à une performance de dégradation élevée pour de faibles concentrations de colorants organiques est due à une augmentation de la fréquence des collisions entre les molécules de colorants organiques et les photons, par opposition à une diminution à une concentration élevée de colorants organiques, qui produit une faible efficacité photonique [63].

De ce fait, en vue d'obtenir une efficacité de dégradation photocatalytique importante, il convient de choisir une concentration optimale de BPB afin que la lumière visible puisse atteindre efficacement la surface du catalyseur et favoriser la génération des espèces réactives.

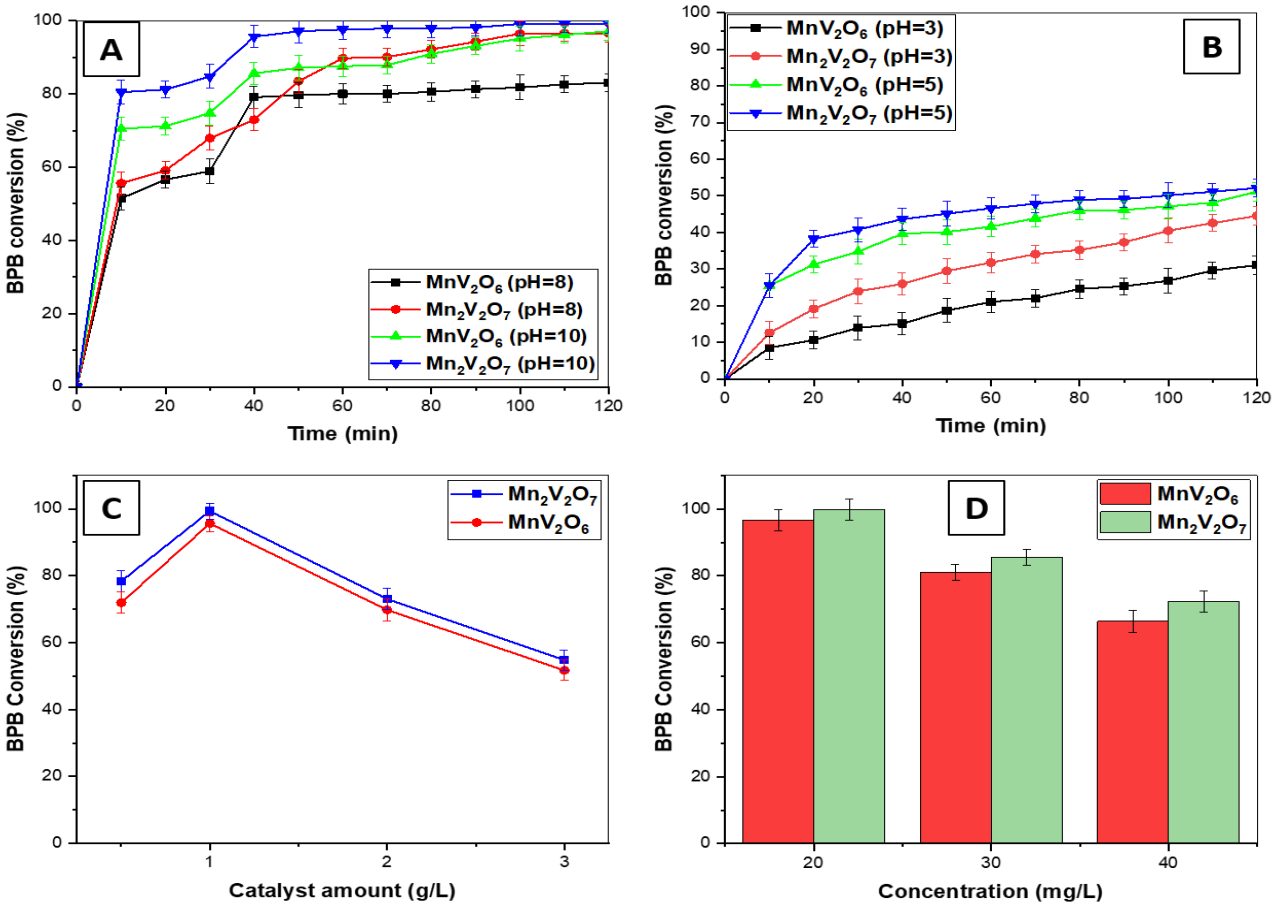

Figure 42. (A) et (B) Effet du pH initial de la solution sur l'efficacité de la dégradation à l'aide de catalyseurs sous illumination par lumière visible ; (C) L'effet de la quantité de catalyseurs sur la conversion du BPB (D) Effet de la concentration initiale de BPB sur la dégradation photocatalytique en utilisant les deux catalyseurs

II-4. Expérience de piégeage des espèces actives

Nous avons effectué des essais de piégeage radicalaire afin de déterminer les principales espèces actives générées au cours du processus de dégradation photocatalytique pour étudier le mécanisme de la photodégradation du BPB. Les principales espèces actives impliquées dans le processus de dégradation photocatalytique sont les trous (h^+), les radicaux hydroxyles ($\cdot OH$), les électrons (e^-) et les radicaux superoxydes ($\cdot O_2^-$). Au cours du test de piégeage, 10 mg de chaque catalyseur (MnV_2O_6 et $Mn_2V_2O_7$) et 10 mM de piégeurs de radicaux (isopropanol, EDTA-2Na, nitrate d'argent et benzoquinone) ont été ajoutés à 50 ml d'une solution de BPB à 20 ppm. Tout en maintenant les mêmes conditions expérimentales.

La figure 43A illustre le pourcentage de conversion en utilisant différents agents de piégeage. L'ajout d'EDTA-2Na et de SN a légèrement modifié la photodégradation du BPB. Néanmoins, la conversion pour les deux catalyseurs est significativement réduite. Avec l'ajout d'un piégeur de ($\cdot OH$) et de ($\cdot O_2^-$), $Mn_2V_2O_7$ est passé de 99,32% à 37,32% et 48,95%,

respectivement. On peut donc conclure que le radical superoxyde et le radical hydroxyle sont les espèces réactives responsables de la photodégradation du BPB. En se basant sur ces résultats, il est possible de proposer un mécanisme de dégradation (Figure 44) comme indiqué, l'irradiation de la lumière visible excite le catalyseur (MnV_2O_6 et $Mn_2V_2O_7$), et les électrons sont transférés dans la bande de conduction et laissent les trous dans la bande de valence, les trous réagissent avec les molécules de H_2O pour générer les radicaux hydroxyles (·OH) tandis que les électrons réagissent avec l'oxygène pour produire des radicaux superoxydes par la réaction ($\cdot O_2^-$) qui sont responsables de la photodégradation du BPB comme le confirme l'expérience de piégeage des tests d'espèces actives [64]. En outre, le mécanisme proposé est spécifique aux conditions utilisées dans cette étude et peut varier dans d'autres conditions expérimentales. Le mécanisme de la dégradation photocatalytique peut être supposé comme suit :

$$\text{Photocatalyseur} + h\nu \rightarrow \text{photocatalyseur} + e^-_{CB} + h^+_{VB} \quad (10)$$

$$h^+ + H_2O \rightarrow \cdot OH + H^+ \quad (11)$$

$$e^- + O_2 \rightarrow \cdot O^-_2 \quad (12)$$

$$\cdot OH + \cdot O_2^- + \text{BPB} \rightarrow \text{Produits de dégradation} \quad (13)$$

Les résultats du test de stabilité photocatalytique des deux matériaux synthétisés sont illustrés à la Figure 43B. Le test consiste à recycler les catalyseurs et à évaluer leur performance dans la décoloration du BPB sous l'effet de la lumière visible pendant cinq cycles. Après chaque cycle, les suspensions ont été lavées, centrifugées et séchées pour les essais ultérieurs. Selon les résultats obtenus, les deux catalyseurs présentent une bonne stabilité photocatalytique, comme le montre la figure 43B, une légère diminution de la conversion du BPB après cinq cycles. Cela suggère que les catalyseurs peuvent maintenir leur activité photocatalytique pendant plusieurs cycles. Les matériaux MnV_2O_6 et $Mn_2V_2O_7$, dont les performances ne diminuent que très peu, même après plusieurs cycles de recyclage, font preuve d'une excellente stabilité. Cela laisse supposer que ces matériaux conviennent parfaitement aux applications photocatalytiques qui requièrent une stabilité et une durabilité à long terme.

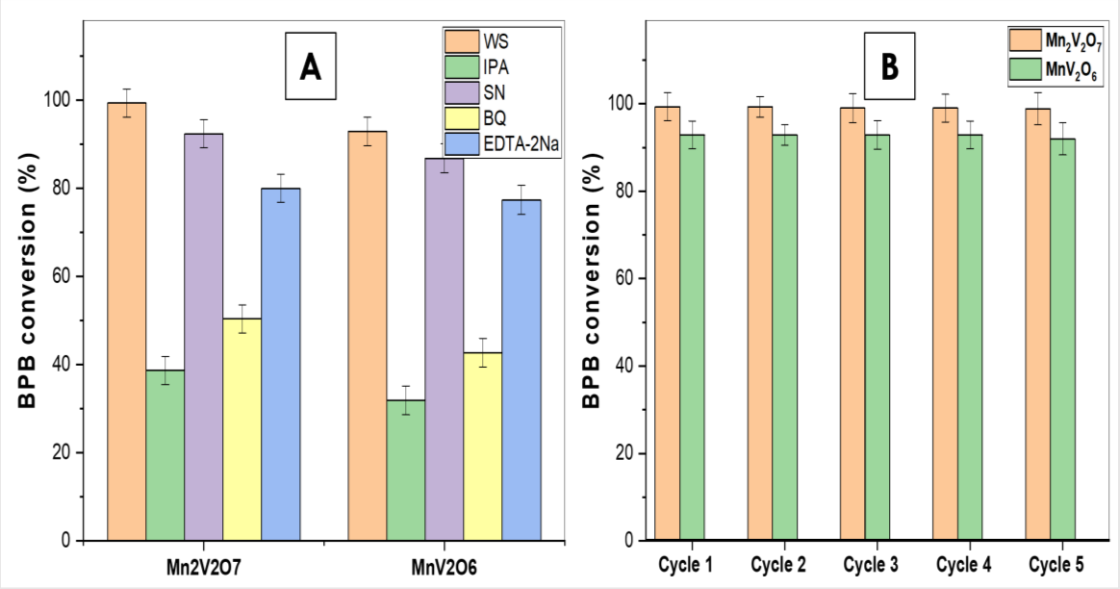

Figure 43. (A) Expérience de piégeage des espèces actives pendant la conversion du BPB en utilisant MnV_2O_6 et $Mn_2V_2O_7$, **(B)** pourcentages de conversion du BPB pendant les cycles consécutifs en utilisant MnV_2O_6 par rapport à $Mn_2V_2O_7$.

De nombreux travaux ont été consacrés à la photodégradation du BPB par l'utilisation de différents catalyseurs. Le tableau 8 souligne que les matériaux synthétisés par voie hydrothermale présentent une activité photocatalytique supérieure à celle des autres matériaux rapportés, ce qui indique que la composition de nos matériaux peut présenter des avantages par rapport aux matériaux précédents pour la dégradation du BPB sous illumination par la lumière visible.

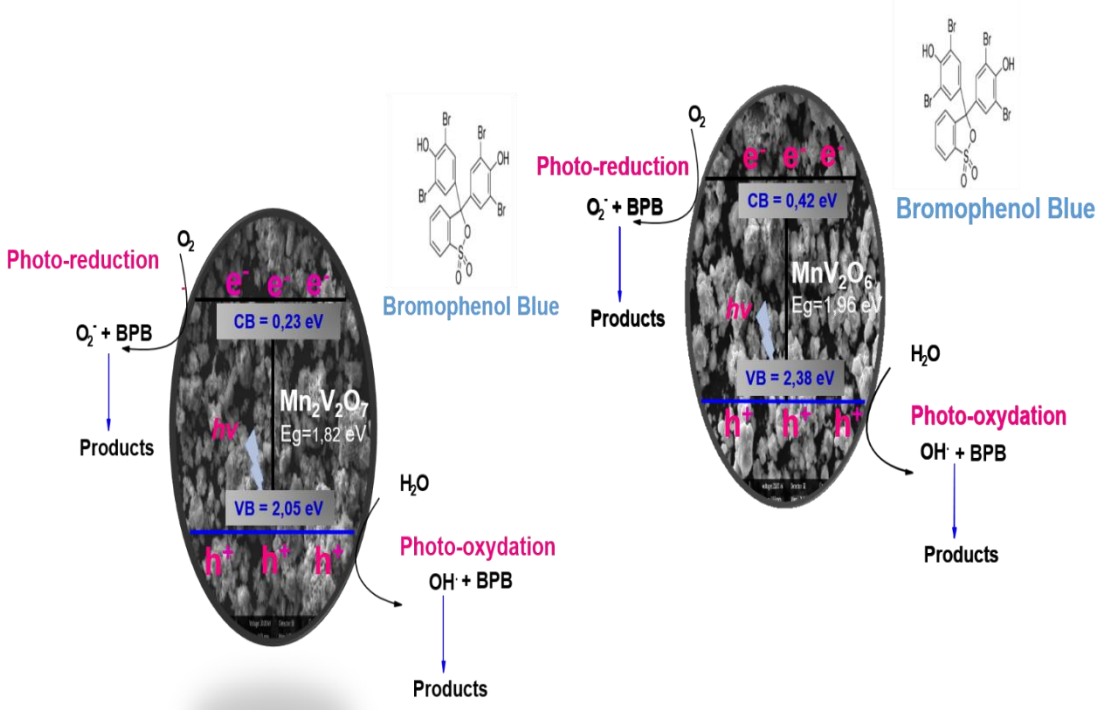

Figure 44. Mécanisme probable démontrant la dégradation photocatalytique du colorant BPB

Tableau 8. Comparaison entre le présent travail et d'autres photocatalyseurs pour la dégradation du bleu de bromophénol.

Photocatalyseur	Concentration de la solution (ppm)	Pourcentage de Dégradation (%)	Temps de Dégradation (min)	Méthode de synthèse	Type d'éclairage	Référence
MnV_2O_6	20	96.58	120	Hydrothermale	Visible light	Présent travail
$Mn_2V_2O_7$		99,88				
$CuFe_2O_4$	30	98	120	Co-précipitation	UV	[62]
Sn-ZnS	10	96	300	Co-précipitation	-	[26]
MoS_2	10	89.9	120	Hydrothermale	UV	[63]
$Na_2Ti_6O_{13}$	20	80-95	240	Hydrothermale	UV-Vis et solaire	[64]
β-Bi_2O_3	10	96	160	Solvothermale	Solaire	[65]
TiO_2 dopé au charbon actif (A) et à la clinoptilolite (Z)	15	80	60	Co-Précipitation	UV	[66]
AgBr-ZnO	7	86.93	50	Précipitation	Visible	[67]

Conclusion

Dans le présent travail, une technique simple a été étudiée pour la production de MnV_2O_6 et $Mn_2V_2O_7$ avec une pureté et une cristallinité élevées, de même que la capacité de contrôler la taille, la forme et la composition des matériaux obtenus. En outre, la synthèse hydrothermale peut être réalisée à des températures relativement basses (sans calcination), ce qui en fait une alternative plus respectueuse de l'environnement et plus rentable par rapport à d'autres approches de synthèse qui nécessitent une calcination à haute température. Dans l'ensemble, la synthèse hydrothermale de matériaux photocatalytiques est une méthode prometteuse pour produire des matériaux de haute qualité ayant des propriétés attrayantes pour une variété d'applications. Les analyses DRX, FTIR, MEB&EDX, BET, ICP et XPS ont toutes confirmé la formation des phases des matériaux. Les performances photocatalytiques des deux phases pour la dégradation du BPB étaient prometteuses. Plus précisément, l'efficacité photocatalytique de $Mn_2V_2O_7$ synthétisé dans des conditions hydrothermales était plus élevée que celle de l'autre phase synthétisée. D'après les expériences de piégeage des espèces actives, les ions superoxydes ($.O_2^-$) et les radicaux hydroxyles ($\cdot OH$) ont joué les rôles principaux dans le processus photocatalytique. Sur cette base, un mécanisme photocatalytique a été proposé. D'un point de vue économique, cette préparation économe en énergie du photocatalyseur à base de vanadate de manganèse est attrayante et peut être potentiellement utilisée dans le traitement des eaux usées.

Références Bibliographiques

[1] S.M. Mahdavian, M. Ahmadpour Borazjani, H. Mohammadi, M.R. Asgharipour, H. Najafi Alamdarlo, Assessment of food-energy-environmental pollution nexus in Iran: the nonlinear approach, Environ. Sci. Pollut. Res. 29 (2022) 52457–52472, https://doi.org/10.1007/s11356-022-19280-1.

[2] W. Tang, Y. Pei, H. Zheng, Y. Zhao, L. Shu, H. Zhang, Twenty years of China's water pollution control: Experiences and challenges, Chemosphere 295 (2022), 133875, https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2022.133875.

[3] S.K. Gupta, B. Rachna, A.K. Singh, R. Mungray, A.K. Bharti, K.K. Nema, S.I.M. Pant, Bioelectrochemical technologies for removal of xenobiotics from wastewater, Sustainable Energy Technol. Assess. 49 (2022), 101652, https://doi.org/10.1016/ j.seta.2021.101652.

[4] A. Rostami, A. Abdelrasoul, Z. Shokri, Z. Shirvandi, Applications and mechanisms of free and immobilized laccase in detoxification of phenolic compounds — A review, Korean J. Chem. Eng. 39 (2022) 821–832, https://doi.org/10.1007/ s11814-021-0984-0.

[5] I.A. Khan, J. Luo, H. Shi, Y. Zou, A. Khan, Z. Zhu, W. Xu, D. Wang, M. Huang, Mitigation of heterocyclic amines by phenolic compounds in allspice and perilla frutescens seed extract: The correlation between antioxidant capacities and mitigating activities, Food Chem. 368 (2022), 130845, https://doi.org/10.1016/J. FOODCHEM.2021.130845.

[6] K. Tanji, I. El Mrabet, Y. Fahoul, A. Soussi, M. Belghiti, I. Jellal, Y. Naciri, A. El Gaidoumi, A. Kherbeche, Experimental and theoretical investigation of enhancing the photocatalytic activity of Mg doped ZnO for nitrophenol degradation, Reac Kinet Mech Cat 136 (2) (2023) 1125–1142.

[7] R. Sivashankar, V. Sivasubramanian, K. Anand Kishore, A.B. Sathya, A. Thirunavukkarasu, R. Nithya, B. Deepanraj, Metanil Yellow dye adsorption using green and chemical mediated synthesized manganese ferrite: An insight into equilibrium, kinetics and thermodynamics, Chemosphere 307 (2022), 136218, https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2022.136218.

[8] W. Wang, P. Ma, Q. Zhao, S. Goorani, Beneficial properties of the biosynthesized silver/chitosan nanoparticles mediated by Mentha piperita in rats with heart failure following myocardial infarction, Inorg. Chem. Commun. 141 (2022), 109581, https://doi.org/10.1016/J.INOCHE.2022.109581.

[9] P. Wu, Z. Zhang, Y. Luo, Y. Bai, J. Fan, Bioremediation of phenolic pollutants by algae - current status and challenges, Bioresour. Technol. 350 (2022), 126930, https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2022.126930.

[10] M. Hrubˇsa, R. Alva, M.S. Parvin, K. Macakov ´ a, ´ J. Karlíˇckova, ´ J. Fadraersada, L. Koneˇcný, M. Moravcov´a, A. Carazo, P. Mladˇenka, Comparison of Antiplatelet Effects of Phenol Derivatives in Humans, Biomolecules 2022, Vol. 12, Page 117. 12 (2022) 117. 10.3390/BIOM12010117.

[11] A.A. Khan, J. Gul, S.R. Naqvi, I. Ali, W. Farooq, R. Liaqat, H. AlMohamadi, L. St ˇ ˇepanec, D. Juchelkova, ´ Recent progress in microalgae-derived biochar for the treatment of textile industry wastewater, Chemosphere 306 (2022), 135565,

https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2022.135565.

[12] A. Shokrollahi, E. Zare, Determination of acidity constants of bromophenol blue and phenol red indicators by solution scanometric method and comparison with spectrophotometric results, J. Mol. Liq. 219 (2016) 1165–1171, https://doi.org/ 10.1016/J.MOLLIQ.2016.01.050.

[13] S. Tarannum Nipa, R. Akter, · Al Raihan, · Shahriar Bin Rasul, · Uday Som, S. Ahmed, J. Alam, · Maksudur, R. Khan, S. Enzo, · Wasikur Rahman, State-of-the-art biosynthesis of tin oxide nanoparticles by chemical precipitation method towards photocatalytic application, 1 (n.d.) 3. 10.1007/s11356-021-17933-1.

[14] M.S.S. Abujazar, S.U. Karaagaç, ˇ S.S. Abu Amr, M.Y.D. Alazaiza, M.J. Bashir, Recent advancement in the application of hybrid coagulants in coagulation-flocculation of wastewater: A review, J. Clean. Prod. 345 (2022), https://doi.org/10.1016/J. JCLEPRO.2022.131133.

[15] A.A. El Hassani, K. Tanji, I. El Mrabet, Y. Fahoul, A. El Gaidoumi, A.T. Benjelloun, M. Sfaira, H. Zaitan, A. Kherbeche, A combined molecular dynamics simulation DFT calculations, and experimental study of the adsorption of Rhodamine B dye on kaolinite and hydroxyapatite in aqueous solutions, Surfaces and Interfaces 36 (2023), 102647, https://doi.org/10.1016/J.SURFIN.2023.102647.

[16] A. Dra, K. Tanji, A. Arrahli, E.M. Iboustaten, A. El Gaidoumi, A. Kherchafi, A. Chaouni Benabdallah, A. Kherbeche, Erratum: Valorization of oued sebou natural sediments (Fez-Morocco Area) as adsorbent of methylene blue dye: Kinetic and thermodynamic study (The Scientific World Journal (2020) 2020 (2187129) DOI: 10.1155/2020/2187129), Scientific World Journal. 2020 (2020). 10.1155/2020/ 4815767.

[17] A. Dra, K. Tanji, A. Arrahli, E.M. Iboustaten, A. El Gaidoumi, A. Kherchafi, A. C. Benabdallah, A. Kherbeche, Valorization of oued sebou natural sediments (fezMorocco area) as adsorbent of methylene blue dye: Kinetic and thermodynamic study, Scientific World Journal 2020 (2020) 1–8, https://doi.org/10.1155/2020/ 2187129.

[18] Y. De Luna, N. Bensalah, Review on the electrochemical oxidation of endocrinedisrupting chemicals using BDD anodes, Curr. Opin. Electrochem. 32 (2022), https://doi.org/10.1016/J.COELEC.2021.100900.

[19] S.M. Shalaby, S.W. Sharshir, A.E. Kabeel, A.W. Kandeal, H.F. Abosheiasha, M. Abdelgaied, M.H. Hamed, N. Yang, Reverse osmosis desalination systems powered by solar energy: Preheating techniques and brine disposal challenges – A detailed review, Energy Convers Manag. 251 (2022), https://doi.org/10.1016/J. ENCONMAN.2021.114971.

[20] H. Saleem, S.J. Zaidi, A.F. Ismail, P.S. Goh, A. Vinu, Recent advances in the application of carbon nitrides for advanced water treatment and desalination technology, Desalination 542 (2022), 116061, https://doi.org/10.1016/J. DESAL.2022.116061.

[21] S. Sharma, R. Kumar, P. Raizada, T. Ahamad, S.M. Alshehri, V.-H. Nguyen, S. Thakur, C.C. Nguyen, S.Y. Kim, Q. Van Le, P. Singh, An overview on recent progress in photocatalytic air purification: Metal-based and metal-free photocatalysis, Environ. Res. 214 (2022), 113995, https://doi.org/10.1016/J. ENVRES.2022.113995.

[22] K. Tanji, I. El Mrabet, Y. Fahoul, I. Jellal, M. Benjelloun, M. Belghiti, M. El Hajam,

Y. Naciri, A. El Gaidoumi, B. El Bali, H. Zaitan, A. Kherbeche, Epigrammatiprogress on the photocatalytic properties of ZnO and TiO2 based hydroxyapatite@ photocatlyst toward organic molecules photodegradation: A review, J. Water Process Eng. 53 (2023), 103682, https://doi.org/10.1016/J.JWPE.2023.103682.

[23] K. Tanji, Y. Fahoul, I. El Mrabet, H. Zaitan, A. Kherbeche, Combined Natural Mineral@ZnCoO System for Photocatalytic Degradation of Malachite Green Under Visible Radiation, Chemistry Africa. (2023) 1–16. 10.1007/S42250-023-00598-3/ METRICS.

[24] M. Belghiti, K. Tanji, L. El Mersly, I. Lamsayety, K. Ouzaouit, H. Faqir, I. Benzakour, S. Rafqah, A. Outzourhit, Fast and non-selective photodegradation of basic yellow 28, malachite green, tetracycline, and sulfamethazine using a nanosized ZnO synthesized from zinc ore, React. Kinet. Mech. Catal. 135 (2022) 2265–2278, https://doi.org/10.1007/S11144-022-02232-8/METRICS.

[25] H. Wang, X. Li, X. Zhao, C. Li, X. Song, P. Zhang, P. Huo, A review on heterogeneous photocatalysis for environmental remediation: From semiconductors to modification strategies, Chin. J. Catal. 43 (2022) 178–214, https://doi.org/10.1016/S1872-2067(21)63910-4.

[26] Y. Zhao, X. Huang, F. Gao, L. Zhang, Q. Tian, Z. Bin Fang, P. Liu, Study on water splitting characteristics of CdS nanosheets driven by the coupling effect between photocatalysis and piezoelectricity, Nanoscale 11 (2019) 9085–9090, https://doi. org/10.1039/C9NR01676G.

[27] C. Sun, J. Yang, M. Xu, Y. Cui, W. Ren, J. Zhang, H. Zhao, B. Liang, Recent intensification strategies of SnO2-based photocatalysts: A review, Chem. Eng. J. 427 (2022), 131564, https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2021.131564.

[28] K. Rokesh, M. Sakar, T.O. Do, Integration of aminosilicate functionalized-fullerene (C60) QDs on bismuth vanadate (BiVO4) nanolayers for the photocatalytic degradation of

pharmaceutical pollutant, Catal. Today 407 (2023) 252–259, https://doi.org/10.1016/J.CATTOD.2021.10.006.

[29] U. Shah, F.A. Jan, R. Ullah, Wajidullah, N. Salman, Tin Decorated Zinc Sulphide Nanoparticles for Photocatalytic Degradation of Bromophenol Blue Dye and Their Therapeutic Applications: A Kinetic and Thermodynamic Approach, ECS Journal of Solid State Science and Technology. 11 (2022), 033011, https://doi.org/10.1149/ 2162-8777/AC5C7E.

[30] C. Bogatu, M. Covei, M.I. Polo-Lopez, ´ A. Duta, S. Malato, Novel ZnO photocatalysts for pollutants' abatement under solar radiation at pilot plant scale, Catal. Today 413–415 (2023), 113947, https://doi.org/10.1016/J.CATTOD.2022.11.008.

[31] A. Purabgola, N. Mayilswamy, B. Kandasubramanian, Graphene-based TiO2 composites for photocatalysis & environmental remediation: synthesis and progress, Environmental Science and Pollution Research 2022 29:22. 29 (2022) 32305–32325. 10.1007/S11356-022-18983-9.

[32] Z. Li, S. Wang, J. Wu, W. Zhou, Recent progress in defective TiO2 photocatalysts for energy and environmental applications, Renew. Sustain. Energy Rev. 156 (2022), 111980, https://doi.org/10.1016/J.RSER.2021.111980.

[33] P. Pattanayak, P. Singh, N.K. Bansal, M. Paul, H. Dixit, S. Porwal, S. Mishra,T. Singh, Recent progress in perovskite transition metal oxide-based photocatalyst and photoelectrode materials for solar-driven water splitting, J. Environ. Chem. Eng. 10 (2022), 108429, https://doi.org/10.1016/J.JECE.2022.108429.

[34] S. Hassan, Estimation of Photovoltaic Performance of Dye Sensitized Solar Cell Using Self-Assembled Natural Dyes, (2022).

[35] J.N. Baby, B. Sriram, S.F. Wang, M. George, Integration of samarium vanadate/ carbon nanofiber through synergy: An electrochemical tool for sulfadiazine analysis, J. Hazard. Mater. 408 (2021), 124940, https://doi.org/10.1016/J. JHAZMAT.2020.124940.

[36] B. Sriram, J.N. Baby, Y.-F. Hsu, S.-F. Wang, M. George, Scheelite-type rare earth vanadates TVO4 (T = Ho, Y, Dy) electrocatalysts: Investigation and comparison of T site variations towards bifunctional electrochemical sensing application, Chem. Eng. J. 451 (2023), 138694, https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2022.138694.

[37] Y. Xing, X. Lu, Y. Li, B. Yang, Y. Huang, M. Zhang, J. Cheng, X. Min, W. Pan,Selfassembled Ag4V2O7/Ag3VO4 Z-scheme heterojunction by pH adjustment with efficient photocatalytic performance, J. Adv. Ceram. 11 (2022) 1789–1800, https://doi.org/10.1007/S40145-022-0648-5/METRICS.

[38] A. Akhoondi, U. Feleni, B. Bethi, A.O. Idris, A. Hojjati-Najafabadi, Advances in metal-based vanadate compound photocatalysts: synthesis, properties and applications, Synthesis and Sintering. 1 (2021) 151–168. 10.53063/ SYNSINT.2021.1344.

[39] J. Wu, L. Li, X. ao Li, X. Min, Y. Xing, A novel 2D graphene oxide modified α-AgVO3 nanorods: Design, fabrication, and enhanced visible-light photocatalytic performance, Journal of Advanced Ceramics. 11 (2022) 308–320. 10.1007/ S40145-021-0534-6/METRICS.

[40] P. Luo, Z. Huang, G. Liu, C. Liu, P. Zhang, Y. Xiao, W. Tang, W. Zhang, H. Tang, S. Dong, Oxygen vacancy engineering boosted manganese vanadate toward high stability aqueous zinc ion batteries, J. Alloy. Compd. 919 (2022), 165804, https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2022.165804.

[41] D. Moussaid, · Khadija Khallouk, · Redouan, E. Khalfaouy, · Fatin, T. Moumnani, · Abdelhak Kherbeche, · Abdellatif Barakat, K. Khallouk, Solution combustion synthesis of β-Cu 2 V 2 O 7 nanoparticles: photocatalytic degradation of crystal violet under UV and visible light illumination, (n.d.). 10.1007/s11144-022-02273- z.

[42] S.P. Keerthana, R. Yuvakkumar, P.S. Kumar, G. Ravi, D. Velauthapillai, Surfactant induced copper vanadate (β-Cu2V2O7, Cu3V2O8) for different textile dyes degradation, Environ. Res. 211 (2022), 112964, https://doi.org/10.1016/J. ENVRES.2022.112964.

[43] M.J. Baruah, T.J. Bora, G. Gogoi, N. Hoque, N.K. Gour, S.K. Bhargava, A.K. Guha, J. K. Nath, B. Das, K.K. Bania, Chirally modified cobalt-vanadate grafted on battery waste derived layered reduced graphene oxide for enantioselective photooxidation of 2-naphthol: Asymmetric induction through non-covalent interaction, J. Colloid Interface Sci. 608 (2022) 1526–1542, https://doi.org/10.1016/J. JCIS.2021.10.091.

[44] S. Bhattacharjee, B. Mohanty, R.K. Parida, B.N. Parida, Multifunctional feature of double perovskite strontium iron vanadate for storage device, Mater. Chem. Phys. 275 (2022), 125254, https://doi.org/10.1016/J.MATCHEMPHYS.2021.125254.

[45] F. Li, Y. Li, S. Wang, J. Zhang, T. Tang, Y. Liao, Y. Lu, X. Liu, Q. Wen, Improved Cosubstituted zinc vanadate ceramics based on LTCC for enhanced polarization converters, J. Alloy. Compd. 921 (2022), 166089, https://doi.org/10.1016/J. JALLCOM.2022.166089.

[46] C. Mallikarjunaswamy, S. Pramila, G. Nagaraju, V. Lakshmi Ranganatha, Enhanced photocatalytic, electrochemical and antimicrobial activities of α-Mn2V2O7 nanopebbles, J. Mater. Sci. Mater. Electron. 33 (2022) 617–634, https://doi.org/ 10.1007/S10854-021-07331-1/TABLES/3.

[47] H. Zhang, X. Gao, F. Yao, H. Yue, Superior capacitive performance of spherical MnV2O6·2H2O-graphene nanosheet hybrid as electrode material for asymmetric supercapacitor, Carbon N Y. 200 (2022) 178–186, https://doi.org/10.1016/J. CARBON.2022.08.034.

[48] S. Ninova, M. Strach, R. Buonsanti, U. Aschauer, Suitability of Cu-substituted β-Mn2V2O7 and Mn-substituted β-Cu2V2O7 for photocatalytic water-splitting, J. Chem. Phys. 153 (2020), 084704, https://doi.org/10.1063/5.0019306.

[49] G. Vega, A. Quintanilla, M. Belmonte, J.A. Casas, Kinetic study of phenol hydroxylation by H2O2 in 3D Fe/SiC honeycomb monolithic reactors: Enabling the sustainable production of dihydroxybenzenes, Chem. Eng. J. 428 (2022), 131128, https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2021.131128.

[50] A. Monshi, M.R. Foroughi, M.R. Monshi, Modified Scherrer Equation to Estimate More Accurately Nano-Crystallite Size Using XRD, World Journal of Nano Science and Engineering. 02 (2012) 154–160, https://doi.org/10.4236/ WJNSE.2012.23020.

[51] C. Zheng, B. Jian, J. Zhong, S. Huang, Single-crystalline Mn2V2O7 anodes with high rate and ultra-stable capability for sodium-ion batteries, J. Alloy. Compd. 934 (2023), 168018, https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2022.168018.

[52] L.Z. Pei, Y.Q. Pei, Y.K. Xie, C.Z. Yuan, D.K. Li, Q.F. Zhang, Polyvinyl pyrrolidoneassisted synthesis of crystalline manganese vanadate microtubes, Mater. Res. 16 (2013) 173–180, https://doi.org/10.1590/S1516-14392012005000168.

[53] N. M., V. S., Keerthi,, A novel g-C3N4/MnV2O6 heterojunction photocatalyst for the removal of methylene blue and indigo carmine, Chem. Phys. Lett. 737 (2019), 136832, https://doi.org/10.1016/J.CPLETT.2019.136832.

[54] C. Mallikarjunaswamy, S. Pramila, G. Nagaraju, V.L. Ranganatha, Enhanced photocatalytic, electrochemical and antimicrobial activities of a-Mn 2 V 2 O 7 nanopebbles, Journal of Materials Science: Materials in Electronics. 33 (n.d.). 10.1007/s10854-021-07331-1.

[55] S. Wang, Y. Ru, Y. Sun, H. Pang, Fan-like MnV2O6 superstructure for rechargeable aqueous zinc ion batteries, Chinese Chemical Letters. (2023) 108143. 10.1016/j. cclet.2023.108143.

[56] J. Li, M. Zhang, X. Li, Q. Li, J. Yang, Environmental, undefined 2017, Effect of the calcination temperature on the visible light photocatalytic activity of direct contact Z-scheme g-C3N4-TiO2 heterojunction, Appl Catal B 212 (2017) 106–114.

[57] L. Xu, R. Dai, J. Yang, J. Yan, Y. Zhang, Y. Dai, C. Liao, Z. Zhang, W. Zhao, X. Lei, F. Zhang, H. Zhang, A novel S-scheme g-C3N4/Mn(VO3)2 heterojunction photocatalyst for its superior photocatalytic degradation of broad-spectrum antibiotics, J. Alloy. Compd. 936 (2023), 168163, https://doi.org/10.1016/J. JALLCOM.2022.168163.

[58] Y. Fahoul, M. Zouheir, K. Tanji, A. Kherbeche, Synthesis of a novel ZnAl2O4/CuS nanocomposite and its characterization for photocatalytic degradation of acid red 1 under UV illumination, J. Alloy. Compd. 889 (2021), 161708, https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2021.161708.

[59] Z.K. He, Y. Lu, J. Zhao, J. Zhao, Z. Gao, Y.Y. Song, Engineering carrier density at TiO2 nanotube metasurface with hole reservoir for Enhanced Photoelectrocatalysis, Appl. Surf. Sci. 613 (2023), 155974, https://doi.org/10.1016/J. APSUSC.2022.155974.

[60] A. Das, P. Ningthoukhongjam, R.G. Nair, A Study on the Crucial Reaction Parameters Involved in Photocatalytic and Sonophotocatalytic Removal of Organic Pollutants, Water Air Soil Pollut. 233 (2022) 1–19, https://doi.org/10.1007/ S11270-022-05748-W/FIGURES/6.

[61] M.A. Mahadadalkar, N.H. Park, M. Yusuf, S. Nagappan, M. Nallal, K.H. Park, Electrospun Fe doped TiO2 fiber photocatalyst for efficient wastewater treatment, Chemosphere 330 (2023), 138599, https://doi.org/10.1016/J. CHEMOSPHERE.2023.138599.

[62] S. Sun, B. Sun, X. Zhu, Y. Yang, H. Liu, Defluorination of per-fluorinated compound (PFC) by microwave discharge plasma in liquid: A green and efficient water treatment technology, Sep. Purif. Technol. 319 (2023), 124071, https://doi.org/ 10.1016/J.SEPPUR.2023.124071.

[63] K.P. Thaba, M.M. Mphahlele-Makgwane, P.I. Kyesmen, M. Diale, P.G.L. Baker, P. R. Makgwane, Composition-dependent structure evolution of FeVO4 nano-oxide and its visible-light photocatalytic activity for degradation of methylene blue, Colloids Surf A Physicochem Eng Asp 633 (2022), 127856, https://doi.org/ 10.1016/J.COLSURFA.2021.127856.

[64] C. Mallikarjunaswamy, S. Pramila, G. Nagaraju, R. Ramu, V.L. Ranganatha, Green synthesis and evaluation of antiangiogenic, photocatalytic, and electrochemical activities of BiVO4 nanoparticles, J. Mater. Sci. Mater. Electron. 32 (2021) 14028–14046, https://doi.org/10.1007/S10854-021-05980-W/FIGURES/14.

[65] Z. Khan, F. Ali, A. Said, U. Arif, K. Khan, N. Ali, G. Shabir, H.M.N. Iqbal, M. Bilal, Polyethylene glycol capped copper ferrite porous nanostructured materials for efficient photocatalytic degradation of bromophenol blue dye-contaminated wastewater, Environ Res. (2022) 114148. 10.1016/J.ENVRES.2022.114148.

[66] J. Kisała, A.M. Ferraria, N. Mitina, B. Cieniek, P. Krzemí, D. Pogocki, R. Nebesnyi, O. Zaichenko, Y. Bobitski, Photocatalytic activity of layered MoS 2 in the reductive degradation of bromophenol blue †, (2022). 10.1039/d2ra03362c.

[67] E. Valadez-Renteria, J. Oliva, N.E. Navarro-Garcia, V. Rodriguez-Gonzalez, Novel sustainable composites made of car's waste and sodium titanate for the efficient photocatalytic removal of the bromophenol blue dye: study under solar and UV–Vis light, Environmental Science and Pollution Research 1 (2022) 1–14, https://doi. org/10.1007/S11356-022-21301-Y/FIGURES/8.

[68] A.M. Sudapalli, N.G. Shimpi, Hierarchical self-assembly of 0D/2D β-Bi2O3 crossandra flower morphology exhibits excellent photocatalytic activity against bromophenol dyes, Opt Mater (Amst). 132 (2022), 112849, https://doi.org/ 10.1016/J.OPTMAT.2022.112849.

[69] E.K. Tetteh, S. Rathilal, Adsorption and Photocatalytic Mineralization of Bromophenol Blue Dye with TiO2 Modified with Clinoptilolite/Activated Carbon, Catalysts 2021, Vol. 11, Page 7. 11 (2020) 7. 10.3390/CATAL11010007.

[70] A.A. Abdel-Khalek, S.A. Mahmoud, A.H. Zaki, Visible light assisted photocatalytic degradation of crystal violet, bromophenol blue and eosin Y dyes using AgBr-ZnO nanocomposite, Environ Nanotechnol Monit Manag. 9 (2018) 164–173, https:// doi.org/10.1016/J.ENMM.2018.03.002.

Chapitre V : Les nanoparticules β-$Cu_2V_2O_7$ et $Cu_3V_2O_8$ pilotées par la lumière solaire pour une photodégradation très efficace des composés polyphénoliques extraits des margines

Introduction

Le Conseil oléicole international (COI) considère que la production mondiale d'huile d'olive est d'environ 3 millions de tonnes par an, dont plus de 87 % sont produits dans le bassin méditerranéen, qui comprend l'Espagne, l'Italie, la Grèce, la Syrie, la Turquie, le Maroc et d'autres pays [1]. En effet, la production d'huile d'olive est passée de 1,85 million de tonnes en 1984 à 3,17 millions de tonnes en 2003 (soit une augmentation de 70 % [2-5] . L'Union européenne a produit 1 924 100 tonnes. Les pays africains, quant à eux, ont produit 1 084 500 tonnes (Conseil oléicole international, COI, 2019-2020) [6]. Le reste de la production totale d'huile d'olive provient d'autres pays. Par conséquent, l'une des principales difficultés de cette activité agro-industrielle est la création des margines qui sont extrêmement difficiles à contrôler à l'aide de procédures conventionnelles [7]. La concentration en margines dépend fortement du type d'olives traitées, de leur maturité et de la méthode d'extraction de l'huile utilisée (centrifugation ou pressage) [8]. En général, le processus de production de l'huile d'olive génère une quantité importante de déchets nocifs connus sous le nom des margines [9], dont la teneur en matières organiques est élevée, avec une prédominance de produits chimiques phénoliques et une forte concentration de flavonoïdes [10]. La demande chimique en oxygène (DCO) élevée associée à une forte concentration de produits chimiques persistants (lignine et tanins), d'acides gras à longue chaîne et de composés phénoliques [11] complique le traitement des margines, tout comme la nature saisonnière du processus [12].

Les produits chimiques phénoliques sont considérés comme contribuant à la toxicité globale et à l'activité antibactérienne des effluents agricoles. De ce fait, les préoccupations se sont accrues quant à l'efficacité du traitement de ces composés, ainsi qu'à la sécurité du déversement des margines dans l'environnement [13] et dans les systèmes de traitement des eaux usées [14].

Le recours à des procédures biologiques et chimiques constitue une solution appropriée pour traiter correctement ces eaux usées complexes. Parmi les procédés chimiques, les procédés d'oxydation avancés (POA) se distinguent par leur capacité à éliminer avec succès les polluants réfractaires grâce à la formation d'espèces réactives de l'oxygène (ERO) à température et pression ambiantes [15]. En particulier, il a été établi que les composés phénoliques sont dégradables par photocatalyse sous l'effet de la lumière UV et par photo Fenton [16,17]. Il semble que la photocatalyse solaire soit une option attrayante parmi les AOP pour économiser l'énergie, une option encore plus souhaitable dans le contexte actuel en raison de sa croissance continue [18]. En tant que photocatalyseur émergent, le vanadate est un élément critique et vital qui est utilisé dans une variété d'applications. Les oxydes mixtes de vanadium ont fait l'objet

d'une grande attention en raison de leurs fortes capacités photocatalytiques, et de nombreux articles sur leur synthèse et leurs performances photocatalytiques ont été publiés, y compris le vanadate de cuivre [19], vanadate de manganèse [20], vanadate de cobalt [21], vanadate de fer [22] et vanadate de zinc [23].

La littérature scientifique fait état d'un grand nombre d'études sur la photodégradation des polyphénols, pourtant ces dernières ne traitent pas encore de l'utilisation d'oxydes mixtes de cuivre et de vanadium hautement efficaces pour la photodégradation des composés polyphénoliques totaux des margines sous la lumière solaire.

Dans le présent chapitre, nous proposons une méthode de synthèse basée sur la co-précipitation à la fois simple et durable de $Cu_3V_2O_8$ et de β-$Cu_2V_2O_7$ avec des capacités photocatalytiques adéquates permettant la dégradation des composés polyphénoliques persistants extraits des margines de l'ouest du Maroc. Dans le cadre de cette recherche, les applications possibles de $Cu_3V_2O_8$ et de β-$Cu_2V_2O_7$ en tant que photocatalyseurs seront également étudiées, ainsi que le mécanisme d'amélioration de la capacité photocatalytique sous la lumière solaire. Pour caractériser les matériaux synthétisés, plusieurs techniques analytiques telles que DRX, MEB-EDS, ICP-OES, FTIR, BET, DRS et XPS ont été utilisées. En conséquence, divers tests de photodégradation sur la solution des margines ont été effectués pour évaluer la performance photocatalytique des matériaux synthétisés.

I-Etude expérimentale

I-1 Réactifs

Tous les réactifs et matériaux utilisés étaient d'une pureté analytique, ont été obtenus commercialement auprès de Sigma-Aldrich et ont été utilisés sans purification supplémentaire. De l'eau ultra-pure a été utilisée au cours du processus expérimental.

I-2. Synthèse des photocatalyseurs $Cu_3V_2O_8$ et β-$Cu_2V_2O_7$

La synthèse des deux phases $Cu_3V_2O_8$ et β-$Cu_2V_2O_7$ par la méthode de co-précipitation a été décrite précédemment dans le chapitre 2, section II-2.

I-3. Prélèvement d'un échantillon des margines

Un échantillon d'eaux usées brutes a été prélevé dans un moulin à huile à trois phases à Marrakech, au Maroc, avec une concentration de 1841,5 ppm et dilué dans un rapport 1:100 avec de l'eau distillée. Le matériau brut dilué a été centrifugé et réfrigéré à 5 °C en vue d'une utilisation ultérieure. Les polyphénols et la DCO de l'échantillon ont été analysés et les résultats sont présentés dans le tableau 9. L'échantillon filtré a été soumis à un procédé photocatalytique comme décrit dans la section I-4.

Tableau 9. Caractérisation physicochimique des margines et des échantillons traités à la lumière du soleil.

Paramètre	**Echantillon brut**	**Echantillon Filtré**	**Facteur de dilution ×100**	**Echantillon Traité**	
				$Cu_3V_2O_8$	**β-$Cu_2V_2O_7$**
pH	5.049	5.042		7.065	7.123
Conductivité, EC (ms m^{-1}	25.45	20.14		6.56	7.32
Solides totaux, TS (mg L^{-1})	11562	10970		146.8	153.98
Demande chimique en oxygène (DCO) (mg L^{-1})	10780	10105	107,1	19.32	30.21
Polyphenols totaux (mg eqGA/L, equivalent gallic acid)	1841,5	1792	73.6	1.94	10.03
Couleur (cm^{-1})	212	186		5.12	6.23

I-4. Tests photocatalytiques à la lumière du soleil pour la dégradation des polyphénols totaux

L'efficacité photocatalytique du $Cu_3V_2O_8$ et β-$Cu_2V_2O_7$ a été testée en ajoutant 1 g/l de catalyseur à 100 ml de solution des margines diluée (1:100) sans ajuster son pH initial et en agitant dans l'obscurité pendant 30 minutes pour atteindre l'état d'équilibre d'adsorption-désorption. Ensuite, la suspension a été agitée à 800 tours/min, a été soumise à une bulle d'air et a été irradiée sous la lumière directe du soleil pendant 180 minutes (entre 12h et 15h). Périodiquement, les catalyseurs ont été séparés de la solution par un aimant externe et des échantillons de 2 ml ont été prélevés ; l'absorbance des polyphénols totaux résiduels a ensuite été mesurée à l'aide de la méthode Folin-Ciocalteu, comme indiqué dans des études antérieures [24,25]. L'efficacité du catalyseur a été étudiée lorsque le pH des margines était ajusté à l'aide d'acide citrique 0,5 M et de NaOH 0,5 M. Des expériences de contrôle ont été réalisées à des fins de comparaison.

La DCO des margines a été étudiée pendant 60 minutes en utilisant la méthode du tube à reflux fermé (5220D), et les pourcentages de minéralisation ont été calculés selon la procédure suivante

$$\text{Minéralisation (\%)} = \frac{(DCO0 - DCO)}{DCO0} \times 100 \quad (1)$$

Des essais de photodégradation des margines par recyclage ont été menés pour étudier la stabilité des catalyseurs ; cette méthode est basée sur la réutilisation des mêmes échantillons pour des essais de photodégradation successifs ; pour cela, 1 g/L de catalyseur a été utilisé pour dégrader 73,6 ppm de solution de polyphénols totaux ; le même échantillon a été prélevé après le premier essai de dégradation, lavé avec de l'acétone et séché (60 °C), et réutilisé pour l'essai suivant.

I-5. Essai de germination

Afin d'étudier la toxicité de la solution des margines après traitement avec les catalyseurs, des tests de germination ont été réalisés conformément à la norme AFNOR X31 201 [26,27]. Pour réaliser le test de germination, 15 graines de tomates ont été placées dans cinq boîtes de Pétri avec du papier filtre au fond, puis 15 ml d'une solution des margines filtrée de polyphénols totaux avec une concentration initiale de 1792 mg eqGA/L, equivalent gallic acid avant traitement ont été ajoutés dans la première boîte, la concentration initiale de polyphénols totaux avec un facteur de dilution de *100 a été ajoutée à la deuxième boîte de Pétri, à la troisième, 15 ml d'eau distillée ont été ajoutés, tandis que la quatrième a été ajoutée à la solution après traitement avec le catalyseur $Cu_3V_2O_8$, et la cinquième, respectivement, appartenait à la solution après traitement avec le catalyseur β-$Cu_2V_2O_7$. Les boîtes de Pétri ont ensuite été placées dans un incubateur contrôlé à 25°C pendant 6 jours. Le nombre de graines germées a été calculé quotidiennement pour déterminer le taux de germination à l'aide de l'équation suivante :

$$\text{Taux de germination (\%)} = \frac{\text{\% de blanc de germination} - \text{\% de test de germination}}{\text{\% de test de germination}} \times 100 \quad (2)$$

II. Résultats et discussions

II.1. Caractérisation des photocatalyseurs

De nombreux chercheurs ont constaté que la morphologie et la taille des photocatalyseurs jouent un rôle majeur dans l'efficacité des processus photocatalytiques [28-30]. La formation de structures spécifiques à haute efficacité photocatalytique se révèle déterminante pour le développement de la technologie de la photocatalyse industrielle.

La pureté et la cristallinité des produits obtenus ont été effectuées à l'aide d'une méthode de co-précipitation ; $Cu_3V_2O_8$ et β-$Cu_2V_2O_7$ ont été analysés à l'aide de la méthode DRX. Les données DRX de la Figure 45 démontrent que les pics de la structure de phase de $Cu_3V_2O_8$ (Mcbirneyite) ont été atteints. Tous les pics de diffraction peuvent être facilement mis en correspondance avec le système cristallin triclinique pur et un groupe spatial de P -1 2 selon les données de référence PDF #96-901-1234 avec les paramètres de réseau a (Å) : 5,1960, b (Å):5,3550,c (Å):6,5050, tandis que les pics de diffraction de β-$Cu_2V_2O_7$ (Ziesite) peuvent être cartographiés à la phase monoclinique selon les données de référence PDF #96-900-9358 , dont le système monoclinique a été rapporté comme ayant un réseau centré en bout avec le groupe d'espace C2/c (15) avec les paramètres de réseau a (Å) : 7,6890, b (Å):8,0290 et c (Å):10,1070. Les pics autour des positions 20,3°, 24,4°, 28,7°, 32,2°, 34,6° correspondent à la phase β- V_2O_5 qui indique la présence d'une phase d'oxyde de vanadium dans β-$Cu_2V_2O_7$ [31]. La structure cristalline monoclinique de β-$Cu_2V_2O_7$ est formée d'un groupe de divanadate V_2O_7 avec des coins partagés couplés à la moitié des octaèdres CuO_6 avec des arêtes partagées [32].

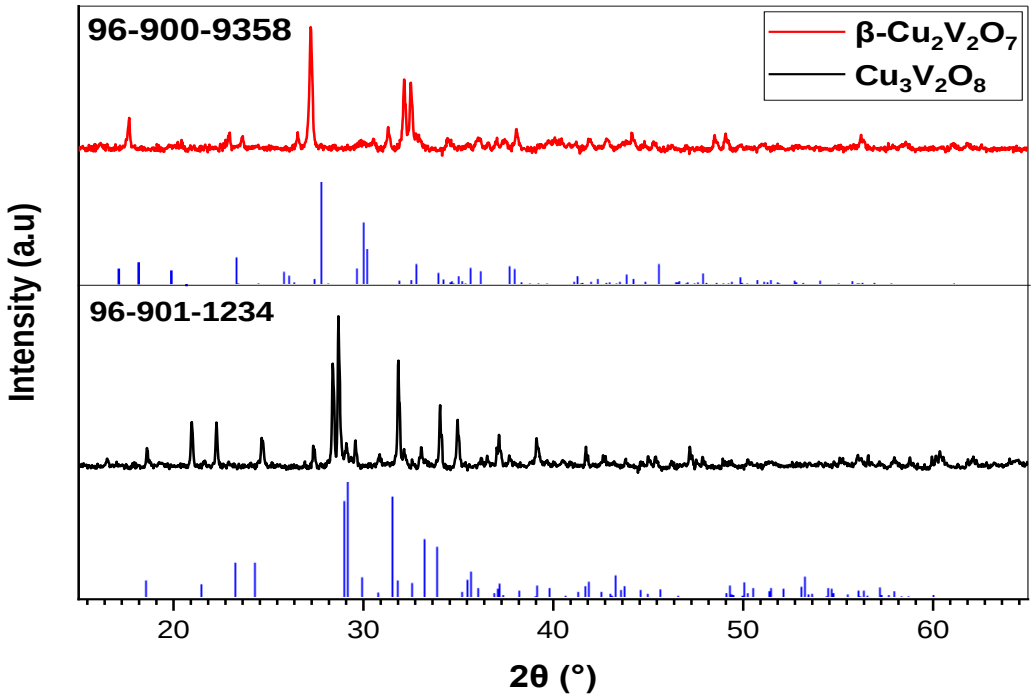

Figure 45. Diagrammes de diffraction des rayons X du matériau β-$Cu_2V_2O_7$ synthétisé par rapport au matériau $Cu_3V_2O_8$.

Les pics DRX sont relativement larges, comme on peut s'y attendre pour des nanoparticules cristallines. La synthèse par co-précipitation est couramment utilisée pour créer des nanoparticules de taille précise. Le tableau 10 présente les résultats du calcul de la taille moyenne des cristallites à l'aide de l'équation de Scherrer et du logiciel EVA. La taille des cristallites de β-$Cu_2V_2O_7$ varie de 53,2 à 20,6 nm, tandis que la taille des cristallites de $Cu_3V_2O_8$

est plus petite. Les cristallites de $Cu_3V_2O_8$ ont une longueur d'onde comprise entre 5 et 75 nm, avec une taille moyenne de 30,8 nm. Ces résultats impliquent que les différentes phases cristallines ont une influence variée sur la taille des cristallites, ce qui pourrait améliorer la performance photocatalytique.

D'autre part, les données MEB présentées dans la figure 46 montrent clairement que la morphologie n'est pas suffisamment homogène. D'après la morphologie observée, les grains de la phase β-$Cu_2V_2O_7$ ont une forme clairement définie et une distribution de taille qui s'étend entre 50 et 900 nm. Les images MEB de la poudre de $Cu_3V_2O_8$ montrent de grosses particules sous forme de bâtonnets allongés dont les longueurs varient entre 40 et 600 nm.

La distribution des particules dans les deux produits montre et confirme que le processus de synthèse par co-précipitation peut produire des matériaux ayant une surface spécifique plus importante [33]. La composition élémentaire est déterminée par l'utilisation d'analyses EDX et ICP. Les deux résultats trouvés dans le tableau 10 confirment la présence de cuivre, de vanadium et d'oxygène.

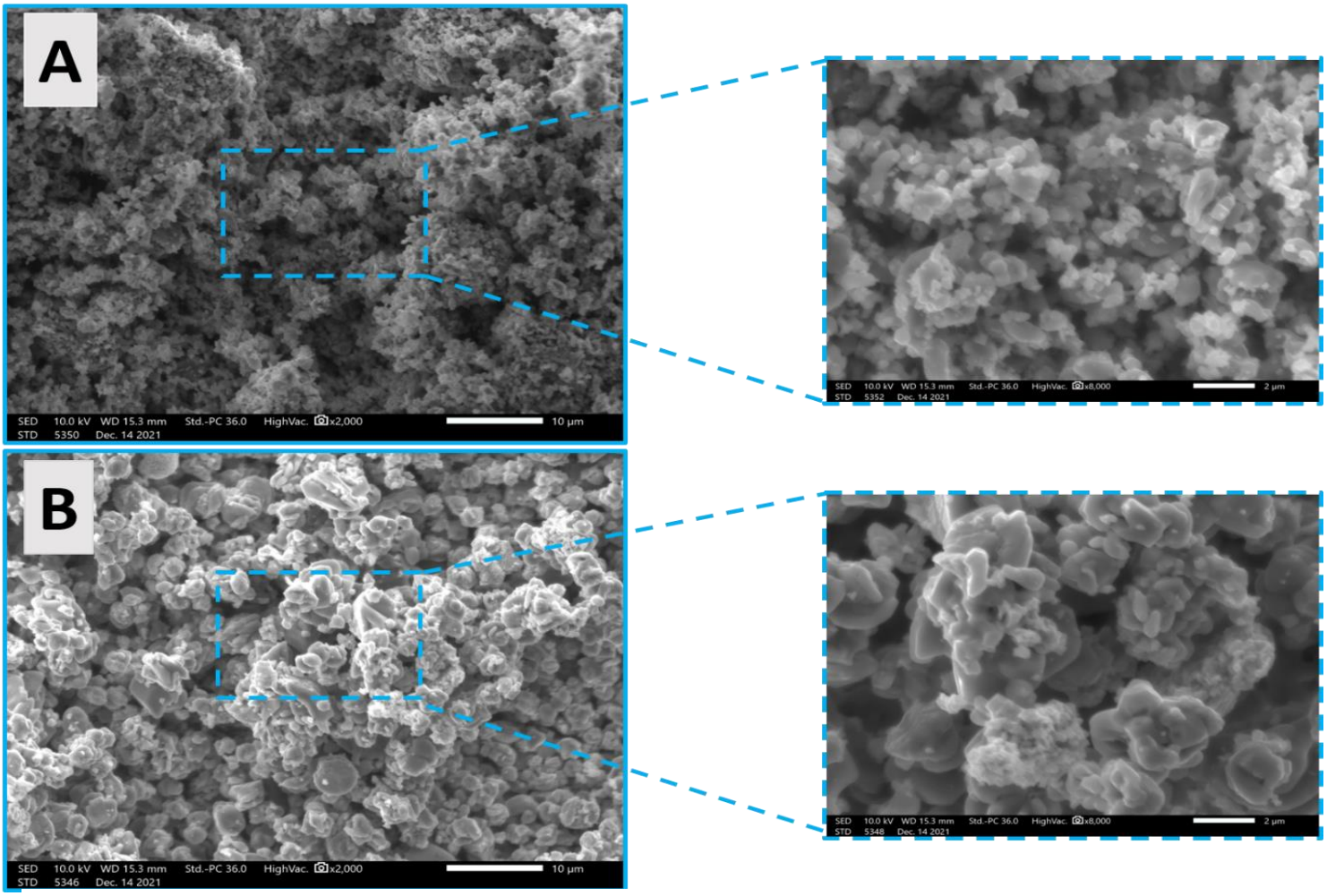

Figure 46. Images MEB du $Cu_3V_2O_8$ et du β-$Cu_2V_2O_7$ synthétisés (A) à différents grossissements.

Tableau 10. Résumé de toutes les techniques de caractérisation

Code de l'échantillon	Composition en pourcentage EDX			Moyenne XRD. Taille des cristallites - (nm)	ICP-OES		DRS-Bande interdite (eV)	BET (m^2 /g)	Efficacité photocatalytique (%)
	(%) de Cu	(%) de V	(%) de O		Cu ppm	V ppm			
β-$Cu_2V_2O_7$	41.06 ±2.06	46.58±1.82	12.05±2.32	5–75	45.86	30.89	2.38	38	82,88
$Cu_3V_2O_8$	47.36±2.32	39.02±1.77	13.6±11.02	20.6-63.2	55.60	22.33	1.81	43	99,58

Les spectres FT-IR des matériaux synthétisés $Cu_3V_2O_8$ et β-$Cu_2V_2O_7$ mesurés à 400-4000 cm^{-1} démontrent les liaisons distinctives associées aux vibrations moléculaires de nos matériaux synthétisés $Cu_3V_2O_8$ et β-$Cu_2V_2O_7$, comme le montre la Figure 47. Selon les spectres, l'un des faibles pics d'absorption trouvés entre 1600 cm^{-1} et 1328 cm^{-1} peut correspondre aux modes de vibration de flexion et d'étirement de la molécule H_2O ou aux hydroxyles absorbés [34,35], ce qui explique comment les échantillons peuvent contenir de l'eau ou des groupes hydroxyles qui sont soit physiquement adsorbés, soit chimiquement liés à la surface du matériau. En outre, les bandes apparaissant entre 1053 et 800 cm^{-1} pourraient être causées par les vibrations d'étirement du mode V=O et les vibrations d'étirement antisymétriques de V-O-V , ce qui indique la présence de vanadium dans l'échantillon [19,36].

En effet, la bande observée à la position 632 cm^{-1} est due à la vibration d'étirement symétrique de l'oxygène triplement coordonnée dans le β-$Cu_2V_2O_7$. En outre, la vibration d'étirement Cu-O peut être liée aux bandes d'absorption observées entre 700 et 500 cm^{-1}, confirmant la création d'un composé de vanadate de cuivre [37].

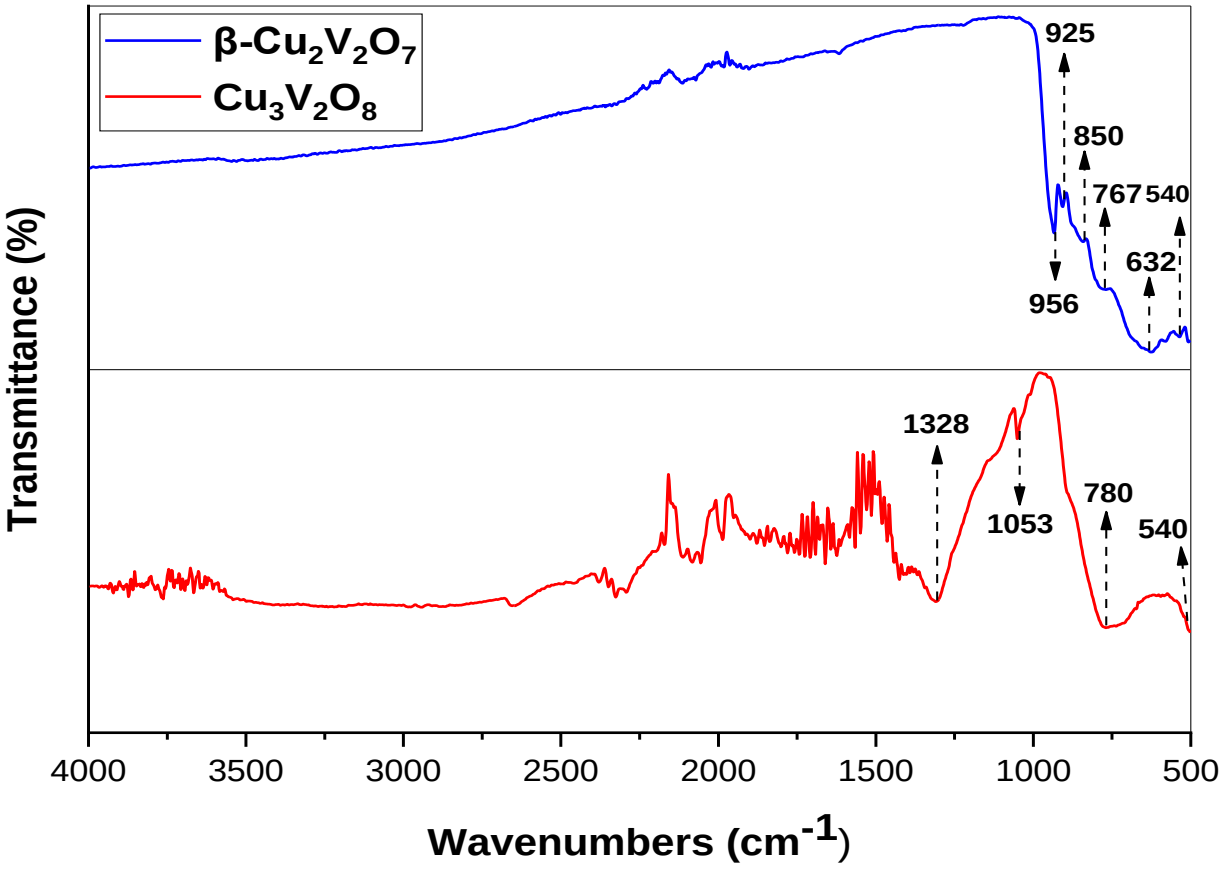

Figure 47. Spectre FT-IR du β-$Cu_2V_2O_7$ synthétisé comparé au matériau $Cu_3V_2O_8$.

Afin de mieux comprendre la composition détaillée et les états d'oxydation des photocatalyseurs $Cu_3V_2O_8$ et β-$Cu_2V_2O_7$ produits, des mesures XPS ont été effectuées. Les résultats des mesures XPS n'ont révélé aucune différence perceptible dans la chimie de surface de nos catalyseurs. La figure 48 illustre le spectre de l'étude. La composition chimique du $Cu_3V_2O_8$ et β-$Cu_2V_2O_7$ tels qu'ils ont été préparés est représentée par (à peu près le même spectre d'étude observé pour les deux oxydes). À environ 284,8 eV, le pic du signal C1s est apparu, probablement à cause de la pollution de l'air ou du carbone produit pendant le processus de calcination [20]. La composition révélée par les études EDX et ICP est également confirmée par le spectre d'étude de la figure 48. Le tableau 11 montre les concentrations atomiques de surface et les régions d'état de valence de ces catalyseurs, V, Cu et O. Les pics des trois éléments constitutifs des deux catalyseurs, à savoir Cu (Cu2p), V (V2p) et O (O1s), ont été déterminés comme étant de 934,72, 517,14 et 530,38 eV [38].

La figure 49 illustre les spectres Cu 2p à haute résolution pour les deux oxydes. Par conséquent, les pics d'énergie de liaison à 933,9 et 953,6 eV peuvent être attribués à Cu2p3/2 et Cu2p1/2 de Cu^{2+}, respectivement [38]. Cela suggère que le Cu existe sous la forme de cations métalliques bivalents. Les maxima d'énergie de liaison ont été créés par les doublets spin-orbite V 2p1/2 et V 2p3/2 à 525,8 et 518 eV [20], respectivement (Figure 48 (b) et (d)). La présence d'ions V^{5+} est indiquée par ces positions de pics. En outre, la liaison étirée V-O est responsable du pic primaire à 530,7 eV Cependant, il est tout à fait logique que les performances photocatalytiques majeures du CuVO soient favorisées par un échange dynamique électronique entre le manganèse et le vanadium. Il a été prouvé que les propriétés acides et basiques des catalyseurs influencent leur activité photocatalytique [39].

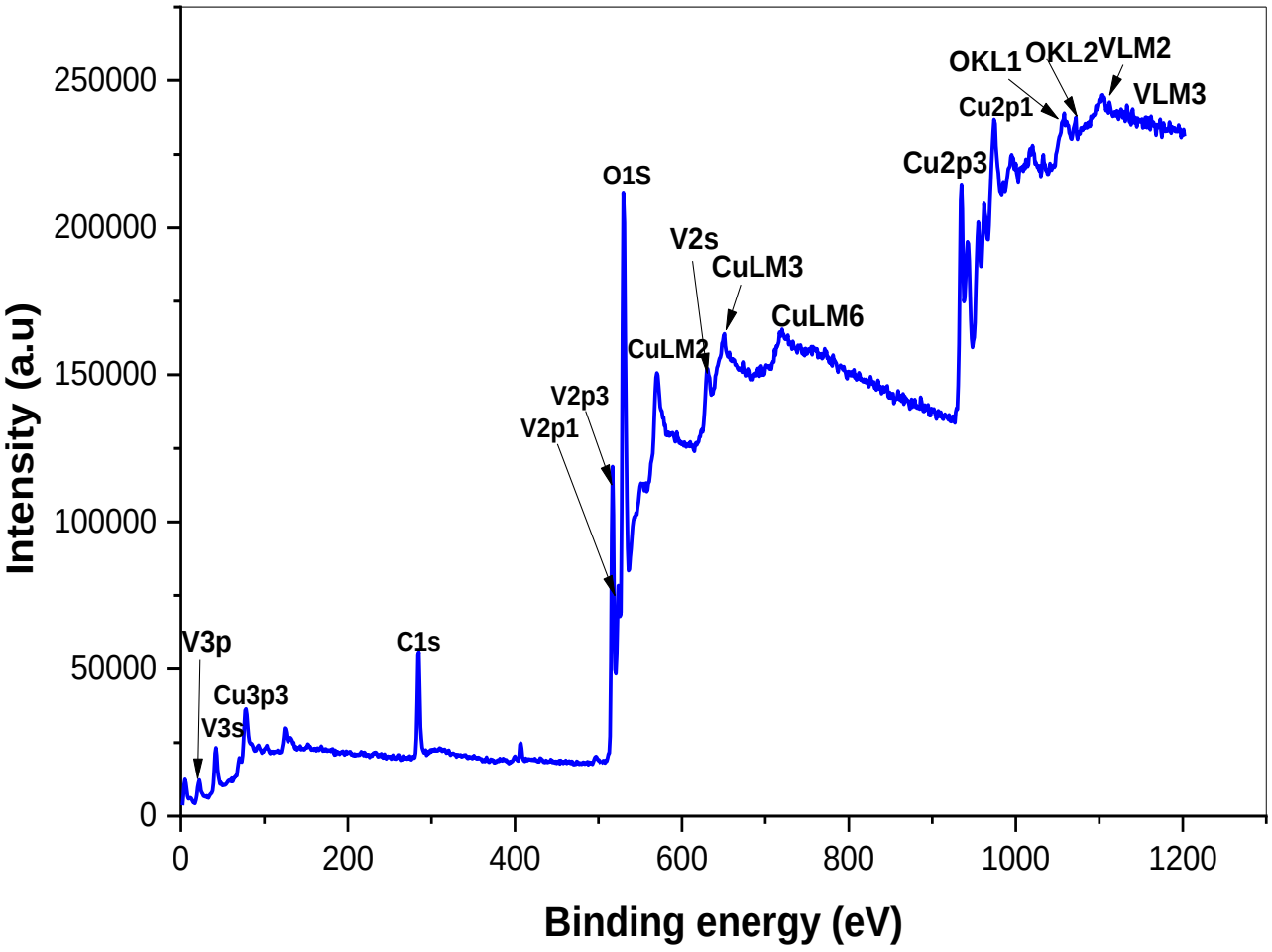

Figure 48. Étude des particules de CuVO par spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS).

Tableau 11. Résultats XPS des deux oxydes synthétisés.

Catalyseur	Résultats XPS					
	V2p (V^{5+})		**Cu2p (Cu^{2+})**		**O1s**	
	Surface (P) CPS. eV	**Pourcentage atomique (%)**	**Surface (P) CPS. eV**	**Pourcentage atomique (%)**	**Surface (P) CPS. eV**	**Pourcentage atomique (%)**
$Cu_3V_2O_8$	19575.76	15.39	34034.60	24.06	30493.55	61.12
β-$Cu_2V_2O_7$	37383.84	18.82	11707.92	18.82	20216.96	62.35

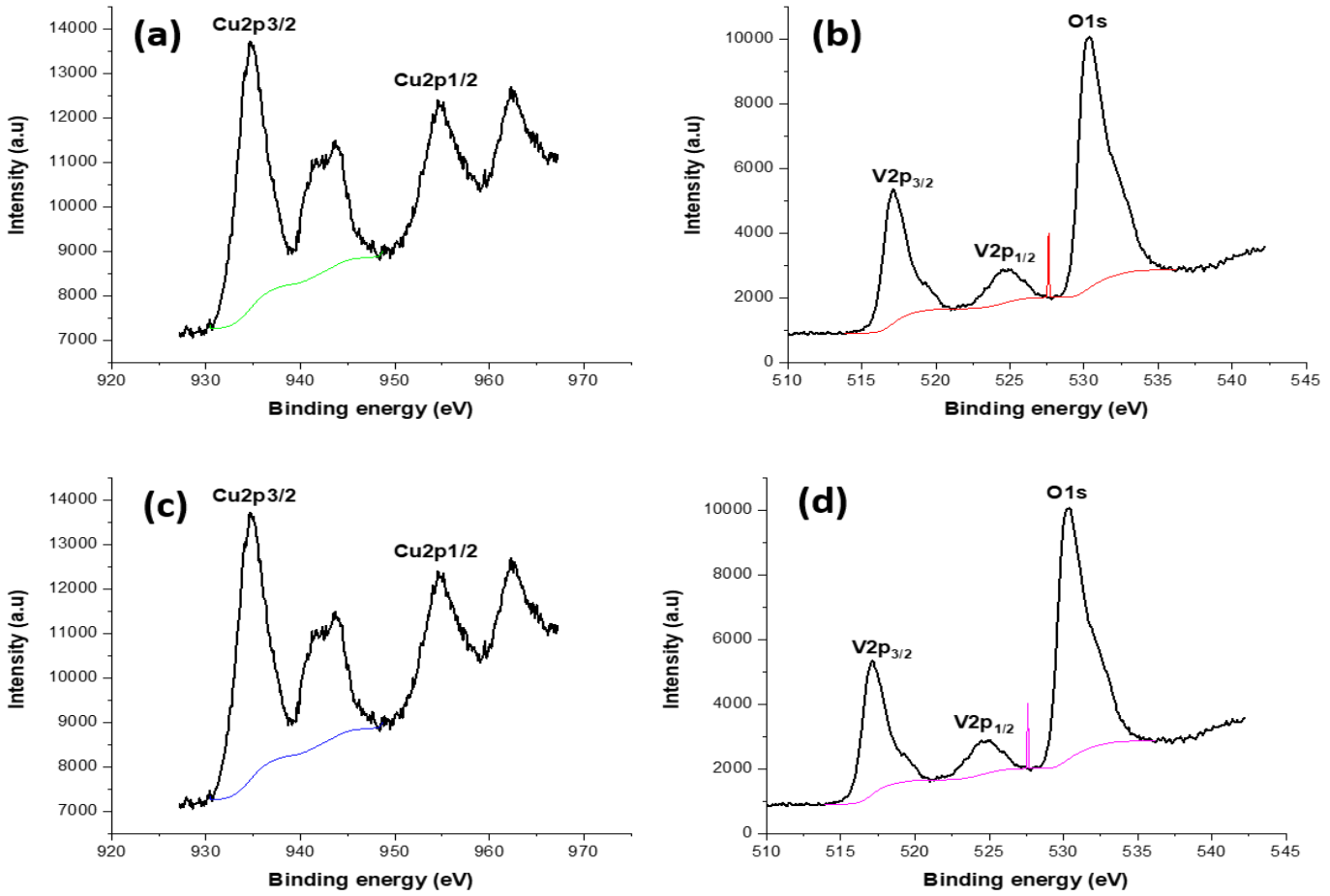

Figure 49. (a) Résultats XPS de Cu2p, (b) V2p et séparation O1s pour $Cu_3V_2O_8$; (c) Résultats XPS de Cu2p, (d) V2p et séparation O1s pour β-$Cu_2V_2O_7$.

Les oxydes mixtes de cuivre et de vanadium synthétisés ont des surfaces BET de 43 m^2 /g pour $Cu_3V_2O_8$ et de 38 m^2 /g pour β-$Cu_2V_2O_7$, respectivement, et des volumes de pores de 0,001609 cm^3 /g.

Dans le cas des deux échantillons, les isothermes de sorption de l'azote sont de type III, ce qui signifie que l'adsorption se produit sur une surface non poreuse ou sur des surfaces dotées de pores larges et fendus. La boucle d'hystérésis de type H_3 dans la plage de pression relative de 0,80-0,85 et 0,94-0,98 indique la présence de pores en forme de fentes dans le matériau (Figure 50). Les particules en forme de plaques ont formé des agrégats qui ont contribué à la porosité intergranulaire et à la formation de pores en forme de fentes dans le matériau [40].

L'adsorption de N_2 a été réalisée en couches pour former une monocouche qui couvrait toute la surface extérieure des trous de CuVO. En comparant les données BET, nous concluons que la synthèse par co-précipitation est une méthode potentielle pour produire un oxyde mixte de cuivre et de vanadium avec une large surface.

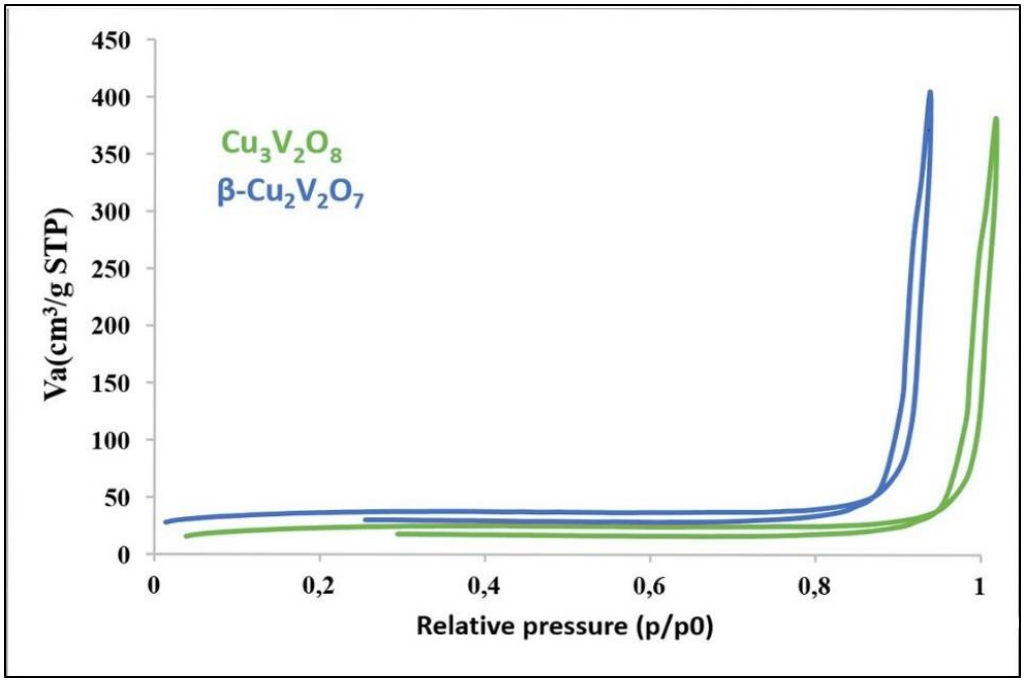

Figure 50. BET du matériau β-$Cu_2V_2O_7$ synthétisé comparé à $Cu_3V_2O_8$

Il est nécessaire de mener des analyses plus approfondies, vu la forte corrélation observée entre les propriétés physiques d'un matériau et sa capacité d'absorption de la lumière. Les spectres DRS UV-Vis ont été exploités pour évaluer les caractéristiques optiques et les valeurs de la bande interdite des matériaux synthétisés. Conformément à la figure 51 (A), les spectres DRS des photocatalyseurs synthétisés révèlent une large plage d'absorption allant de 300 à 700 nm. En raison du plus grand nombre de sites de réaction actifs et de porteurs photogénérés, des

capacités d'absorption de la lumière UV-Vis plus élevées et des surfaces spécifiques plus grandes entraînent généralement une meilleure performance photocatalytique [41].Le diagramme de Tauc a été appliqué pour examiner les bandes interdites directes des minéraux β-$Cu_2V_2O_7$ et $Cu_3V_2O_8$. Le coefficient d'absorption (a) est tracé en fonction de l'énergie des photons (hv) dans cette méthode, et la courbe résultante est extrapolée sur l'axe de l'énergie pour obtenir l'énergie de la bande interdite du matériau (Eg). Ce facteur est essentiel dans de nombreuses applications, notamment la photocatalyse. La figure 51 (B) montre le diagramme de Tauc pour les photocatalyseurs β-$Cu_2V_2O_7$ et $Cu_3V_2O_8$, où le $(hv)_2$ est affiché en fonction de l'énergie des photons. La courbe d'ajustement linéaire de chaque matériau révèle une énergie de bande interdite de 2,38 eV et de 1,81 eV, respectivement. Comme leurs énergies de bande interdite se situent dans le domaine visible (environ 1,6-3,0 eV), les deux matériaux sont capables et efficaces dans la région visible pour des applications photocatalytiques.

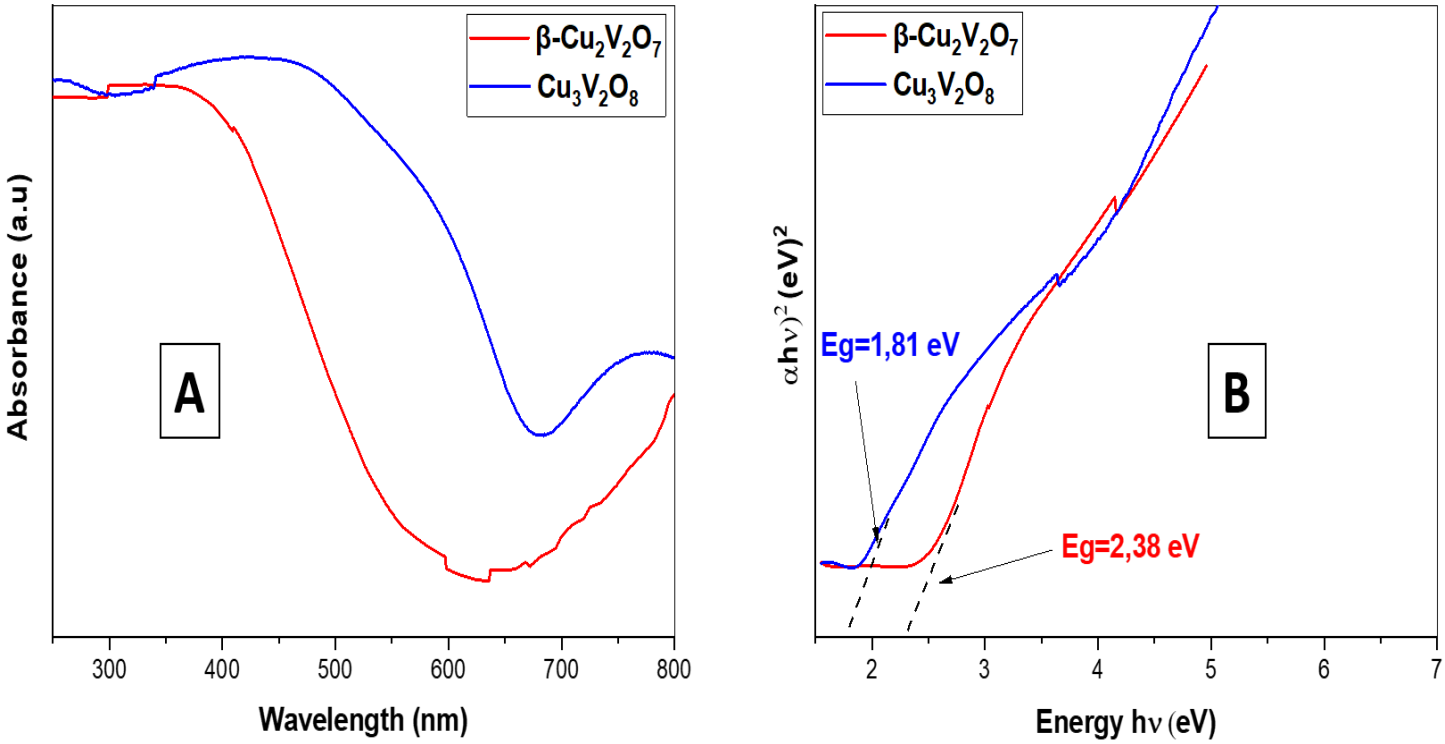

Figure 51. (A) DRS UV-vis et (B) le tracé de (αhυ) 2 en fonction de hυ du $Cu_3V_2O_8$ comparé à β-$Cu_2V_2O_7$.

Les énergies de la bande de conduction (CB) et de la bande de valence (VB) des photocatalyseurs β-$Cu_2V_2O_7$ et $Cu_3V_2O_8$ ont été calculées à l'aide des équations (3) à (5) pour estimer les emplacements des bandes des catalyseurs β-$Cu_2V_2O_7$ et $Cu_3V_2O_8$:

$$E_{CB} = Ee + 0{,}5Eg \quad (3)$$

$$E_{VB} = E_{CB} + Eg \quad (4)$$

Où E_{CB}, E_{VB}, Ee, et désignent respectivement le potentiel des bandes CB et VB, l'énergie des électrons libres par rapport à l'hydrogène (4,5 eV) et l'électronégativité (χ) du semi-conducteur.

La valeur du χ pour β-$Cu_2V_2O_7$ et $Cu_3V_2O_8$ peut être calculée à partir de l'Eq. (5), où a, b et c représentent les nombres d'atomes dans le composé [42] :

$$X = [\chi (A)^a \chi (B)^b \chi(C)^c]^{1/(a+b+c)} \quad (5)$$

$$\chi\ \beta\text{-}Cu_2V_2O_7 = (\chi(Cu)^2 \chi(V)^2 \chi(O)^7)^{1/11} \quad (6)$$

$$\chi\ Cu_3V_2O_8 = (\chi(Cu)^3 \chi(V)^2 \chi(O)^8)^{1/13} \quad (7)$$

Les valeurs χ de Cu, V et O sont respectivement de 4,48 eV, 3,6 eV et 7,54 eV. Après calcul à l'aide de l'Eq. (6), la valeur de χ pour β-$Cu_2V_2O_7$ est de 5,99 eV et la valeur d'Eg pour β-$Cu_2V_2O_7$ est de 2,38 eV (obtenue par le plaut Toc). Par conséquent, les valeurs E_{CB} et E_{VB} pour β-$Cu_2V_2O_7$ ont été déterminées comme étant respectivement de 0,3 eV et 2,68 eV, ce qui correspond bien aux valeurs rapportées disponibles [43,44]. De la même manière, la valeur de χ pour $Cu_3V_2O_8$ est de 5,96 eV comme calculé à partir de l'Eq. (7) et la valeur obtenue d'Eg est de 1,81 eV, ainsi, les valeurs E_{CB} et E_{VB} pour $Cu_3V_2O_8$ ont été déterminées comme étant de 0,55 eV et 2,36 eV.

II-2. Comparaison préliminaire entre l'activité photocatalytique des matériaux β-$Cu_2V_2O_7$ et $Cu_3V_2O_8$ pour la dégradation des polyphénols totaux des margines sous irradiation solaire naturelle

Initialement, les tests ont été effectués avec deux matériaux β-$Cu_2V_2O_7$ et $Cu_3V_2O_8$ individuellement ; En effet, toutes les expériences ont été effectuées avec des concentrations initiales de 1 g/L de catalyseurs et 73. 6 mg L^{-1} de TPH, ils ont été utilisés à une valeur de pH initial = 5,042 de l'eau usée filtrée des composés phénoliques. La Figure 52A représente la photolyse et l'adsorption, comme indiqué, n'ont pas conduit à une dégradation notable du TPH. La capacité d'adsorption de β-$Cu_2V_2O_7$ et $Cu_3V_2O_8$ est inférieure à 10 %. Dans la figure 52A, une dégradation remarquablement faible des composés phénoliques a été enregistrée en présence de lumière solaire (5 %) seule sans catalyseur après 180 minutes d'irradiation, ce qui confirme que l'illumination solaire seule ne peut pas dégrader le TPH dans les conditions actuelles. Par ailleurs, on constate que la réaction photocatalytique se déclenche après l'équilibre de l'adsorption (Figure 52A). Au bout d'environ 30 minutes d'illumination solaire, le taux de dégradation du TPH par β-$Cu_2V_2O_7$ et $Cu_3V_2O_8$ atteint respectivement 62,65 % et 89,49 %, puis 82,88 % et 99,58 % respectivement après 120 minutes supplémentaires. Cette efficacité élevée de $Cu_3V_2O_8$ pourrait être liée à ses propriétés d'absorption élevées de la lumière visible, comme le confirment les résultats des spectres de réflectance diffuse UV-vis (Figure 51), et à

sa bande interdite plus petite (1,81 eV) que celle de β-$Cu_2V_2O_7$ (2,38 eV), qui était plus adaptée à l'activation par la lumière visible. D'autre part, la surface spécifique élevée de $Cu_3V_2O_8$ (43 m^2 /g) par rapport à β-$Cu_2V_2O_7$ (38m^2 /g) (Tableau 10) peut également jouer un rôle critique dans l'amélioration de son activité photocatalytique [45]. En outre, le manque d'oxygène provoque une accumulation d'un nombre élevé d'électrons libres dans la bande de valence, ce qui entraîne l'introduction de nouveaux niveaux d'énergie dans la bande interdite [46].

Une étude cinétique de l'élimination photocatalytique du TPH par les matériaux synthétisés a été réalisée à l'aide de l'équation suivante :

$$Ln(C)/C0 = Kt \qquad (8)$$

Où C0 et C sont respectivement la concentration initiale et après un temps défini de TPH et k (min^{-1}) est la constante de vitesse du pseudo-premier ordre, et elle a été calculée à partir de la pente tracée entre ln(C)/C0 et le temps de variation t. D'après les tracés cinétiques affichés à la Figure 52B, les photocatalyseurs synthétisés correspondent au modèle cinétique du pseudo-premier ordre sous irradiation de lumière visible avec un bon coefficient de corrélation (R_2 = 0,8937). La phase $Cu_3V_2O_8$ présente la constante de vitesse photocatalytique la plus élevée (k = 0,0234 min^{-1}), environ deux fois plus élevée que la phase β-$Cu_2V_2O_7$ (k = 0,0115 min^{-1}).

L'élimination de la DCO est un indicateur de grande importance pour l'évaluation de l'efficacité des processus de dégradation des polluants organiques et précise l'étendue de la pollution organique dans les eaux usées. Comme le montre la figure 52C, les résultats de l'élimination de la DCO ont été obtenus sur les catalyseurs en utilisant la méthode du tube à reflux fermé (5220D), et la DCO a été réduite de 107,1 mg/L à 19,32 mg/L pour $Cu_3V_2O_8$ et à 30,21 mg/L pour β-$Cu_2V_2O_7$, ce qui confirme la forte minéralisation.

La figure 52 D et E montre l'illustration de la performance des catalyseurs $Cu_3V_2O_8$ et β-$Cu_2V_2O_7$ sur l'efficacité de décoloration de la solution des margines filtrée sous la lumière solaire.

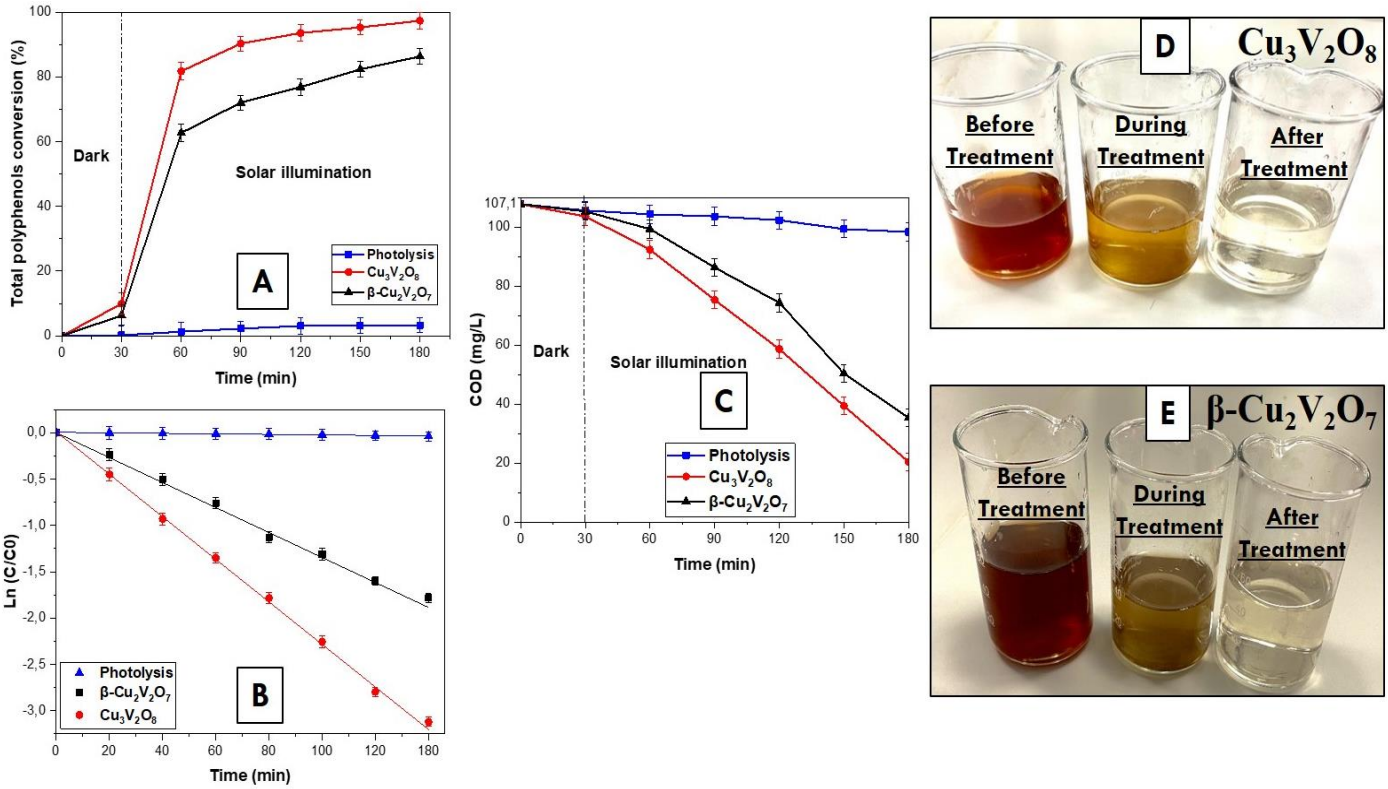

Figure 52. (A) Adsorption et photodégradation des TPH sur les catalyseurs β-$Cu_2V_2O_7$ et $Cu_3V_2O_8$ sous illumination solaire ; (B) tracé Ln (C/C0) de la dégradation des TPHs ; (C) DCO de la conversion des TPHs en utilisant β-$Cu_2V_2O_7$ et $Cu_3V_2O_8$; (D) photodégradation de la solution d'OMW sur $Cu_3V_2O_8$; (E) photodégradation de la solution d'OMW sur β-$Cu_2V_2O_7$

II-3. Effet des paramètres opérationnels

Le pH des margines a été ajusté de 3, 5, 7 à 8 et 11 ; La figure 53 (A) montre la performance de β-$Cu_2V_2O_7$ et $Cu_3V_2O_8$ après 180 minutes d'irradiation solaire. L'efficacité de dégradation de 1 g/L de β-$Cu_2V_2O_7$ a diminué de 82,88 % à 77,64%, 75,32% et 71,66 % lorsque le pH initial des margines a été ajusté à 7, 8 et 12. Pour la phase $Cu_3V_2O_8$, l'efficacité de dégradation a également subit une diminution de 99,58% à 86,53%, 84,46% et 79,43% lorsque le pH initial des margines a été ajusté à 7, 8 et 12 respectivement. La concentration finale des phénols totaux a diminué avec l'augmentation du pH de la solution. La lenteur observée dans le processus de dégradation des composés phénoliques à des niveaux de pH élevés pourrait être attribuée à la présence d'ions carbonates. Ces ions jouent un rôle crucial dans le processus de dégradation, mais leur interaction peut également entraîner des effets inhibiteurs. Plus précisément, les ions carbonates pourraient agir en tant que pièges pour les radicaux hydroxyles ou les trous produits à la surface activée des catalyseurs. En formant un radical carbonate moins réactif, ils pourraient ralentir le processus de dégradation et de minéralisation. En conséquence, la présence d'ions carbonates pourrait influencer négativement l'efficacité du processus de dégradation des

composés phénoliques à des niveaux de pH élevés, en limitant l'action des espèces réactives responsables de la dégradation [18]. La vitesse de dégradation plus faible des composés phénoliques à pH 3 est probablement le résultat de la faible adsorption sur les surfaces des catalyseurs à ce pH.

Un autre facteur dont il a été démontré qu'il affectait la vitesse et l'efficacité de la réaction de photodégradation est le dosage du photocatalyseur. L'effet du dosage β-$Cu_2V_2O_7$ et de $Cu_3V_2O_8$ sur l'élimination des composés phénoliques est indiqué dans la Figure 53 (B). L'efficacité de la dégradation a augmenté jusqu'à 99,58 % et 82.88% respectivement, lorsque le dosage de β-$Cu_2V_2O_7$ et $Cu_3V_2O_8$ est passé à 1g/l avec l'exposition à la lumière solaire pendant 180 minutes de réaction. L'efficacité de dégradation a légèrement diminué en présence de 2g/l de β-$Cu_2V_2O_7$ et de $Cu_3V_2O_8$ respectivement. L'efficacité de dégradation des polyphénols totaux présente une tendance à s'élever et à des vitesses de réaction accrues, alors que la concentration finale des phénols totaux diminue avec l'augmentation du dosage du catalyseur, car davantage de sites actifs sont fournis pour l'adsorption des molécules de colorant [47]. Cela pourrait être expliqué par le fait que plus le dosage du catalyseur augmente, plus il y a de sites catalytiques disponibles pour recevoir des photons et produire des paires électrons/trous, ce qui accroit l'efficacité de dégradation photocatalytique [48]. Néanmoins, au-delà d'une quantité excessive du catalyseur, la vitesse et l'efficacité de la réaction de photodégradation peuvent stabiliser [49] ou même réduire l'efficacité catalytique en empêchant les photons d'atteindre la surface du catalyseur [50].

Il a été démontré que la photodégradation est fortement influencée par la concentration du polluant ou de pigment organique présent dans une solution. La figure 53 (C) montre l'effet de la concentration initiale × trois facteurs de dilution des polyphénols totaux sur la dégradation pendant le traitement photocatalytique de l'effluent des margines avec 1 g/L de charge catalytique de β-$Cu_2V_2O_7$ et de $Cu_3V_2O_8$ injecté dans le mélange réactionnel et pHi =5.042. On peut observer clairement qu'avec une concentration élevée des polyphénols totaux avec un facteur de dilution de ×50 à ×100, à une concentration plus élevée, la dégradation est moindre. Les particules de β-$Cu_2V_2O_7$ et de $Cu_3V_2O_8$ dans le processus photocatalytique peuvent adsorber les TPHs présents dans la solution. Cela signifie que les TPHs sont piégés à la surface du catalyseur, ce qui réduit leur disponibilité pour interagir avec la lumière solaire. Par conséquent, la lumière solaire n'atteint pas la surface du catalyseur et réduit le taux d'activation de $Cu_3V_2O_8$ et de β-$Cu_2V_2O_7$. Étant donné que les particules de catalyseur sont occupées par les TPHs adsorbés, la lumière solaire a moins d'opportunités d'atteindre la surface du catalyseur.

A cet égard, comme le catalyseur est moins activé par la lumière solaire en raison de la réduction de la pénétration solaire à travers la solution, le taux d'activation de $Cu_3V_2O_8$ et de β-$Cu_2V_2O_7$ est également réduit. Par conséquent, la génération de radicaux hydroxyles (OH^-) est limitée, cela pourrait empêcher le contact effectif des TPHs avec l'oxygène du radical généré par e^-/ h^+ [20], ce qui entraîne une diminution de l'efficacité de la dégradation des composés organiques présents dans les margines. Or, l'efficacité photonique de $Cu_3V_2O_8$ et de β-$Cu_2V_2O_7$ peut être améliorée à faible concentration de composés organiques dans les margines en raison d'une augmentation de la fréquence des collisions entre les molécules de composés organiques et les photons de lumière solaire [53]. Cependant, cette efficacité peut diminuer à des concentrations plus élevées en raison de l'absorption et de la diffusion accrues de la lumière solaire par les composés organiques dans la solution. Il est donc important de choisir une concentration optimale de TPHs dans la solution des margines afin de maximiser l'efficacité de la dégradation photocatalytique. Cela permet d'assurer que la lumière solaire atteint efficacement la surface du catalyseur, favorisant ainsi la génération de radicaux hydroxyle (OH·) et la dégradation efficace des composés organiques.

II-4. Expérience de piégeage des espèces actives

Afin d'étudier le mécanisme de photodégradation du TPH, des tests de piégeage de radicaux ont été effectués pour déterminer les principales espèces actives générées au cours du processus de dégradation photocatalytique. Les trous (h^+), les radicaux hydroxyles (OH^-), les électrons (e^-) et les radicaux superoxydes (O_2^-) sont les principales espèces actives impliquées dans le processus de dégradation photocatalytique. Lors du test de piégeage, 50 ml d'une solution des margines à 73.6 ppm ont été ajoutés à 10 mg de chaque catalyseur ($Cu_3V_2O_8$ et de β-$Cu_2V_2O_7$) et 10 mM de piégeurs de radicaux (isopropanol, EDTA-2Na, nitrate d'argent et benzoquinone) tout en conservant les mêmes conditions expérimentales.

La figure 53 (D) illustre le pourcentage de conversion en utilisant différents agents de piégeage. L'ajout d'EDTA-2Na et de SN a légèrement modifié la photodégradation du TPH. Néanmoins, la conversion pour les deux catalyseurs est significativement réduite. Avec l'ajout d'un piégeur pour ($^{\cdot}OH$) et ($^{\cdot}O_2^-$), $Cu_3V_2O_8$ est passé de 99,58 % à 37,32 % et 48,95 %, tandis que β-$Cu_2V_2O_7$ est passé de 82.88 % à 35.28 % et 44.36 % respectivement. Il est possible donc de conclure que le radical superoxyde et le radical hydroxyle sont les espèces réactives responsables de la photodégradation du TPH.

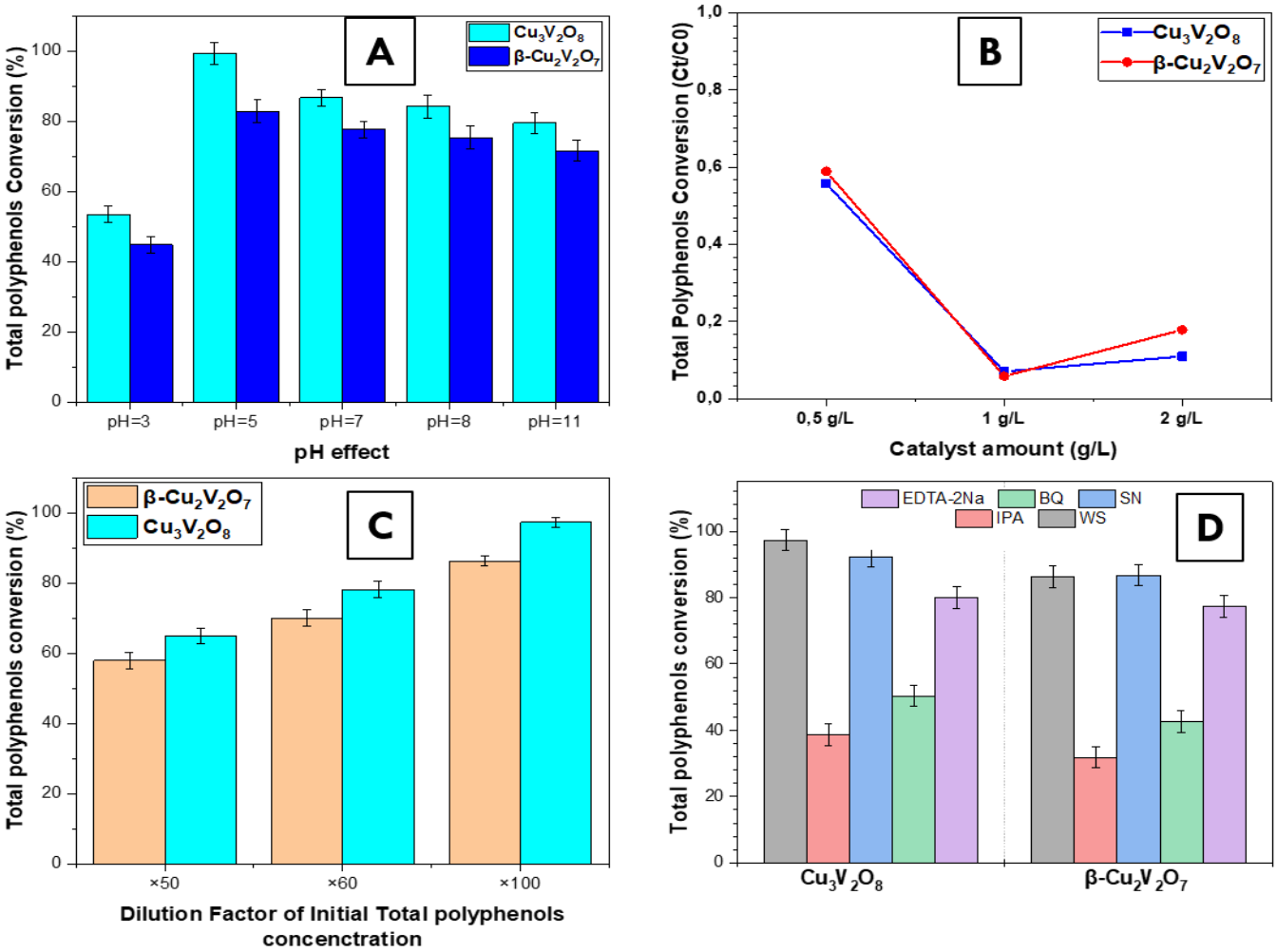

Figure 53. (A) Effet de la solution de pH initiale sur l'efficacité de la dégradation en utilisant $Cu_3V_2O_8$ et de β-$Cu_2V_2O_7$; (B) Effet de la dose de $Cu_3V_2O_8$ et de β-$Cu_2V_2O_7$ sur la conversion du TPH ; (C) Effet de la concentration initiale de TPH sur l'efficacité de la dégradation en utilisant $Cu_3V_2O_8$ et de β-$Cu_2V_2O_7$; (D) Expérience de piégeage des espèces actives lors de la conversion du TPH à l'aide de $Cu_3V_2O_8$ et de β-$Cu_2V_2O_7$

Suite aux résultats précédents, nous proposons un mécanisme de dégradation (Figure 54), comme indiqué, l'irradiation de la lumière visible excite le catalyseur ($Cu_3V_2O_8$ et de β-$Cu_2V_2O_7$), ce qui entraîne le transfert des électrons vers la bande de conduction et laisse les trous dans la bande de valence, les trous réagissent avec les molécules de H_2O pour générer des radicaux hydroxyles (·OH) tandis que les électrons réagissent avec l'oxygène pour produire des radicaux superoxydes par la réaction ($\cdot O_2^-$) lesquels sont responsables de la photodégradation du TPH comme le confirme l'expérience de piégeage des tests d'espèces actives . Par ailleurs, le mécanisme proposé est spécifique aux conditions utilisées dans cette étude et peut varier dans d'autres conditions expérimentales. Le mécanisme de la dégradation photocatalytique peut être supposé comme suit :

$$\text{Photocatalyseur} + h\nu \rightarrow \text{Photocatalyseur} + e^-_{CB} + h^+_{VB} \quad (10)$$

$$h^+ + H_2O \rightarrow \cdot OH + H^+ \quad (11)$$

$$e^- + O_2 \rightarrow \cdot O_2^- \quad (12)$$

$$\cdot OH + \cdot O_2^- + \text{Polyphénols totaux} \rightarrow \text{Produit de dégradation} \quad (13)$$

II-5. Stabilité des matériaux

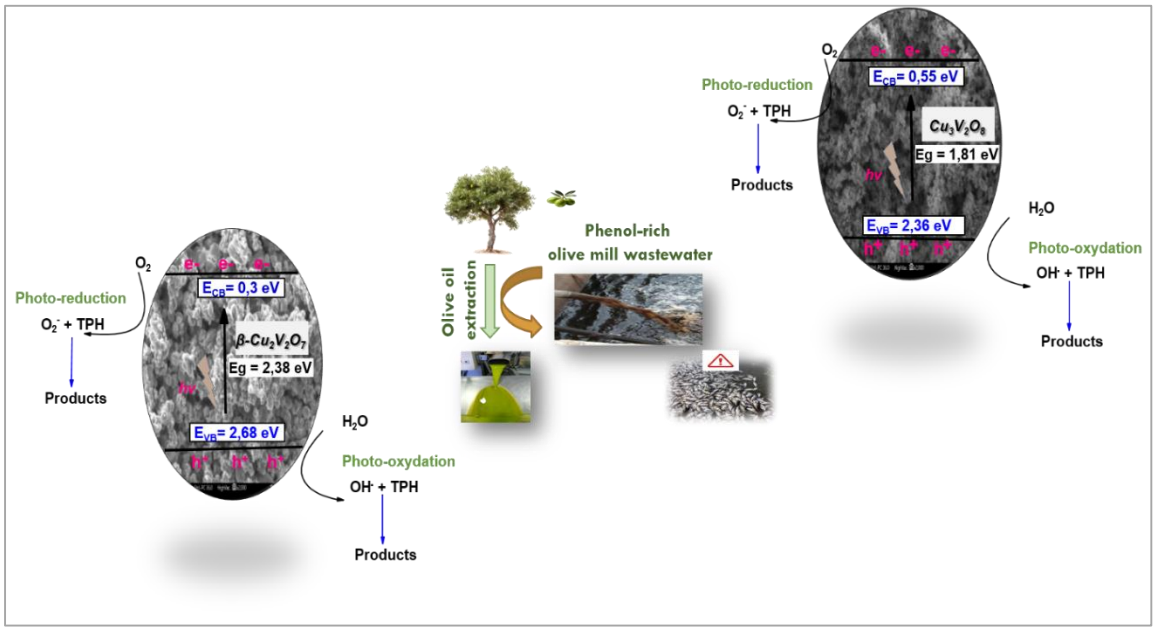

Figure 54. Mécanisme possible démontrant la dégradation photocatalytique des eaux usées des moulins à olives riches en polyphénols totaux

La stabilité du catalyseur fait partie des facteurs les plus significatifs permettant d'étudier son efficacité. Afin d'examiner ce paramètre, des cycles successifs de photodégradation du TPHS ont été réalisés en utilisant $Cu_3V_2O_8$ et du β-$Cu_2V_2O_7$ dans des conditions optimales. La figure 55 présente les résultats ainsi obtenus. Comme indiqué, les catalyseurs ont fait preuve d'une grande stabilité dans la dégradation du TPHS même après 4 cycles, confirmant la grande stabilité du $Cu_3V_2O_8$ et du β-$Cu_2V_2O_7$ et leur forte minéralisation.

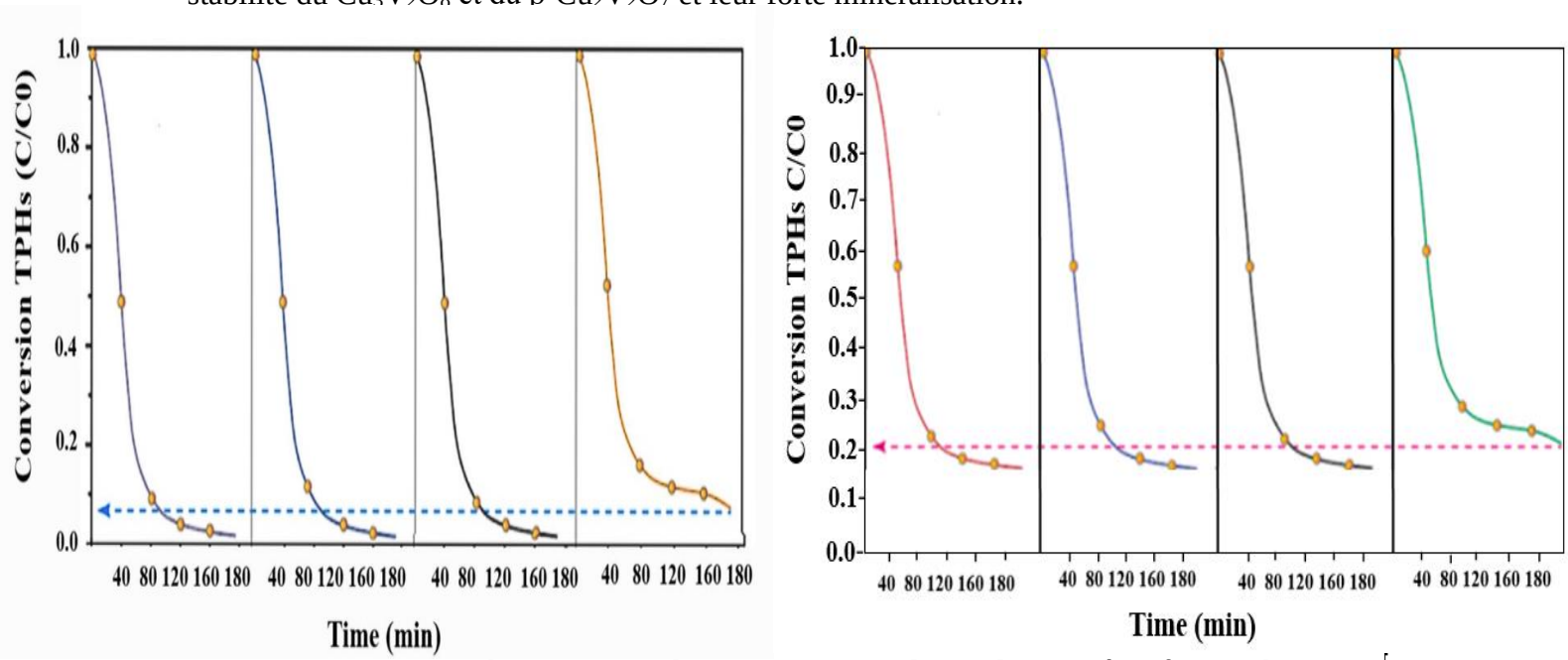

Figure 55. C/C_0 de conversion de TPHS au cours des cycles consécutifs en utilisant $Cu_3V_2O_8$ et β-$Cu_2V_2O_7$

En revanche, dans la boîte de Pétri contenant la solution des margines non traitée et diluée, la germination est très faible puisqu'elle n'est que de 35 % au septième jour, ce qui démontre une forte toxicité de cette solution qui inhibe les tomates. Dans la solution de polyphénols totaux traitée avec les deux catalyseurs $Cu_3V_2O_8$ et β-$Cu_2V_2O_7$ respectivement, la germination a atteint 100 % au 7ème jour, ce qui montre que la toxicité de la solution a été éliminée par les deux photocatalyseurs, confirmant ainsi sa grande efficacité de dégradation.

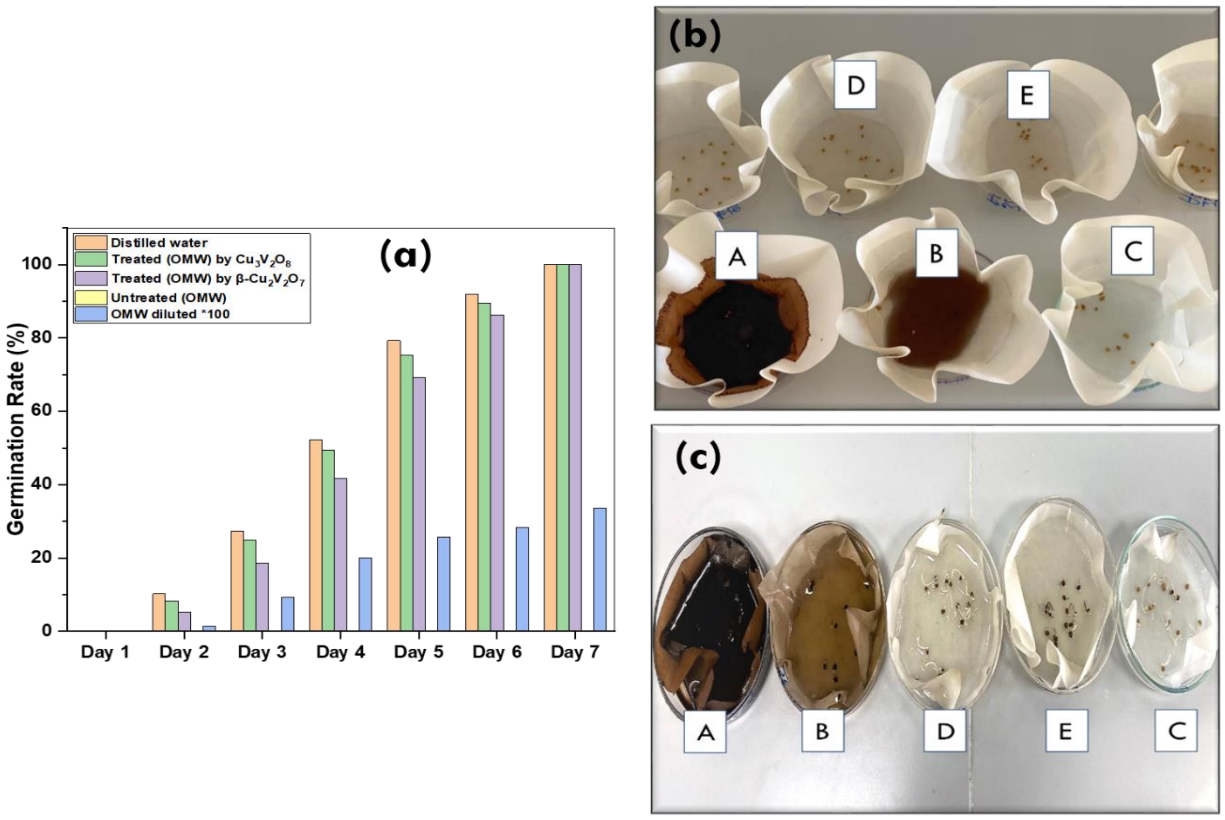

Figure 56. (a) Graphe du taux de germination (%) ; (b) graines de tomates avant germination ; (c) graines de tomates après germination ;

Conclusion

Dans ce chapitre, deux phases des oxydes mixtes Cuivre-Vanadium ($Cu_3V_2O_8$ et β-$Cu_2V_2O_7$) ont été synthétisées par une simple méthode de co-précipitation et calcination. Les nanoparticules synthétisées pilotées par la lumière solaire ont été testés dans la photodégradation des composés polyphénoliques extraits des margines. Cette méthode permet d'obtenir un excellent contact d'interface favorisant ainsi l'absorption de la lumière visible et améliorant la séparation et la migration des paires électron-trou photogénérés. Les matériaux synthétisés ont été caractérisés par les différentes méthodes de caractérisation notamment la diffraction des rayons X, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, la méthode XPS, la méthode BET, la microscopie électronique à balayage et la spectroscopie de réflectance diffuse. Ces techniques ont montré que ces composés sont synthétisés avec succès.

L'activité photocatalytique a été illustrée en irradiant les échantillons de margines et assistés par photocatalyseur sous lumière solaire naturelle. Les photocatalyseurs $Cu_3V_2O_8$ et β-$Cu_2V_2O_7$ ont garanti une efficacité importante et des valeurs de constante de vitesse élevées pour les composés phénoliques, ce qui pourrait permettre de réduire les composés phénoliques extraits des margines de manière plus efficace.

Références bibliographiques

[1] E.H. Kasmi, Y. Khattach, A. Makaoui, A. Essadek, S. Terroufi, I. Mzabri, K. Aboukhalid, A. Maatougui, M. Neffa, Agronomic Impact and Phytotoxicity of Olive Mill Wastewater as a Biofertilizer on Vicia faba L., Ecological Engineering & Environmental Technology. 25 (2024) 119–136. https://doi.org/10.12912/27197050/185353.

[2] K. Yuney, A. Adeyemi Oladipo, M. Gazi, D. Zubair Younis, CuO coated olive cake nanocomposites for rapid phenol removal and effective discoloration of high strength olive mill wastewater, (2020). https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126703.

[3] G. Iervolino, D. Sannino, G. Pepe, M. Giovanna Basilicata, P. Campiglia, V. Vaiano, An effective way for the simultaneous valorization and treatment of olive mill wastewater by means of a photocatalytic process, Chemical Engineering Journal. 468 (2023) 143725. https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.143725.

[4] A.A. Oladipo, Rapid photocatalytic treatment of high-strength olive mill wastewater by sunlight and UV-induced CuCr 2 O 4 @CaFe-LDO, Journal of Water Process Engineering. 40 (2021) 101932. https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.101932.

[5] G. Iervolino, D. Sannino, G. Pepe, M. Giovanna Basilicata, P. Campiglia, V. Vaiano, An effective way for the simultaneous valorization and treatment of olive mill wastewater by means of a photocatalytic process, Chemical Engineering Journal. 468 (2023) 143725. https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2023.143725.

[6] M.R. Zahi, W. Zam, M. El Hattab, State of knowledge on chemical, biological and nutritional properties of olive mill wastewater, Food Chemistry. 381 (2022) 132238. https://doi.org/10.1016/J.FOODCHEM.2022.132238.

[7] W. Hassen, B. Hassen, R. Werhani, Y. Hidri, N. Jedidi, A. Hassen, Processes of Valorization and Management of Olive By-Products: The Pomace and Olive Mill Wastewater, Springer Water. (2023) 1–25. https://doi.org/10.1007/978-3-031-23449-1_1/COVER.

[8] A.V. Lindner, D. Pleissner, Removal of Phenolic Compounds from Olive Mill Wastewater by Microalgae Grown Under Dark and Light Conditions, Waste and Biomass Valorization. 13 (2022) 525–534. https://doi.org/10.1007/s12649-021-01536-5.

[9] Z. Gueboudji, K. Kadi, Physicochemical Characterization and Estimation of the Pollution Degree of Olive Oil Mill Wastewaters from the Cold Extraction System and the Traditional System, Springer Water. (2023) 143–152. https://doi.org/10.1007/978-3-031-23449-1_6/COVER.

[10] M.K. Doula, J.L. Moreno-Ortego, F. Tinivella, V.J. Inglezakis, A. Sarris, K. Komnitsas, Olive mill waste: recent advances for the sustainable development of olive oil industry, Olive Mill Waste: Recent Advances for Sustainable Management. (2017) 29–56. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-805314-0.00002-9.

[11] S. Shabir, N. Ilyas, M. Saeed, F. Bibi, R.Z. Sayyed, W.H. Almalki, Treatment technologies for olive mill wastewater with impacts on plants, Environmental Research. 216 (2023) 114399. https://doi.org/10.1016/J.ENVRES.2022.114399.

[12] E. Can-Güven, Ş. Bayrak, B. Dokuyucu, S. Yazici Guvenc, G. Varank, Hybrid treatment of olive mill wastewater by iron-catalyzed percarbonate and peroxymonosulfate oxidation followed by electrooxidation, Journal of Water Process Engineering. 54 (2023) 104018. https://doi.org/10.1016/J.JWPE.2023.104018.

[13] L. Franzen Ramos, J. Pluschke, A.M. Bernardes, S.-U. Geißen, Polyphenols in food processing wastewaters: A review on their identification and recovery, Cleaner and Circular Bioeconomy. 5 (2023) 100048. https://doi.org/10.1016/J.CLCB.2023.100048.

[14] S. Asli, M. Diab, M. Haj-Zaroubi, Valuable Materials from Olive Mill Wastewater, Springer Water. (2023) 61–83. https://doi.org/10.1007/978-3-031-23449-1_3/COVER.

[15] Q. Yang, Y. Ma, F. Chen, F. Yao, J. Sun, S. Wang, K. Yi, L. Hou, X. Li, D. Wang, Recent advances in photo-activated sulfate radical-advanced oxidation process (SR-AOP) for refractory organic pollutants removal in water, Chemical Engineering Journal. 378 (2019) 122149. https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2019.122149.

[16] Y. Gögen Erzincan Binali, Ş. Karabiberoğlu, E. Polatdemir Erzincan Binali, H. Aslaner E rzincan Binalii, K. Volkan Özdokur Erzincan Binali Yıldırım Üniversitesi, E. Binali Yildirim Universitesi, Prussian Blue Modified Magnetite Decorated MW-CNT Nanocomposite: Synthesis, Characterization and Potential Use as Photo-Fenton Catalysts for Phenol Degradation, (2023). https://doi.org/10.21203/RS.3.RS-2987292/V1.

[17] Sonu, V. Dutta, A. Sudhaik, A.A.P. Khan, T. Ahamad, P. Raizada, S. Thakur, A.M. Asiri, P. Singh, GCN/CuFe2O4/SiO2 photocatalyst for photo-Fenton assisted degradation of organic dyes, Materials Research Bulletin. 164 (2023) 112238. https://doi.org/10.1016/J.MATERRESBULL.2023.112238.

[18] R.S. Dhamorikar, V.G. Lade, P. V. Kewalramani, A.B. Bindwal, Review on integrated advanced oxidation processes for water and wastewater treatment, Journal of Industrial and Engineering Chemistry. (2024). https://doi.org/10.1016/J.JIEC.2024.04.037.

[19] D. Moussaid, K. Khallouk, R. El Khalfaouy, F. Tagnaouti Moumnani, A. Kherbeche, A. Barakat, Solution combustion synthesis of β-Cu2V2O7 nanoparticles: photocatalytic degradation of crystal violet under UV and visible light illumination, Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis. 135 (2022) 2797–2812. https://doi.org/10.1007/S11144-022-02273-Z/METRICS.

[20] D. Moussaid, K. Khallouk, F. Tagnaouti Moumnani, Y. Fahoul, K. Tanji, A. Barakat, A. Kherbeche, R. Beniazza, High photocatalytic activity and stability of MnV2O6 and Mn2V2O7 synthesized by simple low temperature method for bromophenol blue degradation, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 444 (2023) 114922. https://doi.org/10.1016/J.JPHOTOCHEM.2023.114922.

[21] M. Ghiyasiyan-Arani, M. Masjedi-Arani, M. salavati-Niasari, Size controllable synthesis of cobalt vanadate nanostructures with enhanced photocatalytic activity for the degradation of organic dyes, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 425 (2016) 31–42. https://doi.org/10.1016/J.MOLCATA.2016.09.023.

[22] M.M. Sajid, H. Zhai, N.A. Shad, M. Shafique, A.M. Afzal, Y. Javed, S.B. Khan, M. Ikram, N. Amin, Z. Zhang, Photocatalytic performance of ferric vanadate (FeVO4) nanoparticles synthesized by hydrothermal method, Materials Science in

Semiconductor Processing. 129 (2021) 105785. https://doi.org/10.1016/J.MSSP.2021.105785.

[23] F. Tagnaouti Moumnani, K. Khallouk, R. Elkhalfaouy, D. Moussaid, O. Mertah, A. Solhy, A. Barakat, A. Kherbeche, Synthesis and characterization of Zn3V2O8 nanoparticles: mechanism and factors influencing crystal violet photodegradation, Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis. 137 (2024) 1157–1174. https://doi.org/10.1007/S11144-023-02553-2/METRICS.

[24] K.R.P. Sari, Z. Ikawati, R. Danarti, T. Hertiani, Micro-titer plate assay for measurement of total phenolic and total flavonoid contents in medicinal plant extracts, Arabian Journal of Chemistry. 16 (2023) 105003. https://doi.org/10.1016/J.ARABJC.2023.105003.

[25] I. Dominguez-López, M. Pérez, R.M. Lamuela-Raventós, inés Dominguez-lópez, R.M. lamuela-Raventós, Total (poly)phenol analysis by the Folin-Ciocalteu assay as an anti-inflammatory biomarker in biological samples, Https://Doi.Org/10.1080/10408398.2023.2220031. (2023). https://doi.org/10.1080/10408398.2023.2220031.

[26] S. Corbel, C. Mougin, F. Martin-Laurent, O. Crouzet, D. Bru, S. Nélieu, N. Bouaïcha, Evaluation of phytotoxicity and ecotoxicity potentials of a cyanobacterial extract containing microcystins under realistic environmental concentrations and in a soil–plant system, Chemosphere. 128 (2015) 332–340. https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2015.02.008.

[27] L. Benidire, S. Pereira, W. Aboudrar, M. Hafidi, P. Castro, A. Boularbah, Remediation of metal-contaminated mine tailings by the application of organic and mineral amendments, Journal of Soils and Sediments. 22 (2022) 482–495. https://doi.org/10.1007/S11368-021-03081-Z/METRICS.

[28] S. Mishra, B. Sundaram, I. Maturi Venkata Subba Rao, A review of the photocatalysis process used for wastewater treatment, (n.d.). https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.07.147.

[29] D. Zheng, Y. Xue, J. Wang, P. Sabev Varbanov, J.J. Klemeš, C. Yin, Nanocatalysts in photocatalytic water splitting for green hydrogen generation: Challenges and opportunities, Journal of Cleaner Production. 414 (2023) 137700. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.137700.

[30] M. Yang, G. Ma, H. Yang, X. Zhan, W. Yang, H. Hou, Advanced strategies for promoting the photocatalytic performance of FeVO 4 based photocatalysts: A review of recent progress, (2023). https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.168995.

[31] W. Guo, X. Lian, Y. Nie, M. Hu, L. Wu, H. Gao, T. Wang, Facile growth of β-Cu2V2O7 thin films and characterization for photoelectrochemical water oxidation, Materials Letters. 258 (2020) 126842. https://doi.org/10.1016/J.MATLET.2019.126842.

[32] R. Turnbull, J. González-Platas, F. Rodríguez, A. Liang, C. Popescu, Z. He, D. Santamaría-Pérez, P. Rodríguez-Hernández, A. Muñoz, D. Errandonea, Pressure-induced phase transition and band gap decrease in semiconducting β-Cu2V2O7, Inorganic Chemistry, 2022, 61(8), 3697-3707. 61 (2022) 3697–3707.

https://doi.org/10.1021/ACS.INORGCHEM.1C03878.

[33] G. Chen, J. Liu, R. Liu, Y. Li, Simple Preparation of ZnFe2O4 with Different Precipitants by Co-precipitation for Microwave Absorption Material, Journal of Electronic Materials. (2023) 1–12. https://doi.org/10.1007/S11664-023-10594-5/METRICS.

[34] V.H. Nguyen, L.X. Nong, O.T.K. Nguyen, A. Le Hoang Pham, T. Lee, T.D. Nguyen, Dual-channel charge transfer over g–C3N4/g–C3N4/bismuth-based halide perovskite composite for improving photocatalytic degradation of tetracycline hydrochloride, Journal of Alloys and Compounds. 965 (2023) 171509. https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2023.171509.

[35] J. Guan, Y. Lu, K. Sen, J. Abdul Nasir, A.W. Desmoutier, Q. Hou, X. Zhang, A.J. Logsdail, G. Dutta, A.M. Beale, R.W. Strange, C. Yong, P. Sherwood, H.M. Senn, C.R.A. Catlow, T.W. Keal, A.A. Sokol, Computational infrared and Raman spectra by hybrid QM/MM techniques: a study on molecular and catalytic material systems, Philosophical Transactions of the Royal Society A. 381 (2023). https://doi.org/10.1098/RSTA.2022.0234.

[36] S. Muthamizh, J. Yesuraj, R. Jayavel, D. Contreras, K. Arul Varman, R. V. Mangalaraja, Microwave synthesis of β-Cu2V2O7 nanorods: structural, electrochemical supercapacitance, and photocatalytic properties, Journal of Materials Science: Materials in Electronics 2021 32:3. 32 (2021) 2744–2756. https://doi.org/10.1007/S10854-020-05007-W.

[37] A.S. Ethiraj, D.J. Kang, Synthesis and characterization of CuO nanowires by a simple wet chemical method, Nanoscale Research Letters. 7 (2012) 1–5. https://doi.org/10.1186/1556-276X-7-70/FIGURES/4.

[38] X. He, J. Gan, H. Li, Novel n-n heterojunction nanocomposite constructed by g-C3N4 nanosheets and Cu3V2O8 nanoparticles: Facile fabrication and improved photocatalytic activity for N2 fixation under visible light, Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. 127 (2021) 119–128. https://doi.org/10.1016/J.JTICE.2021.07.034.

[39] M. Sultana, M. Ahmaruzzaman, A novel Ce-Ni@biochar nanocomposite with enhanced photocatalytic activity towards organic dyes degradation: impact of process variables and water matrices, Environmental Science and Pollution Research. 30 (2023) 83463–83484. https://doi.org/10.1007/S11356-023-28034-6/METRICS.

[40] M. Safaei-Farouji, D. Misch, R.F. Sachsenhofer, A review of influencing factors and study methods of carbon capture and storage (CCS) potential in coals, International Journal of Coal Geology. 277 (2023) 104351. https://doi.org/10.1016/J.COAL.2023.104351.

[41] S. Li, Y. Yang, S. Wan, R. Wang, M. Yu, F. Song, Q. Zhong, Supramolecular self-assemble deficient carbon nitride nanotubes for efficient photocatalytic CO2 reduction, Journal of Colloid and Interface Science. 651 (2023) 726–733. https://doi.org/10.1016/J.JCIS.2023.08.042.

[42] L. Xu, R. Dai, J. Yang, J. Yan, Y. Zhang, Y. Dai, C. Liao, Z. Zhang, W. Zhao, X. Lei, F. Zhang, H. Zhang, A novel S-scheme g-C3N4/Mn(VO3)2 heterojunction

photocatalyst for its superior photocatalytic degradation of broad-spectrum antibiotics, Journal of Alloys and Compounds. 936 (2023) 168163. https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2022.168163.

[43] M.K. Hossain, P. Sotelo, H.P. Sarker, M.T. Galante, A. Kormányos, C. Longo, R.T. Macaluso, M.N. Huda, C. Janáky, K. Rajeshwar, Rapid One-Pot Synthesis and Photoelectrochemical Properties of Copper Vanadates, ACS Applied Energy Materials. 2 (2019) 2837–2847. https://doi.org/10.1021/ACSAEM.9B00179/SUPPL_FILE/AE9B00179_SI_001.PDF.

[44] M. Ashraf, I. Khan, N. Baig, A.H. Hendi, M.F. Ehsan, N. Sarfraz, A Bifunctional 2D Interlayered β-Cu2V2O7/Zn2V2O6 (CZVO) Heterojunction for Solar-Driven Nonsacrificial Dye Degradation and Water Oxidation, Energy Technology. 9 (2021). https://doi.org/10.1002/ENTE.202100034.

[45] Y. Fahoul, M. Zouheir, K. Tanji, A. Kherbeche, Synthesis of a novel ZnAl2O4/CuS nanocomposite and its characterization for photocatalytic degradation of acid red 1 under UV illumination, Journal of Alloys and Compounds. 889 (2022). https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2021.161708.

[46] Z.K. He, Y. Lu, J. Zhao, J. Zhao, Z. Gao, Y.Y. Song, Engineering carrier density at TiO2 nanotube metasurface with hole reservoir for Enhanced Photo-electrocatalysis, Applied Surface Science. 613 (2023) 155974. https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2022.155974.

[47] R.R. Giri, H. Ozaki, T. Okada, S. Taniguchi, R. Takanami, Factors influencing UV photodecomposition of perfluorooctanoic acid in water, Chemical Engineering Journal. 180 (2012) 197–203. https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2011.11.049.

[48] S.N. Jain, S.R. Tamboli, D.S. Sutar, S.R. Jadhav, J. V. Marathe, A.A. Shaikh, A.A. Prajapati, Batch and continuous studies for adsorption of anionic dye onto waste tea residue: Kinetic, equilibrium, breakthrough and reusability studies, Journal of Cleaner Production. 252 (2020) 119778. https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2019.119778.

[49] D.R. Paul, R. Sharma, S.P. Nehra, A. Sharma, Effect of calcination temperature, pH and catalyst loading on photodegradation efficiency of urea derived graphitic carbon nitride towards methylene blue dye solution, RSC Advances. 9 (2019) 15381–15391. https://doi.org/10.1039/C9RA02201E.

[50] K. Saeed, I. Khan, T. Gul, • Mohammad Sadiq, Efficient photodegradation of methyl violet dye using TiO 2 /Pt and TiO 2 /Pd photocatalysts, (n.d.). https://doi.org/10.1007/s13201-017-0535-3.

[51] B. Neppolian, H.C. Choi, S. Sakthivel, B. Arabindoo, V. Murugesan, Solar/UV-induced photocatalytic degradation of three commercial textile dyes, Journal of Hazardous Materials. 89 (2002) 303–317. https://doi.org/10.1016/S0304-3894(01)00329-6.

[52] I. Groeneveld, M. Kanelli, F. Ariese, M.R. Van Bommel, Parameters that affect the photodegradation of dyes and pigments in solution and on substrate-An overview, Dyes and Pigments. 210 (2023) 110999. https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2022.110999.

[53] S. Kampouri, K.C. Stylianou, Dual-Functional Photocatalysis for Simultaneous

Hydrogen Production and Oxidation of Organic Substances, ACS Catalysis. 9 (2019) 4247–4270. https://doi.org/10.1021/ACSCATAL.9B00332/ASSET/IMAGES/MEDIUM/CS-2019-00332K_0017.GIF.

Conclusion générale et perspectives

Avec une conscience accrue de l'impact des activités humaines sur l'écosystème de la planète, les défis environnementaux sont devenus des questions cruciales pour le 21e siècle. Face à ces préoccupations, les gouvernements et les organisations internationales ont mis en place des réglementations environnementales exigeantes afin de limiter les émissions polluantes, de réduire la dégradation de l'environnement et de promouvoir l'utilisation de sources d'énergie durables. Les déchets organiques, tels que les déchets industriels et agricoles, peuvent contaminer le sol, les eaux souterraines et les cours d'eau, mettant en danger la santé humaine et l'équilibre écologique. Par conséquent, la gestion efficace de ces déchets est devenue une priorité mondiale, nécessitant des solutions innovantes et respectueuses de l'environnement.

Dans ce contexte, Les procédés photocatalytiques sur les surfaces d'oxyde semi-conducteur ont suscité un intérêt considérable en raison de leur potentiel à fournir des solutions efficaces et respectueuses de l'environnement pour la purification de l'eau.

En vue de développer de nouvelles perspectives dans ce domaine, ce travail met l'accent sur l'amélioration de l'efficacité du processus photocatalytique en réduisant l'énergie de la bande interdite SC afin d'utiliser efficacement la lumière visible. À cet égard, nous avons développé des photocatalyseurs basés sur des oxydes mixtes de vanadium dotés d'un large éventail de propriétés et d'applications potentielles, ce qui en fait des matériaux attrayants pour la recherche et le développement dans divers domaines technologiques et scientifiques.

Tout d'abord, nous avons détaillé la théorie et le contexte nécessaires pour comprendre le traitement des eaux en général, en mettant particulièrement l’accent sur la photocatalyse, son principe, les facteurs qui l'influencent et les stratégies proposées pour l'amélioration de cette méthode, qui ont servi de base pour la compréhension de la suite des études menées.

Ensuite, nous avons abordé les applications potentielles des matériaux qui font l'objet de ce travail pour la dégradation des polluants organiques, en particulier les colorants et les composés phénoliques extraits des margines, et leurs effets sur l'environnement.

Pour dessiner de nouvelles perspectives dans ce domaine, nous avons synthétisé et caractérisé plusieurs phases des oxydes mixtes de Cuivre-Vanadium et de Manganèse-Vanadium et étudié leurs activités photocatalytiques pour la dégradation de différents polluants sous irradiations de la lumière UV, visible et solaire.

Ces catalyseurs ont été examinés individuellement ci-dessous et ont révélé une efficacité photocatalytique significative pour la dégradation des colorants, en particulier le cristal violet et le bromophénol bleu, ainsi que des composés polyphénoliques extraits des margines. Les conclusions tirées de ce travail de thèse sont résumées ci-dessous ;

- ✓ La première étude a exploré une nouvelle et simple approche de la dégradation photocatalytique du cristal violet en utilisant des oxydes vanadates de cuivre synthétisés par un processus de combustion en solution en utilisant deux combustibles différents. L'efficacité des processus d'élimination des colorants a été affectée par la concentration initiale du polluant, le pH et la quantité de catalyseur. En conséquence, l'augmentation du pH a conduit à une augmentation de l'efficacité de l'élimination photocatalytique, tandis que l'augmentation de la concentration initiale du colorant a diminué l'efficacité de la conversion. La bande interdite étroite des deux catalyseurs synthétisés (β-$Cu_2V_2O_7$ @Urée et β-$Cu_2V_2O_7$ @Glycine) est la première preuve que les deux matériaux sont actifs à la lumière visible pour l'application photocatalytique. Le matériau β-$Cu_2V_2O_7$ obtenu en utilisant l'urée ou la glycine a montré un bon comportement catalytique pour la dégradation du colorant étudié sous illumination UV et visible.
- ✓ La deuxième étude est portée sur une technique simple qui a été étudiée pour la synthèse de MnV_2O_6 et $Mn_2V_2O_7$ avec une pureté et une cristallinité élevées, de même que la capacité de contrôler la taille, la forme et la composition des matériaux obtenus. En outre, la synthèse hydrothermale peut être réalisée à des températures relativement basses (sans calcination), ce qui en fait une alternative plus respectueuse de l'environnement et plus rentable par rapport à d'autres approches de synthèse qui nécessitent une calcination à haute température. Dans l'ensemble, la synthèse hydrothermale de matériaux photocatalytiques est une méthode prometteuse pour produire des matériaux de haute qualité ayant des propriétés attrayantes pour une variété d'applications. Les analyses DRX, FTIR, MEB&EDX, BET, ICP et XPS ont toutes confirmé la formation des phases des matériaux. Les performances photocatalytiques des deux phases pour la dégradation du BPB étaient prometteuses. Plus précisément, l'efficacité photocatalytique de $Mn_2V_2O_7$ synthétisé dans des conditions hydrothermales était plus élevée que celle de l'autre phase synthétisée. D'après les expériences de piégeage des espèces actives, les ions superoxydes ($.O_2^-$) et les radicaux hydroxyles (·OH) ont joué les rôles principaux dans le processus photocatalytique. Sur cette base, un mécanisme photocatalytique a été proposé. D'un

point de vue économique, cette préparation économe en énergie du photocatalyseur à base de vanadate de manganèse est attrayante et peut être potentiellement utilisée dans le traitement des eaux usées.

- ✓ La troisième et dernière étude présente deux phases des oxydes mixtes Cuivre-Vanadium ($Cu_3V_2O_8$ et β-$Cu_2V_2O_7$) qui ont été synthétisées par une simple méthode de co-précipitation et calcination. Les nanoparticules synthétisées pilotées par la lumière solaire ont été testés dans la photodégradation des composés polyphénoliques extraits des margines. Cette méthode permet d'obtenir un excellent contact d'interface favorisant ainsi l'absorption de la lumière visible et améliorant la séparation et la migration des paires électron-trou photogénérés. Les matériaux synthétisés ont été caractérisés par les différentes méthodes de caractérisation notamment la diffraction des rayons X, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, la méthode XPS, la méthode BET, la microscopie électronique à balayage et la spectroscopie de réflectance diffuse. Ces techniques ont montré que ces composés sont synthétisés avec succès. L'activité photocatalytique a été illustrée en irradiant les échantillons de margines et assistés par photocatalyseur sous lumière solaire naturelle. Les photocatalyseurs $Cu_3V_2O_8$ et β-$Cu_2V_2O_7$ ont garanti une efficacité importante et des valeurs de constante de vitesse élevées pour les TPHS, ce qui pourrait permettre de réduire les TPHs extraits des margines de manière plus efficace.

La variété des résultats laisse également entrevoir des perspectives prometteuses et favorables en matière d'applications photocatalytiques.

- ❖ La performance des composites dépend considérablement des conditions de préparation et des méthodes utilisées. Des ajustements dans les processus de synthèse peuvent avoir une influence majeure sur les caractéristiques et les performances du matériau final.
- ❖ En mettant l'accent sur les applications industrielles, les travaux futurs pourraient contribuer à accélérer la transition des technologies photocatalytiques des laboratoires de recherche vers des applications pratiques et commerciales, permettant ainsi de répondre plus efficacement aux défis environnementaux et de promouvoir un développement durable.
    - Les travaux à venir devraient envisager l'utilisation de l'irradiation solaire naturelle pour mieux refléter les conditions réelles et diversifier les sources d'énergie utilisées dans les expériences de photocatalyse. En outre, il serait utile d'étudier l'impact des paramètres

environnementaux sur les performances du catalyseur, afin de mieux comprendre et d'optimiser les processus photocatalytiques dans des conditions plus proches de celles rencontrées dans la nature. Cette approche plus globale améliorerait la pertinence et la fiabilité des résultats obtenus en laboratoire et faciliterait la transition des technologies photocatalytiques vers des applications pratiques à grande échelle.

- Le dosage optimal du catalyseur est de 1 g/L, soit un dosage assez élevé pour une utilisation industrielle. Bien que ces catalyseurs aient montré une excellente capacité de recyclage, le traitement post-utilisation effectué par filtration nécessite un coût considérable.
- les mesures de stabilité sont une étape critique dans l'évaluation de la pertinence d'un matériau pour des applications industrielles en photocatalyse. Ils fournissent des informations cruciales sur la durabilité et la fiabilité du matériau dans des conditions réelles, ce qui est essentiel pour garantir sa mise en œuvre à grande échelle.