

N° d'ordre : CT51

THÈSE

En vue de l'obtention du : **DOCTORAT**

Centre de Recherche : Centre des Sciences des Matériaux
Structure de Recherche : Laboratoire de Chimie Appliquée des Matériaux
Discipline : Chimie
Spécialité : Matériaux et Environnement

Présentée et Soutenue le : 23/09/2024

par :

Meryem ABBADI

Synthèse et caractérisation de solutions solides ZnO/CeO₂ et CeO₂/La₂O₃/ZnO pour la minéralisation photocatalytique du diclofénac de sodium en solution aqueuse

Devant le JURY :

Souad EL HAJAJI	PES	Faculté des Sciences, Université Mohammed V - Rabat	Présidente/ Rapporteuse
Chantal GUILLARD	PES	Institut de Recherche sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon, Université Lyon - France	Examinatrice/Rapporteuse
Brahim SALLEK	PES	Faculté des Sciences, Kénitra	Examineur/Rapporteur
Bruno AZAMBRE	PES	Université de Lorraine - France	Examineur
Didier ROBERT	HDR	Université de Lorraine - France	Directeur de thèse
Abdelaziz LAGHZIZIL	PES	Faculté des Sciences, Université Mohammed V - Rabat	Directeur de thèse

Année Universitaire : 2023 - 2024

DEDICACE

Je dédie cette thèse :

A mon feu père Ali ABBADI

A ma mère Zhor BOUZID

**A tous mes frères et à ma grande sœur Kaoutar ABBADI pour leur grand soutien et leur
foi en moi**

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé à l'Institut de Chimie et Procédés pour l'Energie, l'Environnement et la Santé (ICPEES-UMR CNRS 7515 de l'Université de Strasbourg) et le Laboratoire de Chimie Appliquée et Matériaux (LCAM) dans le cadre du projet PHC Toubkal (2021-2024) entre l'Université Mohammed V de Rabat (Maroc) et l'Université de Strasbourg (France) sous la codirection des Professeurs **Didier ROBERT** et **Abdelaziz LAGHZIZIL**.

J'exprime mes sincères remerciements **au Pr. Abdelaziz LAGHZIZIL**, directeur de cette thèse, côté marocain, pour son accompagnement tout au long de mon parcours. Son soutien, son expertise et ses conseils avisés ont été parmi les éléments essentiels dans la réalisation de ma thèse. Son engagement et sa disponibilité m'ont été d'une grande aide, permettant ainsi de progresser dans mes recherches et de surmonter les défis rencontrés. Je suis reconnaissante de pouvoir compter sur son soutien tout au long de cette aventure académique.

J'adresse mes remerciements les plus vifs et chaleureux au **Dr. Didier ROBERT**, Maître de Conférences HDR à l'Université de Strasbourg et responsable de l'antenne ICPEES de Saint Avold, directeur de cette thèse. Pour avoir accepté de m'accueillir au sein de son laboratoire et de m'avoir facilité mon intégration au sein de son équipe de recherche. Il m'a appris la méthodologie de recherche, m'a guidé et surtout assuré le suivi des travaux. Il a su me laisser suffisamment de liberté pour m'approprier le sujet. Je le remercie infiniment pour sa disponibilité, sa promptitude et surtout sa simplicité malgré ses occupations pédagogiques et ses multiples responsabilités. Qu'il trouve ici l'expression de toute ma gratitude pour ses qualités humaines.

Je tiens à exprimer ma sincère gratitude et mon plus profond respect envers Madame le Professeur **Souad EL HAJJAJI**, Vice-Doyenne de la Recherche et de la Coopération à la Faculté des Sciences de Rabat, pour l'honneur qu'elle m'a accordé en acceptant de présider le jury de cette thèse malgré ses nombreuses responsabilités.

Je suis sensible à l'honneur que me fait Monsieur **Brahim SALLEK**, Professeur à la Faculté des Sciences-Kénitra, en acceptant d'être rapporteur et examinateur de ce travail. Qu'il trouve ici l'expression de ma respectueuse gratitude.

Je voudrais remercier sincèrement Madame **Chantal GUILLARD**, Professeur à l'Institut de Recherche sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon (IRCELYON), en tant que rapporteur de ce travail d'avoir acceptée d'examiner le contenu de cette thèse.

Mes remerciements vont également à Monsieur **Bruno AZAMBRE**, Maître de conférences à l'Université Lorraine, qu'il trouve ici l'expression de ma respectueuse gratitude pour son acceptation comme examinateur de ce travail.

J'adresse mes remerciements au *Dr. VAGNER Christelle*, Chef du Département de Chimie de l'Institut Universitaire et Technologique de Moselle-Est à Saint-Avold et à toute son équipe pour l'accueil chaleureux.

Je souhaite également adresser mes sincères remerciements à ma famille pour leur soutien indéfectible tout au long de ce parcours. Leur encouragement, leur compréhension et leur amour inconditionnel ont été mes piliers dans les moments de doute et de difficulté.

Je voudrais exprimer ma reconnaissance envers mes camarades de l'IUT *Nawal FERDY, Paul-Henri ALLE, Maël KERVRAN, Aimé ABEGA* et particulièrement *Christian DANTIO* pour sa présence constante et son soutien sans faille, ses conseils éclairés, son écoute attentive et son soutien moral ont été d'une aide précieuse tout au long de cette aventure académique.

Un vif remerciement est adressé à la famille *DOMINIQUE Alvine* et au **Dr. Henri VAHABI** et à son épouse *Madame Hajer TAKTAK* pour l'accueil qu'ils m'ont réservé au sein de leur appartement durant mon séjour en France.

Je remercie *Mr. Philippe LAVATTE ingénieur*, à l'IUT Moselle-Est- Université Lorraine pour le soutien inconditionnel, sa disponibilité et les multiples services qu'il m'a rendu pour la réalisation de cette thèse. Je n'oublierai pas les ingénieurs *Mr. KOCH Alain* et *M^{me} DZIURLA Marie-Antoinette* pour l'aide technique qu'ils m'ont apportée lors de mon stage.

Je tiens à exprimer ma gratitude particulière à mes camarades du Laboratoire de Chimie Appliquée des Matériaux, notamment tous les doctorants et docteurs de ma promotion.

Enfin, je remercie toutes les personnes ayant contribué de près ou de loin à la réalisation de cette thèse et que j'ai omis de citer.

RESUME

La présence de résidus pharmaceutiques dans les milieux aquatiques est une préoccupation majeure. Parmi ceux-ci, le diclofénac de sodium est un anti-inflammatoire non stéroïdien détecté dans les eaux usées. Parmi les méthodes de traitement de ces eaux, la photocatalyse hétérogène constitue une méthode efficace et prometteuse. Comparé au TiO_2 , largement utilisé en photocatalyse, le ZnO est une alternative présentant une activité photocatalytique intéressante sous irradiation UV. Cependant, son activité photocatalytique est atténuée par une recombinaison de charge plus rapide et une mauvaise séparation des paires électron-trou sous irradiation visible, et sa sensibilité à la photo-corrosion limite sa capacité à minéraliser les polluants récalcitrants sous rayonnement UV-visible. Afin d'améliorer l'activité photocatalytique du ZnO dans la région visible, son association avec des espèces métalliques est très attractive. Pour cela, nous avons opté pour l'oxyde de cérium CeO_2 considéré comme un bon accepteur d'électrons et un excellent support de stockage d'oxygène en dehors de sa grande stabilité thermique et sa non-toxicité. Des matériaux de la solution solide $\text{Ce}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_{2-x}$ lacunaires en oxygène ont été préparés par voie de chimie douce en présence d'acide citrique et caractérisés par diverses techniques. L'insertion du cérium génère des lacunes en oxygène et des sites actifs responsables d'une meilleure minéralisation photocatalytique du diclofénac sous la lumière visible. Ensuite, nous avons synthétisé des composés ternaires $\text{CeO}_2/\text{La}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ et leur activité photocatalytique a été évaluée sous irradiation solaire pour la dégradation du diclofénac. Les résultats ont montré que l'addition de lanthane au sein de la solution solide $\text{Ce}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_{2-x}$ permet d'améliorer d'avantage la minéralisation photocatalytique du diclofénac dans l'eau.

Mots clés : Oxyde de zinc (ZnO), Oxyde de cérium (CeO_2), Oxyde de lanthane (La_2O_3), Photocatalyse, Minéralisation, Diclofénac sodique.

ABSTRACT

The presence of pharmaceutical residues in aquatic environments is a major concern. Among these, diclofenac sodium is a non-steroidal anti-inflammatory drug detected in wastewater. Among the methods of water treatment, heterogeneous photo catalysis constitutes an effective and promising method. Compared to TiO_2 , widely used in photo catalysis, ZnO is an alternative, which presents an interesting photocatalytic activity under UV irradiation. However, its photocatalytic activity is attenuated by faster charge recombination and poor separation of electron-hole pairs under visible irradiation, and its sensitivity to photo-corrosion limits its ability to mineralize recalcitrant pollutants under UV-visible radiation. In order to improve the photocatalytic activity of ZnO in the visible region, its association with metallic species is very attractive. For this, we opted for cerium oxide CeO_2 considered a good electron acceptor and an excellent oxygen storage medium apart from its great thermal stability and non-toxicity. $\text{Ce}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_{2-x}$ materials were prepared by soft-chemistry in the presence of citric acid, and characterized by various techniques. The insertion of cerium generates oxygen vacancies and active sites responsible for better photocatalytic mineralization of diclofenac under visible light. Then, we synthesized $\text{CeO}_2/\text{La}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ ternary compounds and their photocatalytic activity was tested under solar irradiation for the degradation of diclofenac. The results showed that the addition of lanthanum to the $\text{Ce}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_{2-x}$ solid solution further improves the photocatalytic mineralization of diclofenac in water.

Keywords: Zinc oxide (ZnO), Cerium dioxide (CeO_2), Lanthanum oxide (La_2O_3), Photocatalysis, Mineralisation, Sodium diclofenac.

LISTE DES ABREVIATIONS

AMPERES	:	Analyse de Micropolluants Prioritaires et Emergents dans les Rejets et les Eaux Superficielles
ANR	:	Agence Nationale de la Recherche
ATD	:	analyse thermique différentielle
ATG	:	analyse thermique gravimétrique
BC	:	Bande de Conduction
BET	:	Brunauer Emmett et Teller
BJH	:	Barret Joyner Halenda
BV	:	Bande de Valence
CeO ₂	:	Dioxyde de cérium
COT	:	Carbone organique total
CVD	:	Dépôt Chimique en phase Vapeur
DCE	:	Directive Cadre des Eaux
DCFS	:	Diclofénac de sodium
DRX	:	Diffraction des rayons-X
h ⁺	:	Trou
HO [•]	:	Radiaux hydroxyles
HO ₂ [•]	:	Radical hyperoxyde
La ₂ O ₃	:	Oxyde de lanthane
LC-MS	:	Chromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie de masse
MEB	:	microscopie électronique à balayage
PCN	:	Point de charge nulle
PI	:	Produits Intermédiaires
POAs	:	Procédés d'Oxydation Avancée
POPs	:	Polluants Organiques Persistants
PORs	:	Polluants Organiques Récalcitrants
SPR	:	résonance des plasmons de surface (surface plasmon resonance)
XPS	:	spectroscopie des photoélectrons aux rayons-X (x-ray photoelectron spectroscopy)
ZnO	:	Oxyde de zinc

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I : Quelques procédés d'oxydation avancées	14
Tableau II : Génération de radicaux hydroxyles par les processus photochimiques [63].....	15
Tableau III : Niveaux d'énergie de bande interdite et longueurs d'onde associées pour certains semi-conducteurs [88].....	20
Tableau IV : Les principales caractéristiques de la structure Würtzite du ZnO [113].	31
Tableau V : Quelques données de CeO ₂ stœchiométrique.....	37
Tableau VI : Les principaux dérivés du diclofénac [177].....	46
Tableau VII : Caractéristiques physico-chimiques du diclofénac sodique [177].....	47
Tableau VIII : Paramètres cristallographiques des matériaux synthétisés.....	58
Tableau IX : Surface spécifique, volume poreux et diamètre moyen des pores des différents matériaux	61
Tableau X : Surface spécifique (S_{BET}), volume des pores (V_p) et diamètre moyen des pores (D_p) de ZnO, CeO ₂ , La ₂ O ₃ , CeZn _{0,1} et CeLaZn _{0,1}	67
Tableau XI : Bandes interdites des différents photocatalyseurs.....	69
Tableau XII : Valeurs du pH_{pcn} de quelques matériaux synthétiques.....	72
Tableau XIII : Valeurs de k_{app} et R^2 du diclofenac en faisant varier la dose en catalyseur du CeLaZn _{0,1}	88
Tableau XIV : Valeurs de k_{app} et R^2 du diclofénac en faisant varier sa concentration C_0 en présence du catalyseur CeLaZn _{0,1}	91

LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Diagramme des bandes d'énergie des semi-conducteurs CeO ₂ et ZnO	4
Figure 2 : Les différentes sources de pollution dans l'eau	9
Figure 3 : Les principales sources de rejets des polluants émergents	10
Figure 4 : Teneurs de certains résidus de médicaments à l'entrée et à la sortie des STEP et dans les lacs	11
Figure 5 : Schéma représentant la photocatalyse hétérogène solaire sur une nanoparticule de ZnO.....	19
Figure 6 : Représentation schématique d'un conducteur, d'un semi-conducteur et d'un isolant.....	20
Figure 7 : Variation de la vitesse de réaction en fonction de la concentration à l'équilibre.	24
Figure 8 : L'intensité du flux photonique sur la vitesse de dégradation photocatalytique.....	26
Figure 9 : Oxyde de zinc : (a, b) cristaux naturels et (c) poudre artificiellement par synthèse sol-gel.....	28
Figure 10 : Évolution du nombre de publications et de brevets sur le ZnO par année.	29
Figure 11 : Structures cristallines possibles du ZnO	29
Figure 12 : La structure Würtzite de l'oxyde de zinc.....	30
Figure 13 : Diagramme de bandes du ZnO	32
Figure 14 : (A) Structure cristalline de la cérine ; (B) Passage de CeO ₂ à Ce ₂ O ₃ . (Les atomes Ce sont en bleu, ceux d'O en rouge et les lacunes d'O en blanc)	37
Figure 15 : Structure initiale de CeO ₂ pour Formation de la lacune d'oxygène	39
Figure 16 : Représentation schématique de la structure électronique du CeO ₂	40
Figure 17 : Spectre de l'irradiation solaire au niveau de la mer	42
Figure 18 : Principe de la diffraction des rayons X.....	49
Figure 19 : Courbe d'étalonnage du diclofénac de sodium.....	52
Figure 20 : simulateur à émission de la lumière solaire.....	53
Figure 21 : Diffractogrammes des rayons X des échantillons (a) CeZn _x calciné à 700 °C et (b) CeZn _{0,1} calciné à différentes températures. « x » représente la teneur en Zn dans la solution solide.	57
Figure 22 : Tailles des cristallites des échantillons (a) CeZn _x calciné à 700 °C ; (b) CeZn _{0,1} calciné à différentes températures.	57
Figure 23 : (a) Courbes d'adsorption/désorption de l'azote N ₂ à 77K et (b) distribution de la taille des pores des poudres de ZnO, CeO ₂ et CeZn _{0,1}	60

Figure 24 : Microscopie électronique à balayage (MEB) de (a) ZnO, (b) CeO ₂ , (c) et (d) CeZn _{0,1} à deux grossissements.	62
Figure 25 : Spectre XPS du composé CeZn _{0,1} (a), C 1s (b), Zn 2p (c), O 1s (d) et Ce 3d (e) .	62
Figure 26: Spectres de la réflectance diffuse UV-Vis des différents photocatalyseurs.	64
Figure 27 : (a) Diffractogrammes des rayons X des catalyseurs synthétisés calcinés à 600°C et (b) taille des cristallites estimée à l'aide de l'équation de Debye-Scherrer, (c) La-CeO ₂ /ZnO _{0,1} calciné à différentes températures.	65
Figure 28 : (a) Courbes d'adsorption/désorption de N ₂ et (b) distribution de la taille des pores des poudres de ZnO, CeO ₂ , La ₂ O ₃ , CeZn _{0,1} et CeLaZn (ZCL).....	67
Figure 29 : Microscopie électronique à balayage (MEB) de ZnO (a), CeO ₂ (b) et CeLaZn _{0,1} (c, d et e) à différents agrandissements.	68
Figure 30 : Spectres par réflectance diffuse UV-vis (A), diagrammes de Tauc (B) des composés ZnO, CeO ₂ et CeO ₂ /La ₂ O ₃ /ZnO (x= 0,1 à 0,4).....	69
Figure 31 : Spectres XPS du composé CeLaZn _{0,1} calciné à 600 °C.	70
Figure 32 : pH du point de charge nulle de ZnO, CeO ₂ , CeZn _{0,1} et CeLaZn _{0,1}	71
Figure 33 : Cinétique de dégradation (a) et de minéralisation (b) du diclofénac (10 mg/L) en présence des oxydes synthétiques CeO ₂ , ZnO, CeO ₂ commercialisé, et CeZn _x à différentes teneurs en ZnO (dose= 0,5 g/L).	75
Figure 37 : Cinétique de dégradation (a) et de minéralisation (b) du diclofénac (10 mg/L) en présence du CeZn _{0,1} calciné à différentes températures (dose = 0,5 g/L).....	75
Figure 34 : Cinétique de dégradation (a) et de minéralisation (b) du diclofénac (10 mg/L) en présence du CeZn _{0,1} calciné à différentes températures (dose = 0,5 g/L).....	76
Figure 35 : Influence de la concentration du catalyseur CeZn _{0,1} sur (A) la dégradation et (B) la minéralisation du diclofénac.	77
Figure 36 : Constante de vitesse de dégradation du diclofénac en fonction de la concentration en catalyseur (dose).....	78
Figure 37 : Influence de la concentration en diclofénac avec CeZn _{0,1} , (A) dégradation et (B) minéralisation.....	79
Figure 38 : Influence du pH sur les cinétiques de (A) dégradation et (B) minéralisation du diclofénac en présence de CeZn _{0,1}	81
Figure 39 : Effets des différents inhibiteurs (scavengers) sur la photodégradation du diclofénac de sodium par le composé CeZn _{0,1} sous irradiation solaire.	82

Figure 40 : Dégradation photocatalytique d'une solution de diclofénac sous irradiation solaire avec différents composites CeLaZn : (a) Cinétique de dégradation et (b) Photominéralisation.	84
Figure 41 : Cinétique de photodégradation (a) et de minéralisation (b) du diclofénac (10 mg/L) en présence du CeLaZn _{0,1} calciné à différentes températures (dose = 0,5 g/L).	86
Figure 42 : Influence de la concentration du catalyseur (CeLaZn _{0,1}) sur (a) la dégradation photocatalytique et (b) la minéralisation du diclofénac.	87
Figure 43 : Influence de la concentration du catalyseur sur la cinétique de minéralisation du diclofénac.	88
Figure 44 : Constante de vitesse de dégradation du diclofénac en fonction de la dose en catalyseur.	88
Figure 45 : Influence de la concentration en diclofénac : (a) dégradation photocatalytique et (b) minéralisation du diclofénac.	90
Figure 46 : ln(COT ₀ /COT) en fonction du temps d'irradiation	91
Figure 47 : Réutilisation du photocatalyseur CeLaZn _{0,1} sous irradiation solaire : (A) cinétique de dégradation et (B) photominéralisation.	92
Figure 48 : Influence de la constante de vitesse k_{app} de dégradation du diclofénac en fonction du nombre de cycles.	93
Figure 49 : Effets des différents inhibiteurs de radicaux libres sur la photodégradation du diclofénac de sodium par le composé CeLaZn _{0,1} sous irradiation solaire.	94
Figure 50 : Représentation schématique du mécanisme impliqué dans la photodégradation du diclofénac de sodium par le CeLaZn _{0,1} sous irradiation solaire.	95

SOMMAIRE

DEDICACE	i
REMERCIEMENTS	ii
RESUME	viii
ABSTRACT	ix
LISTE DES ABREVIATIONS	x
LISTE DES TABLEAUX	ix
LISTE DES FIGURES	iv
INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I : REVUE DE LA LITTERATURE	7
Introduction	8
I.1. La pollution de l'eau	8
I.2. Diclofénac et ses conséquences	12
I.2.1. Usage du diclofénac et effet thérapeutique	12
I.3. Les procédés d'oxydations avancées	14
I.3.1. Procédés photochimiques.....	15
I.3.2. Procédés non-photochimiques d'oxydation avancés	18
I.4. Les semi-conducteurs utilisés pour la photocatalyse	20
I.4.1. Avantages et inconvénients de la photocatalyse	22
I.4.2. Facteurs influençant l'activité photocatalytique	23
I.5. L'oxyde de zinc (ZnO).....	27
I.5.1. Généralités	27
I.5.2. Historique.....	28
I.5.3. Propriétés structurales de ZnO	29
I.5.4. Propriétés électroniques de ZnO	31
I.5.5. Propriétés électriques	32
I.5.6. Propriétés optiques.....	32
I.5.7. Propriétés piézoélectriques (électromécaniques).....	33
I.5.8. Propriétés chimiques et catalytiques	33
I.5.9. Comparaison des propriétés de ZnO avec TiO ₂ le semi-conducteur le plus utilisé	34
I.6. Méthodes de préparation de l'oxyde de zinc	34
I.7. Généralités sur le dioxyde de cérium (CeO ₂)	35
I.7.1. Les applications du CeO ₂	35

I.7.2. Propriétés du CeO ₂	35
I.7.3. Utilisation de CeO ₂ comme catalyseur et photocatalyseurs	40
1.7.4. Méthodes d'élaboration du dioxyde de cérium pur et substitué.....	41
I.8. Stratégies photocatalytiques des oxydes de cérium et de zinc.....	42
CHAPITRE II : MATERIEL ET METHODES EXPERIMENTALES.....	45
II.1. Réactifs utilisés.....	46
II.2. Protocoles de synthèse des différents matériaux préparés.....	47
II.2.1. Synthèse de ZnO.....	47
II.2.2. Synthèse du composite binaire (ZnO/CeO ₂)	47
II.2.3. Synthèse du composite ternaire (CeO ₂ /La ₂ O ₃ /ZnO).....	48
II.3. Méthodes de caractérisation des matériaux	48
II.3.1. Détermination du pH de point zéro charge.....	48
II.3.2. Diffraction des rayons-X	49
II.3.3. Spectrométrie de réflexion diffuse UV-Visible.....	49
II.3.4. Mesures de surface spécifique par analyse Brunauer-Emmet-Teller (BET).....	50
II.3.5. Microscopie électronique à balayage (MEB)	50
II.3.6. Analyseur de Carbone Organique Total	50
II.3.7. Spectrophotométrie UV-Visible	51
II.4. Evaluation de l'activité photocatalytique	52
II.4.1. Préparation des solutions de Diclofénac de sodium	52
II.4.2. Procédure d'évaluation des performances photocatalytiques.....	52
II.4.3. Détermination des effets des facteurs expérimentaux sur les performances photocatalytiques.....	53
CHAPITRE III : CARACTERISATION DES DIFFERENTS MATERIAUX PREPARES.....	55
III.1. Caractérisation des matériaux binaires (ZnO/CeO ₂).....	56
III.1.1. Examen par diffraction aux rayons X (DRX)	56
III.1.2. Analyse texturale des matériaux	59
III.1.3. Analyse par Microscopie électronique à balayage.....	61
III.1.4. Spectroscopie des photoélectrons aux rayons-X (XPS).....	62
III.1.5. Spectroscopie de la réflectance diffuse UV-Vis	63
III.2. Caractérisation des matériaux Ternaires (CeO ₂ /La ₂ O ₃ /ZnO).....	64
III.2.1. Analyse par diffraction des rayons X.....	64
III.2.2. Analyse texturale des matériaux	66

III.2.3. Analyse par Microscopie électronique à balayage.....	67
III.2.4. Spectroscopie par réflectance diffuse UV-Visible.....	69
III.2.5. Spectroscopie des photoélectrons aux rayons-X (XPS).....	69
III.2.6. Détermination du pH du point de charge nulle (pH _{pcn}).....	71
CHAPITRE IV : MINERALISATION PHOTOCATALYTIQUE DU DICLOFENAC DE SODIUM PAR LES COMPOSES BINAIRES ET TERNAIRES SOUS IRRADIATION SOLAIRE	73
IV.1. Activité photocatalytique des composés binaires ZnO/CeO ₂ sous irradiation solaire	74
IV.1.1. Influence de la teneur de ZnO dans nos matériaux.....	74
IV.1.2. Etude de l'influence de quelques paramètres sur la photocatalyse du diclofénac de sodium avec les composites binaires.....	76
IV.1.3. Détermination du mécanisme de photodégradation du diclofénac (scavengers tests)	82
IV.2. Evaluation des performances photocatalytiques des composés ternaires CeO ₂ /La ₂ O ₃ /ZnO.....	84
IV.2.1. Dégradation photocatalytique du diclofénac par des composés ternaires CeO ₂ /La ₂ O ₃ /ZnO sous irradiation solaire	84
IV.2.2. Effet de la température de calcination du composé CeLaZn _{0,1} sur la dégradation photocatalytique et la minéralisation du diclofénac de sodium.	85
IV.2.3. Influence de la concentration en catalyseur (CeLaZn _{0,1}).....	86
IV.2.4. Influence de la concentration en Diclofénac de sodium (DCF) sur les propriétés photocatalytiques de CeLaZn _{0,1}	89
IV.2.5. Réutilisation et étude de la stabilité du photocatalyseur CeLaZn _{0,1} calciné à 600 °C pour la photodégradation du diclofénac de sodium	92
IV.2.6. Mécanisme de photodégradation du diclofénac par CeLaZn sous irradiation solaire	93
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES.....	96
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	94
ANNEXES.....	112

INTRODUCTION GENERALE

La croissance démographique rapide a particulièrement accru la demande de pesticides, d'herbicides, de colorants, de solvants et de médicaments dans l'agriculture, l'industrie et les soins de santé. Les nombreuses molécules ainsi produites peuvent se retrouver dans l'environnement (eaux de surface, air, sol...). Ces composés organiques récalcitrants ont des effets néfastes sur l'environnement, la santé humaine ainsi que sur la vie marine en raison de leur nature toxique. Pour certains, leur stabilité à long terme dans l'environnement est responsable de l'origine de nombreuses maladies telles que le cancer, la maladie de Parkinson [1,2]. C'est le cas des produits pharmaceutiques en particulier le diclofénac de sodium qui est un anti-inflammatoire non stéroïdien (AINS) couramment utilisé en France et dans les pays de l'Afrique du Nord (Maroc...) pour ses propriétés analgésiques, antipyrétiques et anti-inflammatoires. Après ingestion, 15 % de la molécule est excrétée sans avoir été dégradée [3]. Dans le cadre du Plan micropolluants (2016-2021) pour la préservation de la qualité de l'eau et de la biodiversité, l'Agence nationale de sécurité sanitaire (ANSES, France) a publié une évaluation des risques sanitaires liés à la présence de cette molécule dans l'eau potable. Ce rapport a conclu qu'il n'y avait pas de risque sanitaire lié à l'ingestion du diclofénac via l'eau potable, alors que sa présence dans l'environnement a montré des effets néfastes sur les vertébrés aquatiques et terrestres [4]. Par exemple, Schwaiger *et al.*, [5] ont constaté que les poissons exposés au diclofénac présentaient des altérations rénales et une nécrose des cellules piliers des branchies à des concentrations de 5 µg/L. Actuellement, il n'existe pas de limite de qualité pour les résidus de médicaments dans l'eau potable et aucune détection n'est incluse dans le cadre de la qualité de l'eau potable. La biodégradabilité du diclofénac représente un défi important car la molécule n'est que partiellement éliminée par les procédés standards de traitement des eaux usées, qui manquent souvent d'efficacité pour l'élimination des micropolluants et notamment des produits pharmaceutiques.

Par conséquent, les stations d'épuration traditionnelles se révèlent peu adaptées pour l'élimination du diclofénac (DCF) [6]. L'amélioration de la qualité de l'eau est donc le principal défi à relever dans les domaines technologiques relatifs à l'environnement. Les méthodes de traitement sont généralement divisées en deux grandes catégories : les méthodes destructives telles que la réduction ou l'oxydation chimique, le traitement électrochimique, le plasma, la photocatalyse, le procédé Fenton et les méthodes non destructives telles que la coagulation, la floculation, l'adsorption, la précipitation chimique, la filtration et l'osmose. En dépit de la disponibilité de plusieurs méthodes d'élimination de ces polluants, il n'en demeure pas moins que la plupart de ces procédés ont des inconvénients : coûts de traitement élevés, faible efficacité pour des concentrations en polluant très dilués, génération d'une grande quantité de

boues (pollution secondaire) et d'une forte demande en énergie. Une stratégie globale et soutenable pour le traitement des eaux usées dans les effluents et même dans les eaux naturelles est donc impérative. Les méthodes vertes qui préconisent le traitement des eaux sans introduction de produits chimiques superflus sont requises pour le développement futur des techniques d'épuration.

Actuellement, la photocatalyse est considérée comme une méthode efficace pour remédier le problème de la pollution des eaux usées [7]. L'avantage d'utiliser cette technologie réside dans son faible coût, sa simplicité de mise en œuvre, sa non-selectivité et sa capacité à minéraliser la plupart des composés organiques [8]. Cette dernière particularité est donc un gros avantage par rapport aux procédés comme l'adsorption ou la floculation qui ne sont que des simples transferts de phases et qui ne conduisent donc pas à la destruction totale des composés ciblés. Ce processus de photocatalyse est basé sur l'absorption de la lumière par des semi-conducteurs à savoir le TiO_2 , le ZnO , le Fe_2O_3 et le CdS [9,10]. Le TiO_2 est le principal semi-conducteur utilisé en photocatalyse hétérogène grâce à sa très forte activité photocatalytique et sa stable dans de telles conditions d'utilisation. Malgré tout le ZnO peut être une alternative au TiO_2 car il possède des propriétés similaires, mais il présente des coûts de production réduits, une conductivité électronique plus élevée qui entraîne un transfert de charge plus rapide des espèces photogénérées vers la surface, avec des taux de recombinaison inférieurs à ceux du TiO_2 [11] et une plus faible toxicité. Les propriétés photocatalytiques de ZnO dépendent de la taille et de la morphologie de ses particules [12] et de sa sensibilité à la photo-corrosion, ce qui limite son activité vis-à-vis des polluants récalcitrants [13]. La stabilité et la réactivité de ZnO peuvent être améliorées en réalisant des hétérojonctions par association avec d'autres semi-conducteurs adéquats comme l'oxyde de cérium [14,15]. L'oxyde de cérium (CeO_2) est un bon accepteur d'électrons et un excellent moyen de stockage de l'oxygène [16], présentant un niveau d'énergie (E_g) similaire à celui de ZnO [17] (Fig. 1). En outre, ce semi-conducteur présente une grande stabilité thermique, il est abondant, non toxique et peu coûteux. Il est largement utilisé dans les réactions de conversion eau-gaz, les catalyseurs automobiles à trois voies, les piles à combustible et les capteurs d'oxygène [18]. Des études récentes ont fait état de son activité photocatalytique potentielle, puisque CeO_2 présente une réponse dans l'UV-visible grâce à d'abondantes lacunes d'oxygène et une capacité redox élevée, ce qui permet une oxydation efficace des matières organiques des eaux usées et la production d'hydrogène à partir de l'eau [17].

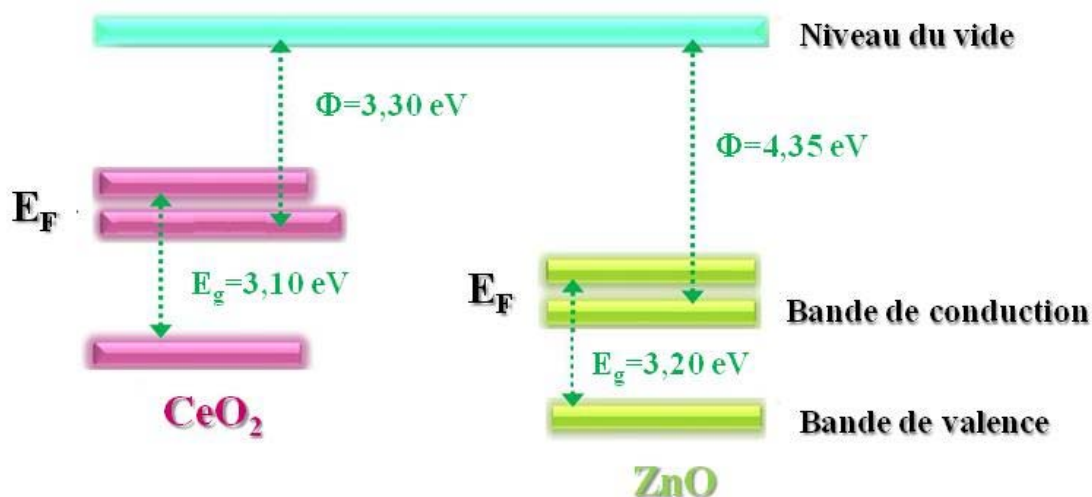


Figure 1 : Diagramme des bandes d'énergie des semi-conducteurs CeO₂ et ZnO [17].

En raison de leurs structures de bande appropriées permettant une efficacité photocatalytique élevée avec une capacité redox élevée et une séparation efficace des porteurs de charge photo-induite, les hétérojonctions interfaciales ZnO/CeO₂ sont des matériaux très intéressants. Bien que certains composites ZnO/CeO₂ aient été développés pour des applications photocatalytiques [19,20], l'identification de leur mécanisme photocatalytique pour l'élimination des produits pharmaceutiques dans l'eau par minéralisation reste un défi majeur. La formation de produits intermédiaires après photocatalyse, la libération d'ions métalliques et les faibles liaisons entre les deux oxydes dans les composites semblent être des facteurs limitant pour les applications photocatalytiques. L'activité photocatalytique sous irradiation UV des composites ZnO/CeO₂ a montré une bonne efficacité pour la dégradation du bleu de méthylène [21]. En outre, une augmentation significative de l'activité photocatalytique a été démontrée par le transfert d'exciton intra-bande pour l'élimination du phénol et de ses dérivés [22]. Les rapports sur la photominéralisation des anti-inflammatoires et antibiotiques à l'aide des composites ZnO/CeO₂ sont rares et se limitent à la dégradation de la carbamazépine [23], de la nizatidine [24], de la lévofloxacine [22], de l'acétaminophène [25] et de la ciprofloxacine. Aucune de ces études n'a spécifié les mécanismes de minéralisation sur les hétérostructures ZnO/CeO₂, et les réactions ont généralement été limitées par des sous-produits toxiques dues à la photo-corrosion du zinc relâché en solution. Dans la plupart des études réalisées sur la photocatalyse hétérogène, très peu de mesures ont confirmé la minéralisation partielle des polluants organiques. La photodégradation de certains produits chimiques toxiques a été obtenue sous irradiation UV, mais les quelques études réalisées sous lumière visible ont montré une faible efficacité photocatalytique. L'activité limitée de minéralisation des

hétérostructures ZnO/CeO₂ est aussi liée à la nature des hétérojonctions entre les deux oxydes lors de la synthèse et au nombre de radicaux produits sous la lumière solaire.

Aujourd'hui, l'oxyde de terre rare constitue un moyen efficace d'améliorer les propriétés des matériaux semi-conducteurs pour la minéralisation photocatalytique des polluants organiques [26–28]. Parmi les éléments des terres rares, l'oxyde de lanthane (La₂O₃) et l'oxyde de cérium (CeO₂) avec une bande interdite de 5,2 eV et 3,19 eV respectivement ont des applications fascinantes dans les domaines industriels et techniques et sont largement utilisés pour améliorer la durabilité chimique [29], la luminescence et la résistance mécanique. À partir des articles rapportés précédemment, il a été conclu qu'en raison des caractéristiques redox, le couplage de l'oxyde de cérium avec d'autres matériaux agit comme un bon support catalytique [30]. En plus de cela, sa structure cubique de fluorine fournit de grandes lacunes d'oxygène labiles avec une mobilité relativement élevée des espèces d'oxygène, ce qui améliore les performances catalytiques. D'autre part, le dopage à l'oxyde de cérium avec des éléments métalliques peut améliorer la mobilité des porteurs de charge en piégeant les électrons pour former du Ce³⁺ à partir de Ce⁴⁺ [29,31]. La formation d'un oxyde de terre rare à valence mixte est considérée comme le moyen le plus connu et le plus efficace d'éliminer ces barrières structurales et optiques [29]. Les oxydes binaires ZnO/CeO₂, CeO₂/La₂O₃ ou ZnO/La₂O₃ sont considérés comme étant les plus efficaces pour la minéralisation des composés organiques par rapport à ZnO, CeO₂ et La₂O₃ seuls. Cependant, l'oxyde ternaire contenant les trois oxydes en adoptant la voie de co-précipitation pour la minéralisation photocatalytique du diclofénac de sodium n'a pas encore été étudiée à notre connaissance.

Nos travaux de recherche concernent principalement le développement de matériaux en solution solide Ce_{1-x}Zn_xO_{2-x} préparés par coprécipitation en présence d'acide citrique comme agent complexant pour les cations métalliques. L'intérêt réside ici dans la mise en œuvre d'une technique permettant la substitution des ions Ce⁴⁺ par les ions Zn²⁺ dans la solution solide Ce_{1-x}Zn_xO_{2-x} avec une bonne dispersion et une bonne homogénéité ainsi qu'une bonne cristallinité des nanoparticules de ZnO à la surface du CeO₂ pour l'augmentation et l'optimisation de la capacité de minéralisation du DCF sous irradiation solaire.

Le second défi est de synthétiser par la même méthode des matériaux du ternaire CeO₂/La₂O₃/ZnO. La présence d'oxyde de lanthane (La₂O₃) permet de limiter la photo-corrosion de ZnO lors de la minéralisation sous irradiation.

De façon spécifique, il s'agira de synthétiser :

- ✚ des nanoparticules d'oxyde de zinc (ZnO) par coprécipitation ;
- ✚ des matériaux de la solution solide binaire ($Ce_{1-x}Zn_xO_{2-x}$) par la même méthode et évaluer leurs capacités photocatalytiques sous irradiation solaire ;
- ✚ des matériaux ternaires ($CeO_2/La_2O_3/ZnO$), dopés au La_2O_3 avec un rapport Ce/La constant et une proportion variable de ZnO allant de 10 à 40 % en poids, et évaluer leur capacité photocatalytique sous irradiation solaire.

Le présent rapport est structuré en quatre chapitres précédés d'une introduction générale et suivis d'une conclusion générale assortie des perspectives.

Le chapitre I présente la bibliographie et l'état d'art dans le domaine de la photocatalyse. Ensuite, les procédés d'oxydation avancés et les propriétés du ZnO et du CeO_2 sont détaillés avec toutes les réactions impliquées lors du processus de photocatalyse. L'optimisation des propriétés photocatalytiques de ZnO dans le domaine du visible sera discuté et en particulier l'association avec des nanoparticules d'oxyde de cérium (CeO_2) et d'oxyde de lanthane (La_2O_3). Enfin, nous présenterons de manière succincte les propriétés physico-chimiques, et les différents domaines d'applications des oxydes utilisés.

Le chapitre II est consacré à la présentation des modes opératoires des synthèses des différents matériaux et aux techniques de caractérisation. Nous décrirons aussi les procédures d'évaluation des propriétés photocatalytiques des matériaux préparés dans cette thèse.

Le chapitre III est consacré aux résultats des caractérisations des nanomatériaux binaires ternaires par une panoplie de techniques d'analyse morphologique, structurale, chimique, et optique.

Le chapitre IV décrit les résultats des performances photocatalytiques des matériaux préparés et est subdivisé en deux volets. Le premier présente les résultats des études relatives aux performances photocatalytiques des matériaux de la solution solide $Ce_{1-x}Zn_xO_{2-x}$ vis-à-vis du diclofénac sous irradiation solaire. Le second volet présente les résultats de toutes les études relatives aux performances photocatalytiques vis-à-vis du diclofénac des composés ternaires sous irradiation solaire.

La conclusion générale et les perspectives terminent la partie active de ce manuscrit.

CHAPITRE I
REVUE DE LA LITTERATURE

Introduction

L'accès à l'eau de consommable doit être un droit inviolable et non comme un privilège, mais il est parfois menacé par la sécheresse et une mauvaise gestion, notamment dans les régions arides et semi-arides. De même, Certains pays en développement, même développés, ressentent également les conséquences de l'épuisement des ressources en eau dû à l'augmentation rapide de la population humaine, au réchauffement climatique et aux activités complémentaires aux usages traditionnels de l'eau [32]. Outre une consommation élevée d'eau, la pollution de l'eau réduit encore davantage sa disponibilité. En effet, les eaux usées domestiques et industrielles non traitées au préalable posent également un grave problème environnemental du fait de l'existence d'espèces toxiques, non biodégradables et parfois résistantes [33]. Pour remédier à ces problèmes, la dépollution de l'eau devient une nécessité pour recycler les eaux usées utilisables dans divers secteurs, notamment en irrigation. Pour y parvenir, de nouvelles techniques de traitement des eaux usées, plus efficaces, doivent être développées. Parmi ces techniques, les procédés d'oxydation avancée (AOP) sont considérés comme propres et prometteurs dans le secteur de la décontamination des eaux usées [34]. Dans ce contexte, la photocatalyse hétérogène apparaît comme un procédé alternatif économique et efficace permettant l'élimination des polluants organiques et pouvant conduire sous certaines conditions à leur minéralisation totale [35].

I.1. La pollution de l'eau

On parle de la pollution de l'eau lorsqu'elle contient des substances nocives dégradant sa qualité et la rendant toxique pour les humains et l'environnement [36]. La principale source ponctuelle de la pollution de l'eau provient des eaux usées (domestiques et industrielles), tandis que pour la pollution diffuse provient de l'agriculture et des centrales électriques à combustibles fossiles. Ces sources de pollution perturbent et menacent les écosystèmes, notamment les milieux aquatiques (eaux de surface et souterraines) [37]. Plusieurs recommandations sur la qualité de l'eau d'approvisionnement ont été publiées pour stopper l'expansion de cette pollution et réduire ses conséquences sur l'environnement [38]. Ces impacts seront probablement amplifiés si les décideurs politiques ne réagissent pas pour remédier cette pollution. C'est donc un grand défi d'intégrer de nouvelles méthodes d'épuration, surtout lorsque l'approvisionnement en eau est difficile.

Les contaminants de l'eau peuvent provenir de l'une des quatre sources principales. Il s'agit des rejets d'eaux usées domestiques et des activités industrielles et agricoles (Figure 2).

La pollution de l'eau peut affecter les eaux de surface et par la suite les eaux souterraines. Cette forme de pollution peut entraîner de nombreux problèmes environnementaux.

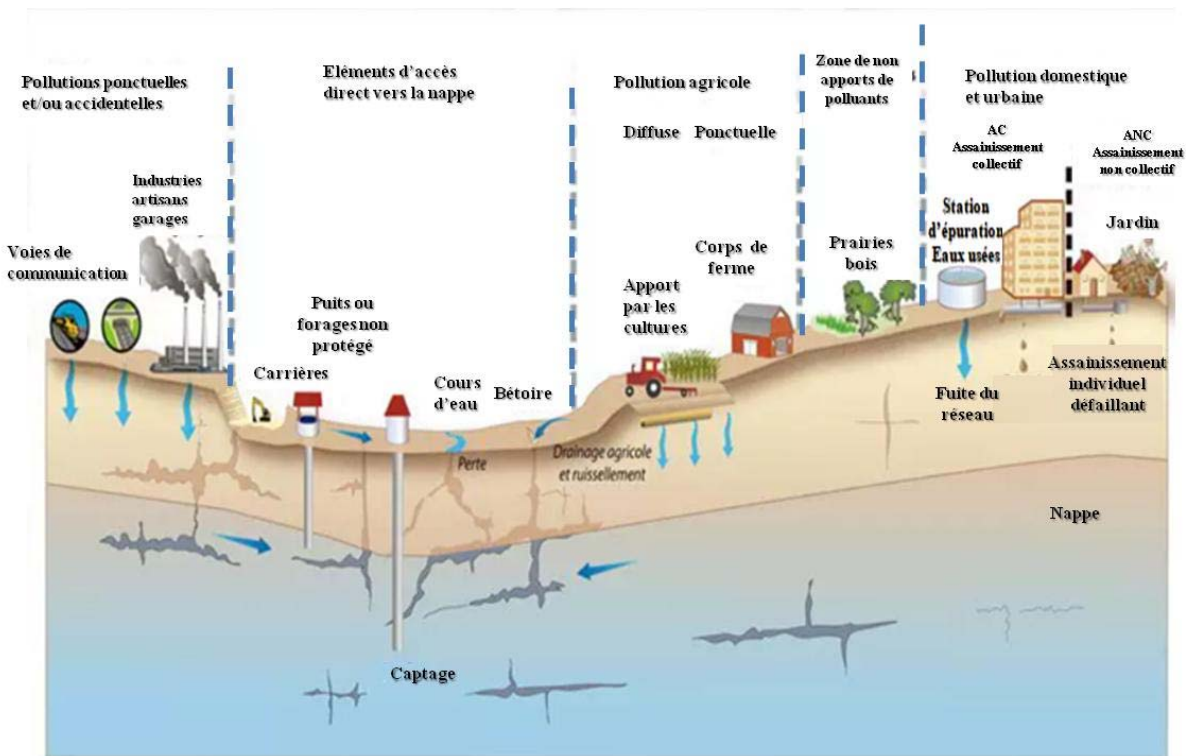


Figure 2 : Les différentes sources de pollution dans l'eau [39].

La pollution domestique désigne les eaux ménagères, et les eaux évacuées par les installations collectives (hôpitaux, commerces...), tandis qu'industrielle est induite principalement par les effluents contenant diverses espèces chimiques nocives (colorants, résidus pharmaceutiques, hydrocarbures, métaux lourds, éléments radioactifs [40,41]. Actuellement, les résidus médicamenteux sont particulièrement inquiétants en raison de leur omniprésence dans les milieux hydriques, et de leur toxicité pour les écosystèmes et la santé. Les principales sources de ces contaminants sont illustrées à la figure 3.

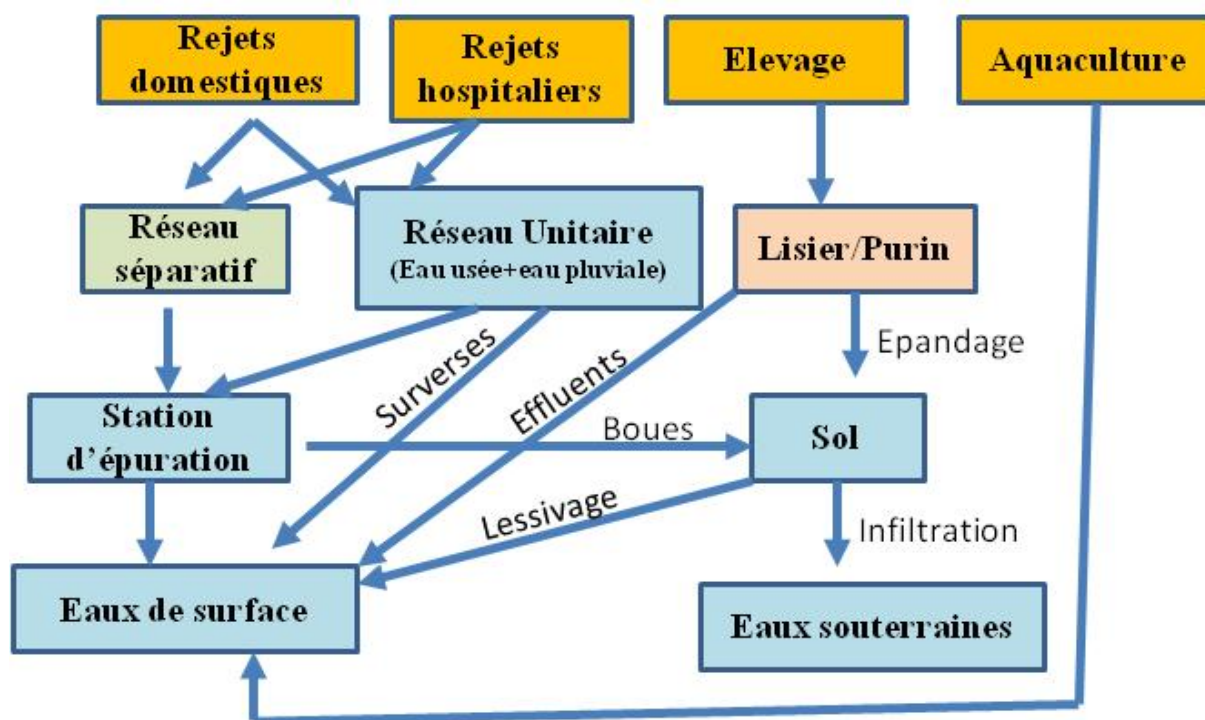


Figure 3 : Les principales sources de rejets des polluants émergents [42].

La contamination de l'eau provient de plusieurs espèces nocives (appelées polluants) de nature principalement biologique et chimique.

- i) **Contamination microbiologique** : Les microorganismes peuvent se retrouver dans l'eau à travers les liquides biologiques (soins, hôpitaux) et les excréments [43]. Les épidémies de virulence ont montré que la désinfection traditionnelle élimine la majorité des microorganismes pathogènes [44].
- ii) **Contamination chimique** : la majorité des contaminants chimiques proviennent des activités humaines, mais aussi géologiques. L'utilisation excessive d'engrais, de pesticides [45], d'insecticides, de médicaments et de colorants entraîne un surplus d'éléments toxiques dans les cours d'eau puis dans les eaux souterraines, ce qui engendrent un problème sérieux pour l'environnement [46]. Les métaux lourds, étant des éléments non biodégradables, forment une famille de polluants très dangereux pour l'homme et les animaux, mais ils peuvent s'accumuler et se concentrer tout au long de la chaîne alimentaire [46].

Les substances pharmaceutiques qui feront l'objet de nos travaux retrouvées dans le milieu aquatique proviennent de sources diverses, à savoir les effluents hospitaliers et de l'industrie

pharmaceutique, les traitements vétérinaires et les médicaments domestiques rejetés sans aucune précaution. La majorité de ces résidus médicamenteux peu biodégradables ou résistants échappent aux traitements médicaux ou industriels et sont déversés dans les rivières [47].

Une enquête menée par l'Agence Française pour la Biodiversité souligne que les médicaments sont les substances qu'on retrouve le plus souvent dans les eaux de surface [48]. Lors de la fabrication de médicaments, les industriels évacuent leurs effluents via le réseau d'assainissement qui peuvent être traités ou non dans les stations d'épuration (STEP) [48]. L'efficacité de cette épuration est parfois limitée et les rejets des produits pharmaceutiques représentent un risque significatif pour le milieu aquatique et leur devenir reste aberrant. Parmi ces substances, les antibiotiques, les anti-inflammatoires et les hormones sont largement utilisés et se retrouvent en partie dans les milieux aquatiques. La Figure 4 indique la nature, et les niveaux de quelques substances en entrée et en sortie de STEP et dans les lacs.

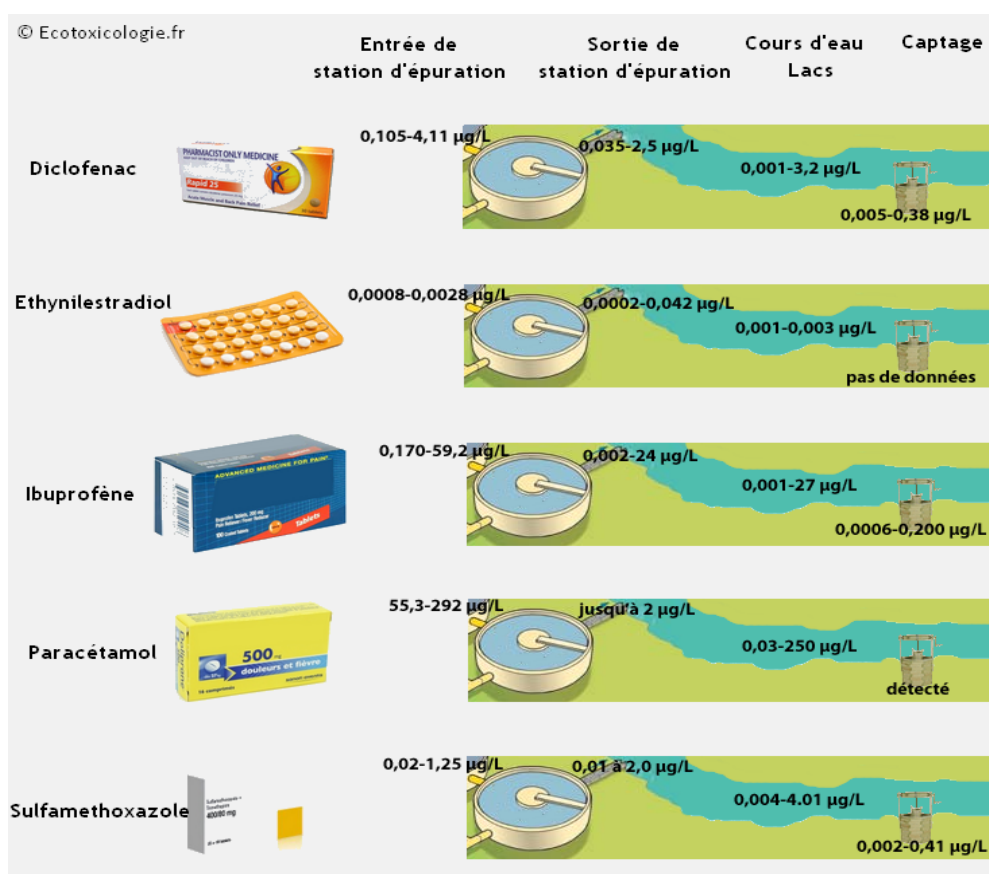


Figure 4 : Teneurs de certains résidus de médicaments à l'entrée et à la sortie des STEP et dans les lacs [21].

L'ibuprofène, le kétoprofène, le naproxène et le diclofénac sont des anti-inflammatoires et font partie des médicaments les plus prescrits. Ils ont été retrouvés en concentrations importantes dans différentes rivières et lacs. Parmi ces médicaments, nous nous sommes particulièrement intéressés au diclofénac, un anti-inflammatoire non stéroïdien (AINS) dérivé de l'acide phénylacétique du groupe des acides arylcarboxyliques. Il a une activité analgésique, antipyrétique, anti-inflammatoire et une inhibition à court terme des fonctions plaquettaires. Son rejet dans la nature sans traitement préalable pose un sérieux problème environnemental.

I.2. Diclofénac et ses conséquences

I.2.1. Usage du diclofénac et effet thérapeutique

Le diclofénac (DCF) est classé parmi les anti-inflammatoires non stéroïdiens (AINS) permettant de lutter contre l'inflammation et la douleur [49,50]. Il est principalement prescrit pour traiter les douleurs inflammatoires liées principalement à la polyarthrite rhumatoïde, à l'arthrose, à l'arthrite chronique juvénile, à la spondylarthrite ankylosante, aux syndromes douloureux rachidiens, aux douleurs post-traumatiques et à la dysménorrhée primaire et en tant qu'adjuvant thérapeutique pour les douleurs inflammatoires sévères liées aux infections d'Oto-rhino-laryngologie (ORL) [51]. Ce médicament est fréquemment employé dans le traitement de la douleur chronique liée au cancer, surtout lorsqu'une inflammation est également constatée [52]. Il est également largement employé en médecine vétérinaire comme analgésique et la gestion des états inflammatoires chez les animaux d'élevage [53]. Cette diversité d'utilisation du principe actif de ce médicament conduit à le retrouver dans les milieux aquatiques par manque de précaution. Pour cela, il est souhaitable d'y remédier grâce à des procédés efficaces de traitement de l'eau.

I.2.2. Toxicité du diclofénac et ses conséquences sur la santé humaine

Comme pour tous les AINS, les médicaments contenant du diclofénac présentent un risque cardiovasculaire bien établi, une information rappelée et diffusée par l'Agence du médicament en 2018. Une étude réalisée au Danemark a révélé un risque accru d'événements cardiovasculaires, même à faible dose et pour des durées d'utilisation courtes (30 jours), par rapport à d'autres traitements tels que le paracétamol, l'ibuprofène et le naproxène. La prise prolongée de diclofénac, surtout sur plusieurs mois, peut entraîner des complications telles que des thromboses et des accidents vasculaires cérébraux [54]. Il présente le paradoxe de coaguler le sang au lieu de le fluidifier, contrairement à la plupart des anti-inflammatoires non stéroïdiens. C'est la raison pour laquelle il est déconseillé de les combiner avec de l'aspirine.

Une utilisation prolongée peut accélérer la coagulation sanguine, favorisant ainsi l'apparition de caillots et amplifiant les complications cardiovasculaires [55].

D'autre part, les médicaments contenant du diclofénac, tels que le Voltarène, réduisent la production de prostaglandines qui ont un rôle protecteur pour l'estomac. Par conséquent, il est possible de développer des hémorragies digestives même à court terme (après environ une dizaine de jours). Ce danger est principalement associé à la prise orale. En utilisant le gel, les problèmes gastro-intestinaux sont moins fréquents. En 2012, une analyse approfondie réalisée par les autorités européennes sur le diclofénac a révélé que cette substance devrait être [56] :

- ✓ Contre-indiquée pour les individus souffrant de maladies cardiovasculaires
- ✓ Prescrite aux patients uniquement après une prise en compte minutieuse de leurs risques cardiovasculaires.
- ✓ Prescrite à des doses aussi basses que possible et pour des durées aussi courtes que nécessaire.

Pour de son large utilisation en médecine, Le diclofénac est reconnu comme l'un des résidus médicamenteux les plus fréquemment observés dans les effluents des stations d'épuration, les eaux de surface et souterraines et même parfois dans l'eau de consommation allant du ng/L au mg/L [57]. Par conséquent, sa présence dans ces milieux aquatiques entraîne des risques environnementaux accrus [4]. La persistance du diclofénac dans les eaux a été approuvée en raison de sa faible biodégradabilité, rendant difficile son élimination par les procédés de traitement classiques. Plusieurs travaux de recherche ont montré que l'existence de diclofénac dans les eaux de surface peut provoquer des intoxications chez certains animaux lorsqu'ils boivent cette eau, ce qui peut altérer leurs fonctions biochimiques et entraîner des lésions tissulaires [50]. Une autre étude a démontré que lorsqu'il est introduit dans les cours d'eau, le diclofénac se transforme dans les petits crustacés en ester méthylique, un métabolite présentant une toxicité aiguë plus élevée que la substance d'origine [58].

Actuellement aucune norme française ou autre n'est appliquée, en dessous de laquelle les résidus seraient considérés comme inoffensifs. Afin de les éliminer de façon plus efficace que les procédés de traitements classiques, de nouveaux procédés vont devoir être mis en place. Ainsi les procédés d'oxydation avancée (POA), qui seront détaillés plus loin, se présentent comme un complément ou une alternative novatrice aux techniques conventionnelles existantes, telles que le traitement biologique, les traitements physiques (filtration granulaire et

membranaire, nanofiltration, osmose inverse et adsorption), et les traitements chimiques (coagulation, floculation, précipitation et procédés d'oxydation) [59]. Parmi les objectifs de notre thèse, nous nous intéressons particulièrement aux procédés d'oxydation avancés par photocatalyse hétérogène.

I.3. Les procédés d'oxydations avancées

Parmi les méthodes de traitement chimique visant à éliminer les résidus pharmaceutiques, on trouve celles qui tirent parti de la forte réactivité des espèces radicalaires, principalement les radicaux hydroxyles $\cdot\text{OH}$ pour dégrader ces résidus organiques. Ces radicaux générés réagissent favorablement avec les molécules organiques pour les dégrader en produits moins toxiques, voire les minéraliser en CO_2 , H_2O et autres composés minéraux. L'intérêt de ces méthodes est d'autant plus marqué qu'elles sont efficaces dans des conditions standard de température et de pression, à la différence d'autres méthodes qui requièrent des conditions particulières. [60]. Les procédés d'oxydation avancés (AOP) reposent sur la génération d'oxydants puissants tels que le radical hydroxyle ($\cdot\text{OH}$) suite à des processus photochimiques et non photochimiques (Tableau I).

Tableau I : Quelques procédés d'oxydation avancées

Procédés photochimiques	Procédés non-photochimiques
Photolyse de l'eau (UV/ H_2O)	Oxydation électrochimique
Photolyse du peroxyde d'hydrogène (UV/ H_2O_2)	Electro-Fenton
Photolyse de l'ozone (UV/ O_3)	Sonolyse
Photolyse d'UV/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$	Radiolyse
Photocatalyse hétérogène	Prolongation ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$)
Photo-Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$)	Procédé Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$)

Les POAs sont hautement efficaces pour dégrader les polluants organiques résistants. Ils s'ajoutent de manière complémentaire aux techniques classiques telles que la précipitation, la floculation, l'adsorption sur charbon actif ou l'osmose inverse. Cependant, lorsque les concentrations en carbone organique total sont trop élevées [61] ou lorsque la DCO dépasse les 5 g/L O_2 [62], l'utilisation de ces POAs devient moins pertinente.

I.3.1. Procédés photochimiques

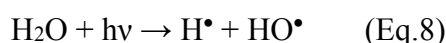
Les POAs offrent la possibilité de génération des radicaux $\cdot\text{OH}$ par la photolyse directe de l'eau (H_2O), par l'intermédiaire d'un oxydant (H_2O_2 , O_3) (Eq. 1 à 4) ou par l'excitation d'un semi-conducteur approprié (Equations 5 à 8). Le Tableau II présente les procédés photochimiques les plus utilisées pour la formation des radicaux $\cdot\text{OH}$ qui servent à décomposer la matière organique sous la lumière $h\nu$.

Tableau II : Génération de radicaux hydroxyles par les processus photochimiques [63].

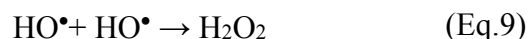
	Réactions mises en jeu		Domaine de longueur d'onde
UV/ H_2O_2	$\text{H}_2\text{O}_2 + h\nu \rightarrow 2\text{HO}\cdot$	(Eq.1)	$\lambda < 300 \text{ nm}$
UV/ O_3	$\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + h\nu \rightarrow 2\text{HO}\cdot + \text{O}_2$	(Eq.2)	$\lambda < 310 \text{ nm}$
	$\text{O}_3 + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{HOO}\cdot + \text{O}_2$	(Eq.3)	
UV/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$	$2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 + h\nu \rightarrow 2\text{HO}\cdot + 3\text{O}_2$	(Eq.4)	$\lambda < 310 \text{ nm}$
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$	$\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{HO}\cdot + \text{OH}^-$	(Eq.5)	$\lambda < 580 \text{ nm}$
UV/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{3+}$	$\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O} + h\nu \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{H}^+ + \cdot\text{OH}$	(Eq.6)	
UV/ TiO_2	$\text{TiO}_2 + h\nu \rightarrow \text{TiO}_2 (e^- + h^+)$	(Eq.7)	$\lambda < 390 \text{ nm}$
	$\text{TiO}_2 (h^+) + \text{OH}^- \rightarrow \text{TiO}_2 + \text{HO}\cdot$		

a) Concept de la photolyse

Dans des conditions standards et sous lumière UV ($\lambda < 185 \text{ nm}$), l'eau se décompose pour générer des radicaux comme le montre l'équation 8.



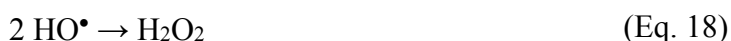
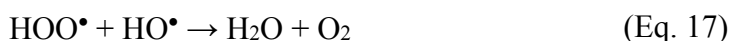
A défaut d'autres réactifs, les $\cdot\text{OH}$ peuvent livrer H_2O_2 (Eq. 9), tandis que les radicaux $\cdot\text{H}$ réagissent avec l' O_2 pour donner le radical hydroperoxyde $\text{HOO}\cdot$ (Eq.10) qui se transforme en $\cdot\text{O}_2^-$ (Eq.11).



Lors du processus photochimique et à une longueur d'onde de capture optimale des photons absorbés par le substrat, cela provoque la rupture des liaisons chimiques facilitant sa minéralisation [64].

b) Photolyse du peroxyde d'hydrogène (UV/H₂O₂)

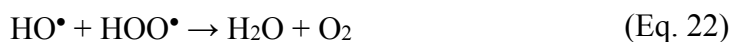
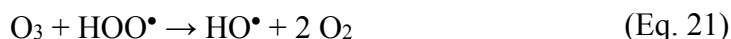
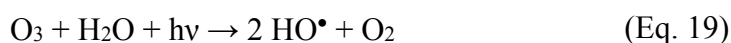
Ce processus est basé sur l'absorption de photons par H₂O₂, conduisant à l'excitation de ses électrons puis à la rupture des liaisons O-O, ce qui conduit à la production de deux radicaux [•]OH (Eq. 12) qui participent ensuite à la décomposition de H₂O₂ par des réactions radicalaires (Eq. 13 à 18) [65].



Pour assurer son efficacité, cette méthode requiert une irradiation à des longueurs d'onde inférieures à 300 nm. Elle est couramment employée pour purifier les eaux souterraines relativement claires et pour éliminer des polluants comme le trichloréthylène (TCE), le tétrachloréthylène et le benzène. De plus, elle est utilisée pour éliminer les esters phosphoriques de l'eau potable [66].

c) Photolyse de l'ozone (UV/O₃)

L'utilisation du rayonnement ultraviolet peut également améliorer le traitement par l'ozone (O₃) afin de générer davantage de radicaux hydroxyles (Eq. 19 à 23). L'ozone absorbe à une longueur d'onde UV maximale de 254 nm, ce qui entraîne la production d'agents oxydants puissants pour dégrader la matière organique et les micro-organismes.



Il est à noter que le procédé UV/O₃ se révèle performant qu'UV/H₂O₂ pour la production des radicaux [•]OH à partir de concentrations équivalentes d'oxydants à l'aide des lampes UV à basse pression [62]. Le couplage des UV avec l'O₃ a été largement discuté pour dégrader différents types de polluants organiques moins résistants dans l'eau [67].

d) Procédé UV/H₂O₂/O₃

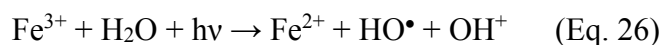
L'association de H₂O₂ au procédé UV/O₃ fait avancer la réaction radicalaire de dégradation de l'ozone, entraînant davantage la génération des radicaux ·OH. Cette association ternaire d'UV/H₂O₂/O₃ favorise la minéralisation des molécules organiques, procédé considéré comme le plus efficace pour les effluents fortement pollués par des molécules organiques résistantes. L'équation de la réaction globale de ce procédé est alors représentée par l'équation 24.



Mandavgane *et al.*, [68] ont discuté la photodégradation de C₁₀H₈O₂ par les processus de photoperoxone (UV/H₂O₂/O₃), photofenton (UV/Fe²⁺/H₂O₂), photoperoxydation (UV/H₂O₂) et photolyse (UV).

e) Procédé de photo-Fenton (UV/Fe²⁺/H₂O₂)

Ce procédé consiste à combiner le procédé Fenton avec une irradiation, qu'elle soit naturelle ou artificielle. L'équation 26 illustre la réaction de Fenton utilisant les ions ferreux en présence de H₂O₂ pour produire des radicaux HO·. Il est plus efficace avec des irradiations UV-Vis (λ < 580 nm) pour avoir plus de radicaux libres favorisant la réduction des ions Fe³⁺ en Fe²⁺ (Eq. 26) [69] [70].

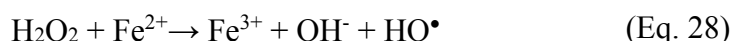


Ce procédé perfectionné garantit une élimination efficace d'une large gamme de contaminants, y compris les colorants [71], les phénols [72], les pesticides [73], les polluants pharmaceutiques [74] et les bactéries [75]. Comme le phénol est le polluant le plus discuté, les procédés de Fenton, électro-Fenton, sono-électro-Fenton et photo-électro-Fenton ont été appliqués pour sa dégradation dans l'ordre suivant : photo-électro-Fenton > sono-électro-Fenton > électro-Fenton > Fenton [76].

I.3.2. Procédés non-photochimiques d'oxydation avancés

a) Procédé électrochimique

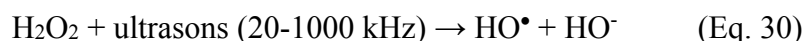
Il est basé sur la génération de radicaux hydroxyles par l'application d'oscillations de courant électrique de faible intensité (<10 ampères) à une solution de H₂O₂ [77]. Les facteurs influençant la vitesse de la réaction comprennent la chaleur, le courant, la configuration et la composition des électrodes. Les radicaux [•]OH peuvent être générés dans la solution par électrochimie de deux manières directe (oxydation anodique) ou indirecte (procédé électro-Fenton selon les équations 27, 28 et 29) [77].



Ces procédés ont prouvé leur efficacité de dégradation pour éliminer totalement ou partiellement les pesticides, les chloro et nitrophenols, les colorants et les antibiotiques [78].

b) La sonolyse

Cette technique utilise des ultrasons générant des ondes sonores qui se propagent dans l'eau à une fréquence supérieure à 20 kHz (Eq. 30) [79], formant des bulles de cavitation capables de dégrader les polluants en milieu aqueux du fait de la dissociation de l'eau et de la génération de radicaux.



c) La radiolyse

Ce processus induit toutes les réactions chimiques provoquées par l'interaction des rayonnements ionisants avec l'eau qu'ils traversent. L'énergie rayonnée dans le milieu réactionnel de manière hétérogène et localement intense conduit à la dissociation des liaisons chimiques. La première expérience de radiolyse de l'eau remonte à 1914 [80], proposant la fragmentation de l'eau en radicaux H[•] et HO[•] en présence des rayonnements.

I.4. La photocatalyse hétérogène

Elle repose sur le pouvoir de certains matériaux considérés comme des catalyseurs à générer des radicaux sous l'effet de la lumière [81]. Lorsque les matériaux photosensibles sont exposés à une quantité suffisante d'énergie lumineuse (photons), leurs électrons se déplacent de la bande de valence (BV) vers la bande de conduction (BC). Cette transition énergétique

produite est appelée bande « interdite », faisant apparaître respectivement de charges positives et négatives sur BV et BC [82]. Les charges photogénérées se déplacent vers la surface du catalyseur où elles réagissent avec les molécules H₂O et/ou O₂ en donnant ou en acceptant des électrons pour former des radicaux libres qui déclenchent alors des réactions redox visant à dégrader les polluants présents en solution [83]. La figure 5 illustre le principe général de la photocatalyse hétérogène en cinq étapes :

- 1) Le polluant passe de la phase liquide à la phase solide via la couche limite ;
- 2) Le matériau adsorbe le polluant à sa surface ;
- 3) La molécule adsorbée réagit avec les sites actifs du matériau ainsi qu'avec les radicaux produits par ce dernier ;
- 4) La désorption des produits de la réaction ;
- 5) Le transfert du produit de la couche limite vers la solution.

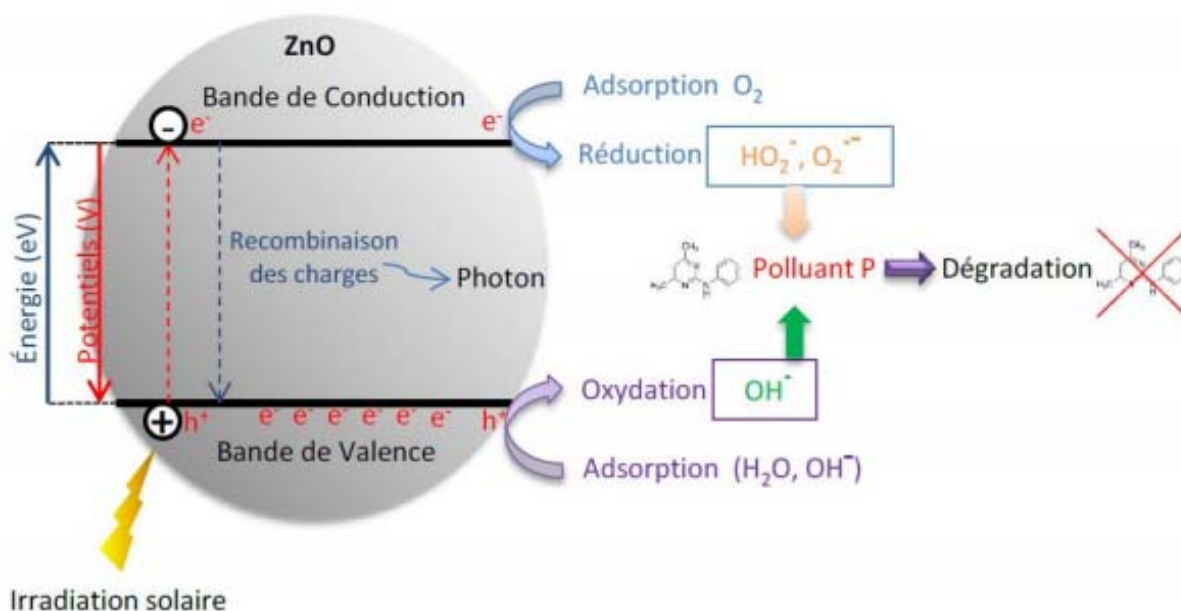
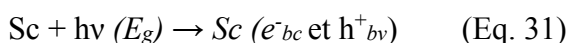


Figure 5: Schéma représentant la photocatalyse hétérogène solaire sur une nanoparticule de ZnO [84].

Dans des conditions optimisées, les radicaux OH possèdent un potentiel d'oxydation de 2,8 V, leur conférant ainsi une capacité significative pour la dégradation des molécules organiques à des vitesses élevées. [85]. D'après les travaux de Linsebigler *et col.*, [86], l'équation 31 illustre la réaction chimique pour la formation de charges e^- et h^+ dans un matériau semi-conducteur (Sc).



Avec E_g représente l'énergie nécessaire à un électron pour passer de BV→BC également appelée énergie de bande interdite dont sa valeur varie en fonction de la nature du semi-conducteur et de sa structure cristalline.

I.4.1. Les semi-conducteurs utilisés pour la photocatalyse

Chaque semi-conducteur est caractérisé par sa bande interdite (E_g) (Fig. 6). Il se distingue par une bande interdite comprise entre 0,5 et 5 eV, tandis qu'un isolant présente une bande interdite plus large, supérieure à 5 eV. En revanche, les bandes de conduction (BC) et de valence (BV) d'un matériau conducteur ne sont pas énergétiquement séparées (Tableau III).

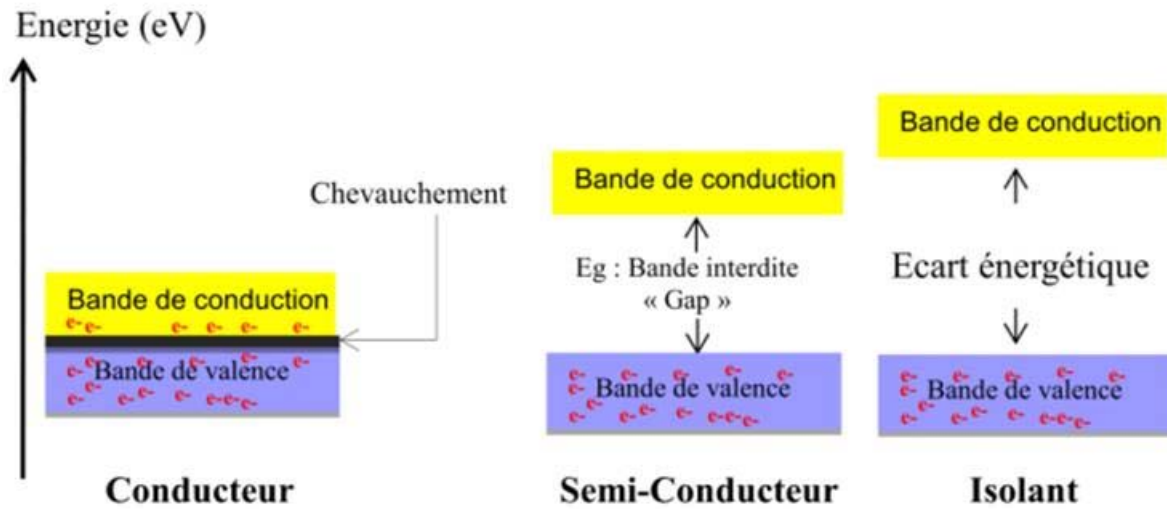


Figure 6 : Représentation schématique d'un conducteur, d'un semi-conducteur et d'un isolant [87].

Tableau III : Niveaux d'énergie de bande interdite et longueurs d'onde associées pour certains semi-conducteurs [88].

	Energie de BV	Energie de BC	E_g (eV)	λ (nm)
TiO ₂	3,1	-0,1	3,2	390
SnO ₂	4,1	-0,3	3,9	318
ZnO	3,0	-0,2	3,2	390
ZnS	1,4	-2,3	3,7	336
Cds	2,1	-0,4	2,5	497
GaP	2,2	-1,0	2,3	540

En ce qui concerne mécanisme, la dégradation photocatalytique des molécules organiques à la surface de ces matériaux semi-conducteurs s'effectue généralement en 4 étapes successives [86].

i) Activation du photocatalyseur

Sous l'effet d'un rayonnement énergétique suffisant pour franchir la bande interdite, le catalyseur s'active pour créer de paires « électrons-trous » au sein de sa structure comme les montre l'équation 31. Ces espèces générées reflètent l'état activé du semi-conducteur suite à l'absorption d'énergie électromagnétique (E_g , également appelée énergie de gap) d'une longueur d'onde λ dont le calcul de E_g est donné par l'équation 32.

$$E_g = \frac{hc}{\lambda} \quad (\text{Eq. 32})$$

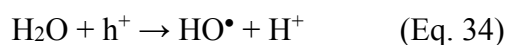
Avec h ($=6,63 \cdot 10^{-34}$ J.s) est la constante de Planck, C ($=3 \cdot 10^8$ m/s) est la célérité de la lumière et λ (nm) est la longueur d'onde du photon.

ii) Séparation des charges

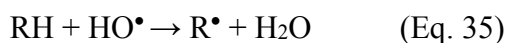
Pendant cette brève période, qui est de l'ordre de quelques nanosecondes, il est essentiel de maintenir séparées les charges photogénérées (trous et électrons) afin d'éviter le phénomène de recombinaison [86]. Il est crucial d'éviter la recombinaison afin que les espèces générées puissent dégrader complètement les molécules organiques.

iii) Réactions redox

Les charges générées migrent vers la surface du semi-conducteur pour réagir avec les molécules adsorbées en cédant des électrons (réaction d'oxydation) ou en les acceptants (réaction de réduction) qui réagissent par la suite avec les molécules H_2O et d' O_2 (Eq.33 et 34).

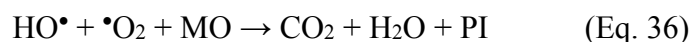


Il est à noter que l' $\cdot O_2^-$ agit comme un accepteur d'électrons pour former les radicaux superoxydes $\cdot O_2^-$, tandis que les molécules d'eau agissent comme des donneurs d'électrons pour générer des radicaux $HO\cdot$. D'autres composés chimiques tels que H_2O_2 , OH^- et d'autres composés de type R-H pourraient également produire les radicaux $HO\cdot$ et même des phénomènes de recombinaison de contre-charges (Eq. 35).



iv) Dégradation des molécules organiques

Les radicaux $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{O}_2$ et $\text{R}\cdot$ formés au sein du catalyseur réagissent avec molécules organiques (MO) pour les minéraliser, mais parfois transformer en sous-produits selon les conditions opératoires utilisées (Eq.36),



PI : Produits intermédiaires de dégradation.

La photocatalyse présente plusieurs avantages et dépend d'un certain nombre de paramètres qui seront développés dans les paragraphes suivants.

I.4.1. Avantages et inconvénients de la photocatalyse

Malgré ses avantages, la photocatalyse présente aussi des inconvénients comme toute technique de traitement [86]:

***Principaux avantages :**

- Equipement simple et pas d'additifs chimiques requis,
- Génération in-situ de radicaux,
- Mise en œuvre à température et pression ambiantes,
- Les catalyseurs sont fabriqués à partir de réactifs facilement accessibles, présentant un faible impact écologique.
- Capacité de minéralisation d'une grande variété de molécules organiques,
- Absence de production de boues,
- Aucun post-traitement nécessaire,
- Procédé favorisé par l'énergie solaire,
- Recyclage du catalyseur.

**** Principaux inconvénients**

- Possibilité de formation de sous-produits pouvant être toxiques,
- Nécessité de recourir à des procédés de séparation solide/liquide, ce qui peut augmenter le coût du traitement (sauf si le catalyseur est fixé sur un support macroscopique),
- Toxicité de certains photocatalyseurs.

I.4.2. Facteurs influençant l'activité photocatalytique

Au cours de la photocatalyse hétérogène, plusieurs paramètres opératoires tels que la dose en catalyseur, la concentration initiale en polluant, le pH de la solution à traiter, l'intensité lumineuse et la longueur d'onde et l'oxygène dissous qui peuvent influencer l'efficacité du procédé.

a) La dose en catalyseur

La quantité optimisée de catalyseur est liée aux conditions opératoires et à la conception du réacteur. Herrmann [89] a constaté que la vitesse initiale de dégradation des différentes molécules organiques dans un photoréacteur, qu'elle soit statique ou dynamique, est directement liée à la dose de catalyseur à un faible niveau, et devient alors indépendante de cette concentration. Lorsque la dose en catalyseur est élevée, une efficacité optimale est atteinte puisque le catalyseur absorbe tous les photons disponibles, tandis qu'à forte concentration, la solution devient opaque, créant un effet écran qui limite la pénétration des photons vers le centre du réacteur. Il en résulte une réduction de l'efficacité photocatalytique de la réaction.

b) Effet de la concentration en polluant

En règle générale, la cinétique de dégradation d'un composé suit le modèle de Langmuir-Hinshelwood, Cela confirme la diversité du système photocatalytique [89]. Ce schéma est employé afin d'évaluer la vitesse de décomposition d'une substance polluante organique à diverses concentrations. Les principes fondamentaux sur lesquels ce schéma repose sont les suivants [90] :

- À l'équilibre, le nombre de sites actifs d'adsorption reste constant.
- Chaque site d'adsorption ne peut accueillir qu'une seule molécule de substrat.
- L'énergie d'adsorption est uniforme pour tous les sites et ne dépend pas du taux de couverture de la surface.
- L'adsorption se produit rapidement par rapport aux réactions secondaires du substrat en solution.
- Seules les molécules adsorbées à la surface du catalyseur participent à la réaction.

Si ces hypothèses sont vérifiées, la vitesse de dégradation photocatalytique 'v' s'écrit alors [91] :

$$v = -\frac{dc}{dt} = k\theta = k \frac{q_e}{Q_{max}} \cdot (\text{Eq. 37}).$$

Avec q_e dépend de la concentration en solution à l'équilibre C_e et s'écrit comme suit :

$$q_e = \frac{KQ_{max}C_e}{1+k.C_e} \quad (\text{Eq. 38})$$

Le taux de recouvrement θ s'écrit :

$$\theta = \frac{K.C_e}{1+k.C_e} = \frac{q_e}{q_{max}} \quad (\text{Eq. 39})$$

Par conséquent, l'expression de la vitesse s'écrit donc :

$$v = \frac{k.K.C_e}{1+k.C_e} \quad (\text{Eq. 40})$$

v : vitesse de la réaction ($\mu\text{mol/L/min}$)

θ : taux de recouvrement de la surface du catalyseur par le substrat

k : constante cinétique de dégradation ($\mu\text{mol/L/min}$)

K : constante d'adsorption du substrat (L/mmol)

C_e : concentration à l'équilibre du polluant (mmol/L)

Pour des faibles concentrations en micopolluants et lorsque le produit $K.C_e$ est négligeable devant 1 ($K.C_e \ll 1$), la vitesse de réaction devient directement liée à la concentration en polluant et la cinétique de la réaction est du premier ordre (Eq. 41).

$$v = k'C_e = k.KC_e \quad (\text{Eq. 41})$$

Pour de grandes concentrations en polluants, $K.C_e \gg 1$, la vitesse de réaction devient égale à k , elle est maximale et d'ordre zéro [89,92].

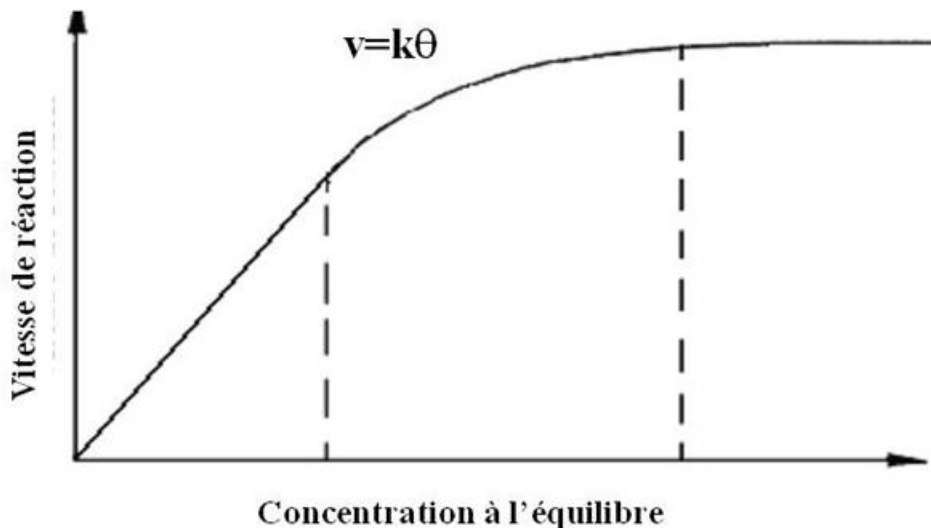


Figure 7 : Variation de la vitesse de réaction en fonction de la concentration à l'équilibre.

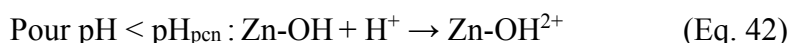
c) Effet du pH de la solution à traiter

Le pH est en effet l'un des facteurs opérationnels les plus significatifs, car il influence la charge de surface du catalyseur. En raison de la nature du catalyseur utilisé, toute variation

du pH affecte la charge de surface du photocatalyseur. De nombreux rapports sont basés sur le point de charge nulle (p_{cn}) du matériau pour expliquer l'impact du pH sur les performances d'oxydation photocatalytique [93,94]. Le pH_{pcn} est le pH pour lequel la charge superficielle du catalyseur est nulle. À pH_{pcn} , l'interaction entre les particules du photocatalyseur et les contaminants de l'eau est minimale en raison de l'absence de forces électrostatiques. Quand le pH est inférieur à pH_{pcn} , la charge de surface du catalyseur devient positive et exerce progressivement une force d'attraction électrostatique envers les composés chargés négativement. De telles attractions entre le matériau et les composés organiques anioniques chargés peuvent augmenter l'adsorption sur la surface du catalyseur et favoriser les réactions photocatalytiques [95]. Ceci est particulièrement important lorsque les composés organiques anioniques sont présents à faible concentration. À un $pH > pH_{pcn}$, la surface du catalyseur sera chargée négativement et repoussera les composés anioniques dans l'eau, mais seront plus favorables à la destruction des composés organiques cationiques. Différentes valeurs de pH affecteront différemment la densité de charge de surface du catalyseur [96].

Par exemple, le pH_{pcn} du ZnO commercial est aux alentours de 7,5 [90]. Dans des conditions acides, la charge positive sur la surface de ZnO augmente à mesure que le pH diminue, tandis qu'au-dessus de $pH = 7,5$ (Eq.42), la charge négative sur la surface du ZnO augmente à mesure que le pH augmente (Eq.43).

De plus, le pH de la solution affecte la formation de radicaux hydroxyles par réaction des ions hydroxydes avec des trous photo-induits sur la surface de ZnO.



d) Influence de l'intensité lumineuse et de la longueur d'onde

Les réactions photocatalytiques dépendantes de l'intensité de la source lumineuse utilisée. Les sources lumineuses émettant différentes longueurs d'onde auront un effet important sur la vitesse de réaction photocatalytique en fonction des types de photocatalyseurs utilisés. Si on utilise ZnO commercial, un rayonnement de longueur d'onde $\lambda < 380$ nm est suffisant pour l'activation du photocatalyseur. Plusieurs auteurs [98,99] ont démontré que la dégradation photocatalytique est en relation au flux lumineux, ce qui confirme que l'activation du processus catalytique est photo-induite. Pour un flux lumineux I d'intensité $< 20 \text{ mW.cm}^{-2}$, la vitesse est en fonction de l'intensité du flux lumineux I d'ordre 1 et s'écrit : $v = k I$, puis elle varie progressivement en fonction de $I^{0,5}$ ($v = k I^{0,5}$), Cela suggère qu'une augmentation

excessive du flux lumineux provoque une augmentation du taux de recombinaison des paires électron-trou. De plus, à des intensités élevées, la vitesse de réaction reste constante. ($v = k.I^0$) (Fig. 8).

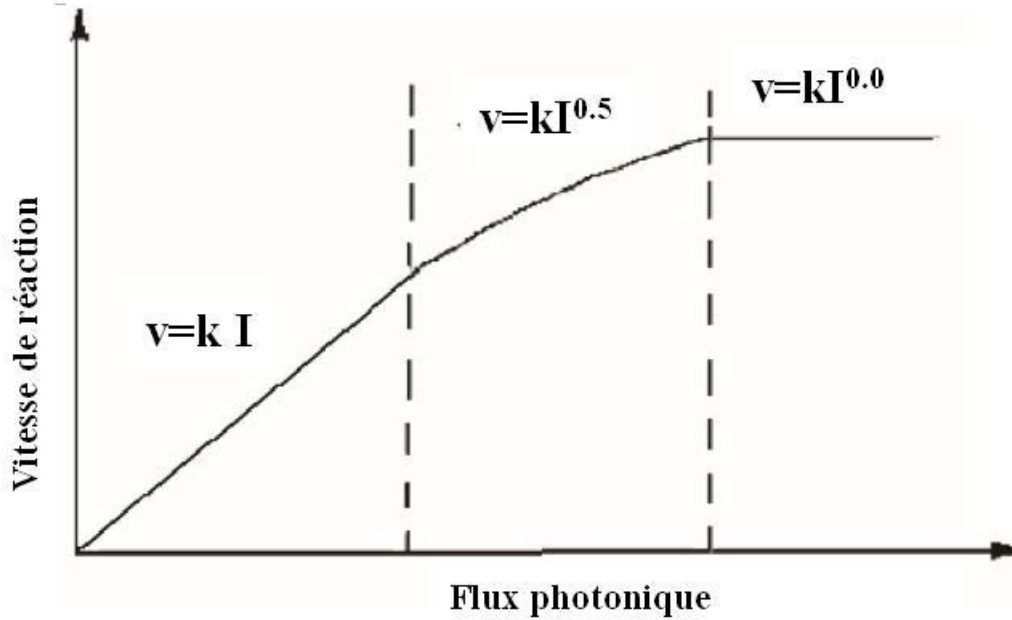
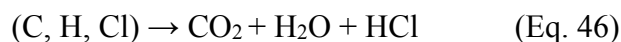
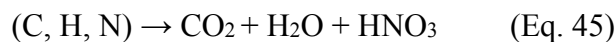


Figure 8 : L'intensité du flux photonique sur la vitesse de dégradation photocatalytique.

Kaneco [100] a rapporté que l'efficacité de la dégradation du bisphénol A (BPA) sous irradiation solaire augmentait rapidement pour des intensités lumineuses allant jusqu'à $0,4 \text{ mW.cm}^{-2}$, et au-dessus de cette intensité, l'efficacité diminuait progressivement.

e) Minéralisation des polluants organiques

L'un des défis majeurs de la photocatalyse hétérogène, est la minéralisation complète des polluants organiques récalcitrants. En fonction des conditions de réaction, les molécules organiques peuvent être entièrement transformées en produits minéraux en fonction de la présence d'hétéroatomes dans leur structure :



En raison des réactions qui ont lieu à la surface du photocatalyseur, la diffusion des molécules vers sa surface est l'étape déterminant la vitesse. En phase liquide, il se produit la

décomposition des divers produits intermédiaires générés. Dans certains cas, ces produits intermédiaires peuvent empoisonner la surface du catalyseur et la vitesse de minéralisation dépend également de nombreux paramètres, parmi lesquels l'intensité et la nature du rayonnement ainsi que les propriétés physico-chimiques du catalyseur [101]. Comme nous l'avons décrit précédemment, plusieurs catalyseurs ont donné une bonne efficacité photocatalytique. Parmi eux, TiO_2 , ZnO et CeO_2 ont donné leur satisfaction dans le domaine de la photocatalyse hétérogène. Dans cette revue bibliographique, nous donnerons une description détaillée de la structure et des propriétés physicochimiques des semi-conducteurs ZnO et CeO_2 et les comparerons à celles du TiO_2 , le catalyseur largement étudié et appliqué.

I.5. L'oxyde de zinc (ZnO)

I.5.1. Généralités

Bien que le ZnO présente des propriétés similaires au dioxyde de titane (TiO_2), il possède un potentiel intéressant dans le domaine du visible à cause de sa bande interdite légèrement plus large (3,3 eV contre 3,1 eV pour le TiO_2) [102]. Cette caractéristique lui permet d'absorber une partie du spectre visible, ce qui élargit ses possibilités d'application en photocatalyse visible, où il peut réagir avec la lumière du soleil, contrairement au TiO_2 qui est principalement efficace dans la région UV du spectre. Ainsi, l'oxyde de zinc suscite un intérêt croissant dans le développement de nouveaux matériaux pour la dégradation des polluants et d'autres applications nécessitant une sensibilité au spectre visible. Le ZnO est un matériau non toxique et abondant (Fig. 9). Cette disponibilité fait de ZnO un matériau attrayant pour diverses applications industrielles et commerciales. Cependant, l'oxyde de zinc peut également être synthétisé de manière industrielle (Figure 9c) pour répondre à la demande croissante de ce matériau dans diverses industries [103]. Il se présente naturellement dans différentes formes cristallines, appelées allotropes. Parmi les formes allotropiques courantes de ZnO , on trouve :

i) Structure de type Rock Salt «NaCl» : Cette structure cristalline est similaire à celle du chlorure de sodium (sel de table), où les ions zinc (Zn^{2+}) sont situés aux centres des faces d'un cube et les ions oxyde (O^{2-}) occupent les sommets du cube.

ii) Structure de type «Blende» : Cette structure cristalline est également connue sous le nom de structure sphalérite. Elle est caractérisée par une disposition compacte des ions zinc et oxyde dans une structure cubique à faces centrées.

iii) Structure de type «Würtzite» : Cette forme cristalline est la plus courante pour l'oxyde de zinc. Elle présente une structure hexagonale à deux atomes par maille, avec les ions zinc situés aux centres des faces hexagonales et les ions oxyde occupant les sommets.

Chacune de ces structures cristallines confère à l'oxyde de zinc des propriétés physiques et chimiques spécifiques, Il est ainsi utilisé dans matériau polyvalent pour une variété d'applications industrielles et commerciales.



Figure 9 : Oxyde de zinc : (a, b) cristaux naturels et (c) poudre artificiellement par synthèse sol-gel.

I.5.2. Historique

Dans l'objectif du développement des matériaux semi-conducteurs, les premières études sur le ZnO ont été publiées en 1930 [104]. Les principales applications de ZnO se trouvent dans les industries chimique et pharmaceutique. Dès les années 1920, le ZnO était également utilisé comme transducteur dans les récepteurs des premières radios sans fil en raison de son effet piézoélectrique. Le ZnO a fait l'objet d'études approfondies depuis le début des années 1950 avant de connaître une relative désaffection dans les années 1970. Cependant, il a retrouvé un intérêt majeur à partir des années 1990 en raison de ses propriétés fondamentales très attractives dans le domaine de l'optoélectronique [105,106].

Dans le domaine de l'optoélectronique, le ZnO est un concurrent direct du GaN, avec lequel il partage de nombreuses propriétés structurales et électroniques. Actuellement, l'intérêt pour la fabrication de couches minces et de nanostructures de ZnO a considérablement augmenté, comme en témoigne le nombre croissant d'articles scientifiques publiés ces dernières années (Fig. 10). Les données sur les publications proviennent du moteur de recherche « Scopus », tandis que celles sur les brevets sont issues de la base de données « Orbit » [107].

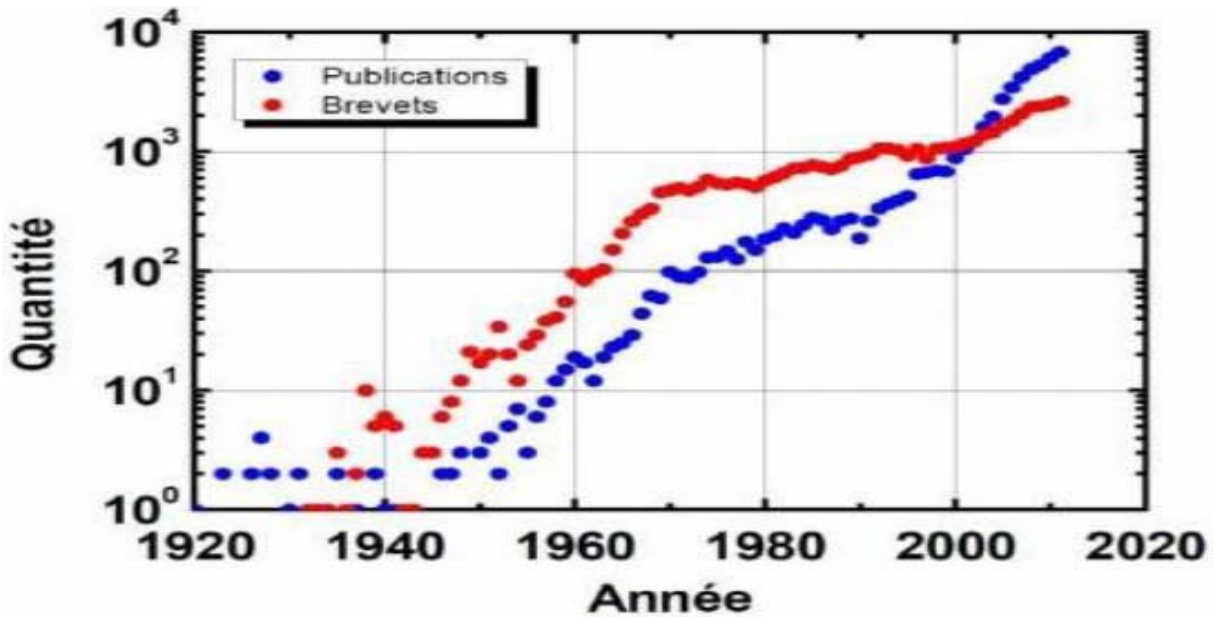


Figure 10 : Évolution du nombre de publications et de brevets sur le ZnO par année [107].

I.5.3. Propriétés structurales de ZnO

Les caractéristiques structurales de ZnO comprennent sa capacité à cristalliser dans les structures Würtzite, blende et rocksalt NaCl (Figure 11) où les sphères grises représentent les atomes de Zn et les sphères noires représentent les atomes d'oxygène. En conditions ambiantes, la phase thermodynamiquement la plus stable est la phase Würtzite. Cependant, la structure Zinc-blende du ZnO peut être stabilisée uniquement par une croissance sur des substrats cubiques, tandis que la structure rocksalt (NaCl) peut être obtenue à des pressions relativement élevées [108].

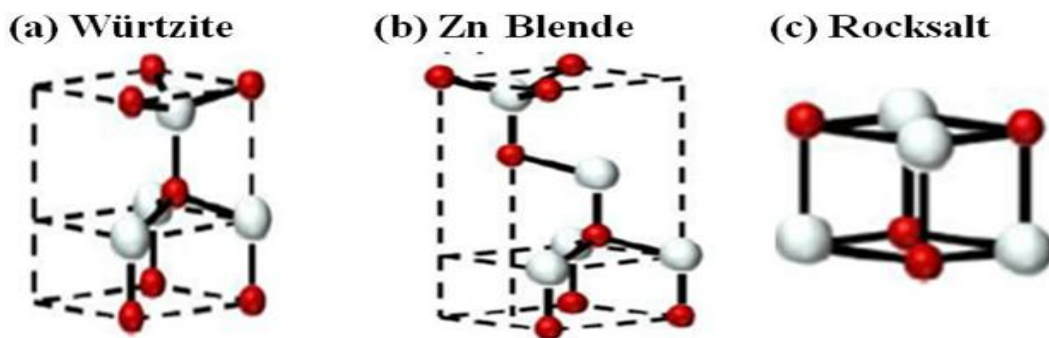


Figure 11 : Structures cristallines possibles du ZnO [109]

La structure Würtzite appartient au groupe d'espace P63mc. Dans cette structure, les ions O^{2-} forment une maille hexagonale compacte où la moitié des sites tétraédriques est occupée par les cations Zn^{2+} (Fig. 11). Les positions particulières des atomes Zn et O dans la maille sont les suivantes :

O^{2-} : (0, 0, 0) (et ses équivalents) et $(2/3, 1/3, 1/2)$ (à l'intérieur de la maille).

Zn^{2+} : (0, 0, $3/8$) (et ses équivalents) et $(2/3, 1/3, 7/8)$ (à l'intérieur de la maille).

Le cristal de ZnO est caractérisé dans la structure Würtzite par les paramètres de maille $a = b = 3,2499 \text{ \AA}$, $c = 5,2060 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$ et $\gamma = 120^\circ$ [110].

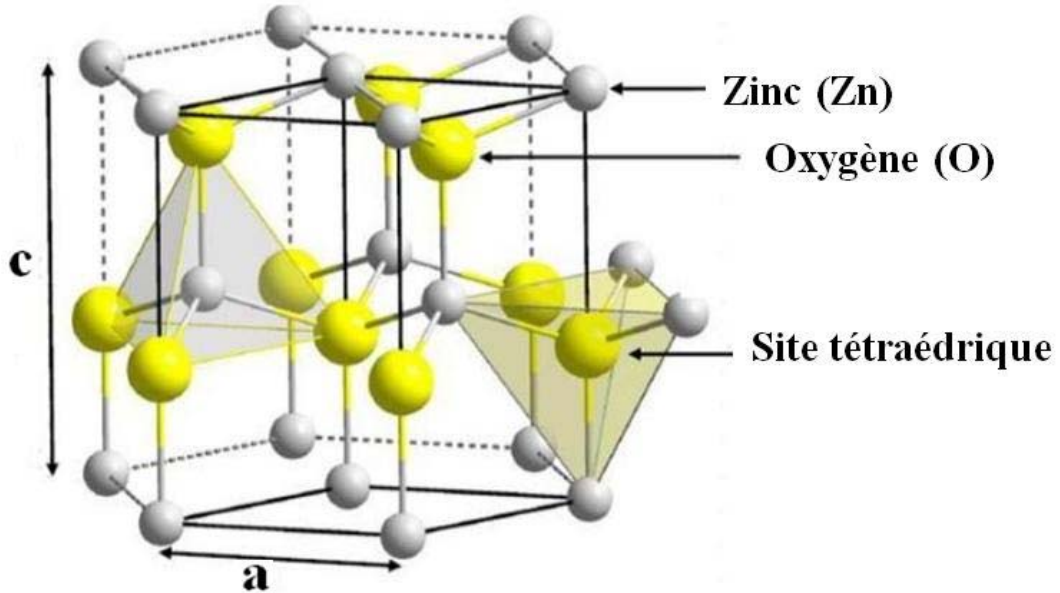


Figure 12 : La structure Würtzite de l'oxyde de zinc [111].

Le tableau IV rassemble quelques propriétés structurales du ZnO. Le volume de vide dans la structure cristalline de ZnO représente plus de 60 % ce qui donne la possibilité aux atomes de Zn en excès de loger dans ces espaces vides (en position interstitielle), ce qui explique ses particularités de semi-conductivité, de photoconductivité, de luminescence et de propriétés catalytiques [112].

Tableau IV : Les principales caractéristiques de la structure Würtzite du ZnO [113].

-Réseau	Hexagonal Würtzite
-Paramètres de maille	$a=3,2499\text{Å}$; $c=5,2060\text{Å}$; $c/a=1,6019\text{Å}$
-Distance entre O^{2-} et Zn^{2+} , (les plus proches voisins)	Suivant l'axe c : $d=1,96\text{Å}$ Pour les trois autres : $d=1,98\text{Å}$
-Rayon ionique pour une liaison de coordination	$Zn(\text{atome}) = 1,31\text{Å}$ $O(\text{atome}) = 0,66\text{Å}$ $Zn^{2+}=0,60\text{Å}$ $O^{2-}=1,38\text{Å}$
-Tétraédrique covalente	
-Rayon cristallin pour une coordination-tétraédrique	$Zn^{2+}=0,74\text{Å}$ $O^{2-}=1,24\text{Å}$

I.5.4. Propriétés électroniques de ZnO

Les propriétés électroniques de l'oxyde de zinc incluent l'existence d'une bande interdite, comme illustré dans la figure 13, où cette bande s'étend de 0 à 3,4 eV. Ce « gap » représente l'énergie requise pour qu'un électron se déplace de la bande de valence (BV) à la bande de conduction (BC). Lorsque des électrons passent de BV vers BC, ils créent des paires « électron-trous » qui sont liées par une interaction coulombienne au sein de la structure cristalline. Ces paires « électron-trous » se comportent comme une seule particule, connue exciton. A température ambiante, l'énergie de liaison d'exciton est supérieure à celle de l'agitation thermique (23 meV) allant jusqu'à 60 meV, signifiant ainsi que cet exciton ne sera pas détruit thermiquement. Son énergie de liaison est de 60 meV. À température ambiante, cette énergie de liaison est supérieure à celle de l'agitation thermique (23 meV), ce qui signifie que l'exciton créé ne sera pas détruit thermiquement.

[117]. À partir de 3,3eV, le coefficient d'absorption du ZnO est significatif, avec une valeur d'environ ($\approx 2,5 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$), près de sa bande interdite. En revanche, il devient presque négligeable (inférieur à 10^3 cm^{-1}) pour les énergies faibles [118]. Par conséquent, le ZnO dopé appartient à la famille des oxydes transparents conducteurs (TCO), étant ainsi capable de transmettre la lumière tout en étant conducteur.

I.5.7. Propriétés piézoélectriques (électromécaniques)

Le ZnO présente le plus haut effet piézoélectrique parmi tous les semi-conducteurs, avec une constante diélectrique relative de 8,75 [119]. Cette caractéristique est intimement liée à sa structure cristalline. Comme mentionné précédemment, les tétraèdres formés par les atomes d'oxygène et de zinc ne sont pas centrosymétriques, ce qui entraîne un déplacement du centre de charge lors de déformations induites par des forces externes telles que la pression [119]. Ce déséquilibre entraîne l'apparition d'un moment dipolaire. Cette polarisation se diffuse à travers tout le cristal en raison de sa périodicité, créant ainsi une différence de potentiel entre ses faces. De manière inverse, l'application d'un champ électrique externe sur le cristal conduit au déplacement des ions des mailles élémentaires se par des forces électrostatiques, induisant ainsi une déformation mécanique du cristal. La piézoélectricité du ZnO a donc été l'objet d'études intensives, et elle a trouvé diverses applications, notamment dans les résonateurs à ondes acoustiques et les modulateurs acousto-optiques. Les coefficients piézoélectriques e_{31} et e_{33} se trouve dans l'intervalle de $[-0,52+1,20] \text{ C/m}^2$ [120].

I.5.8. Propriétés chimiques et catalytiques

La capacité d'une substance à agir en tant que catalyseur dans un système donné est déterminée par sa composition chimique et ses propriétés de surface. L'efficacité de ZnO en tant que catalyseur dépend de son processus de fabrication. Elle est principalement influencée par le degré de perfection de sa structure cristalline ainsi que par ses propriétés semi-conductrices, telles que les lacunes et les atomes en positions interstitielles [121]. ZnO est largement utilisé comme piège et capteur chimique pour différents gaz tels que Le méthane (CH_4), le dihydrogène (H_2), le dioxyde de carbone (CO_2) et le sulfure d'hydrogène (H_2S) [122]. Lors de son plongement dans l'eau, il peut également agir en tant que catalyseur photochimique pour diverses réactions, notamment l'oxydation de l'ammoniaque en nitrate, l'oxygène en ozone, l'oxydation des phénols, et la réduction du bleu de méthylène, ainsi que la synthèse du peroxyde d'hydrogène [123]. Les couches minces de ZnO ont également été contribuées à la catalyse de la réaction de dépôt de cuivre [124], ainsi que pour la photodégradation de la

rhodamine B [125]. De nouvelles configurations de ZnO ont été étudiées pour des applications telles que les catalyseurs ou les capteurs, avec des propriétés chimiques améliorées. Par exemple, de nouveaux matériaux poreux ont été synthétisés à faible température dans un réacteur à cavitation acoustique à partir d'hydroxyde de zinc (II). Ce processus repose sur l'activation ultrasonique de la réaction entre l'ammoniac et d'hydroxyde de zinc (II) en solution aqueuse [126].

I.5.9. Comparaison des propriétés de ZnO avec TiO₂ le semi-conducteur le plus utilisé

Les propriétés du ZnO et du TiO₂ sont relativement similaires, mais l'utilisation du catalyseur est plus répandue [127]. Selon le Centre international de recherche sur le cancer (CIRC), le TiO₂ avait déjà été classé au tant qu'une substance cancérigène probable pour l'homme [128]. En France (Janvier 2020), la vente de produits contenant du TiO₂ comme additif alimentaire (sous le code E171) a été suspendue pour une durée d'un an, en raison de ces inquiétudes et a été prolongée en décembre 2020 [129]. Quant au danger du ZnO pour l'homme, il est reconnu comme non toxique et est classé dans la liste des substances généralement reconnues comme sûres par la FDA (Food and Drug Administration)[130]. Quant aux propriétés photocatalytiques, il a été prouvé que les nanoparticules de ZnO sont au moins performants que celles de TiO₂ pour la dégradation de certains colorants organiques (Acid Brown 1467, Cybacron Yellow FN-2R, cristal violet, bleu de méthylène, l'orange de méthyle, sous l'éclairage UV ou solaire [131].

I.6. Méthodes de préparation de l'oxyde de zinc

Il existe diverses méthodes pour synthétiser le ZnO, les deux principales étant les méthodes chimiques et physiques. Ces synthèses font intervenir une série de réactions entre précurseurs, solubles ou insolubles, dans des solvants aqueux ou non aqueux. Les processus physiques proposent une multiple variété de matrices hôtes (chimisorption) et permettent de gérer facilement l'épaisseur et la composition de l'environnement local des nanoparticules de ZnO [132]. Certaines de ces méthodes seront brièvement décrites plus loin. On cite à titre d'exemple : sol-gel, hydrothermale, dépôt en phase vapeur, micro-onde, et précipitation. Dans notre étude, nous sommes intéressés à la précipitation, méthode simple et moins coûteuse qui permet de préparer une grande quantité de poudre. Elle est basée généralement sur le mélange des précurseurs solubles dans l'eau. Cette méthode n'exige pas de pressions ni de températures élevées, et permet la synthèse de nombreuses structures différentes et ouvre la voie au développement d'une variété de matériaux pour de nombreuses applications.

I.7. Généralités sur le dioxyde de cérium (CeO₂)

I.7.1. Les applications du CeO₂

La CeO₂ offre de nombreux avantages pour diverses applications industrielles. Sa principale utilisation se trouve dans l'industrie automobile, où il joue un rôle essentiel dans les systèmes de pots d'échappement catalytiques. La cérine facilite la catalyse connue sous le nom de «trois voies» (Three Ways Catalysis, TWC) en transformant les trois gaz toxiques suivants : le monoxyde de carbone (CO), les oxydes d'azote (NO_x) et les hydrocarbures non brûlés (HC), en vapeur d'eau (H₂O_(g)), dioxyde de carbone (CO₂) et azote (N₂) [133]. D'autre part, l'industrie du verre utilise abondamment l'oxyde de cérium, car il joue un rôle crucial dans la filtration des rayonnements UV] ainsi que dans la coloration et la décoration des verres grâce à ses propriétés oxydantes. Les capacités oxydantes du cérium (IV) sont utilisées pour éliminer la teinte bleu-vert du verre ordinaire causée par les ions Fe (II). Le fer divalent, responsable de la couleur bleue, est oxydé par le cérium tétravalent en fer trivalent de couleur jaune pâle. En raison de sa dureté élevée, la cérine est couramment utilisée en tant qu'abrasif pour le polissage et le nettoyage des verres ophtalmiques et optiques [134].

I.7.2. Propriétés du CeO₂

a) Propriétés structurales

La cérine (CeO₂), un oxyde de terre rare, est sujet à de nombreuses études en raison de ses propriétés catalytiques [135], ainsi que de son potentiel d'utilisation comme électrolyte dans les piles à combustible. Ses principales applications technologiques s'appuient sur sa -capacité à stocker, transporter et libérer de l'oxygène. Ces caractéristiques vis-à-vis de l'oxygène résultent de la transformation réversible entre la cérine et la forme la plus réduite de Ce₂O₃ [136]. Selon les conditions en oxygène, l'oxyde de cérium peut libérer ou incorporer de l'oxygène. La constante diélectrique relativement élevée de CeO₂ (environ 26) et son paramètre de maille approximativement proche de celui du silicium ($a = 5,41 \text{ \AA}$), constitue également une alternative prometteuse pour remplacer la silice dans certains composants électroniques [137]. La cérine (CeO₂), de composition stœchiométrique, cristallise dans une structure cubique de type fluorine (CaF₂) avec un paramètre de maille de $a = 0,5411 \text{ nm}$ (groupe d'espace Fm3m) (Fig. 14a). Cette structure peut être caractérisée comme un empilement cubique à faces centrées (CFC) d'ions Ce⁴⁺ où tous les sites tétraédriques sont occupés par les anions O²⁻. Une autre interprétation la décrit comme un réseau cubique simple d'ions O²⁻ où les ions Ce⁴⁺ occupent de manière alternative un site cubique sur deux, les cubes étant reliés entre eux par les arêtes.

Chaque maille contient quatre motifs élémentaires. La couleur jaune pâle de la cérine pure est probablement due au transfert de charge $Ce^{4+} \rightarrow O^{2-}$.

Il est possible que le CeO_2 puisse être rendu par défaut d'oxygène, soit lors d'un traitement thermique à haute température suivi de trempages, soit à des températures plus basses sous vide (500 – 600 °C) [138]. Dans ces structures, similaires aux phases de Magnelli, le sous-réseau de cérium demeure intact tandis que celui de l'oxygène se réarrange, facilitant ainsi l'élimination de plans d'oxygène par un mécanisme de cisaillement tel que décrit par Wadsley et Eyring. Ces phases obéissent à la formule générale $Ce_{2n}O_{2n-2m}$, indiquant la présence d'une valence mixte Ce^{3+}/Ce^{4+} [139]. À des niveaux plus élevés de déficience en oxygène, la structure se transforme, aboutissant à Ce_3O_5 et Ce_2O_3 . Le tableau V présente certaines propriétés physiques de CeO_2 , avec des caractéristiques tirées des sources référencées, [140,141]. Des calculs ont montré que la transformation de CeO_2 massif en Ce_2O_3 pouvait être isostructurale (Fig. 14b). Cette conversion entraîne une perte de 25 % des atomes d'oxygène et une augmentation de 3 % du volume du cristal. Une étude sur des couches minces de CeO_2 déposées sur du rhénium a révélé que des traitements thermiques appropriés permettent de réduire puis de réoxyder la cérine [142]. Ces observations montrent qu'il est possible de créer un grand nombre de lacunes d'oxygène dans les couches minces de CeO_2 .

- Les différentes formes cristallines de l'oxyde de cérium et leurs structures correspondantes sont les suivantes : La cérine (CeO_2) avec une structure cubique, où le cérium est en état d'oxydation Ce^{4+} ;
- Ce_2O_3 avec une structure hexagonale, où le cérium est en état d'oxydation Ce^{3+} ;
- Ce_6O_{11} avec une structure monoclinique, comportant cinq Ce^{4+} et un Ce^{3+} ;
- CeO avec une structure cubique, où le cérium est en état d'oxydation Ce^{2+} .

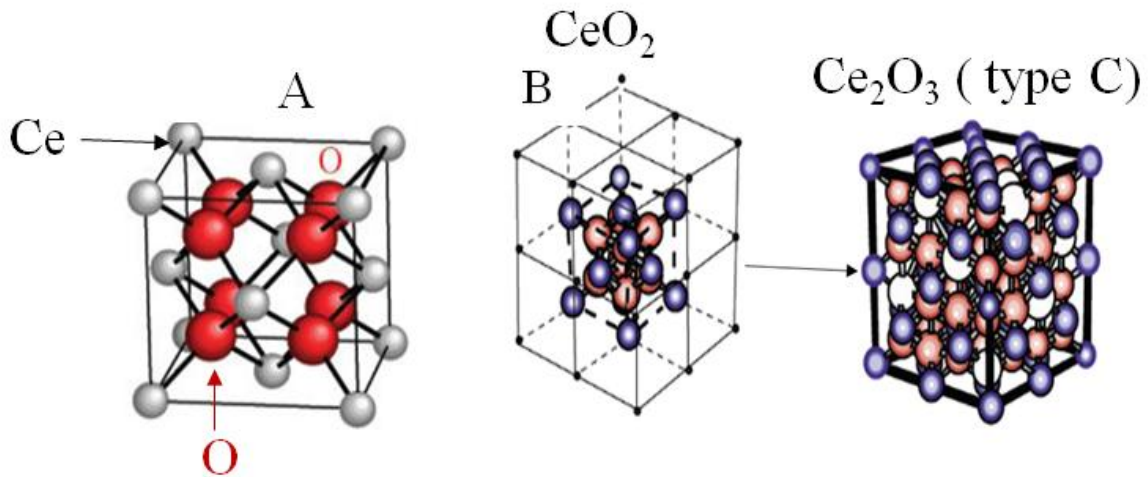


Figure 14 : (A) Structure cristalline de la cérine ; (B) Passage de CeO₂ à Ce₂O₃. (Les atomes Ce sont en bleu, ceux d'O en rouge et les lacunes d'O en blanc) [141].

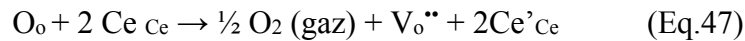
Tableau V : Quelques données de CeO₂ stœchiométrique.

-Paramètre de maille	a=5,411Å
-Masse molaire	172,12g/mol
-Densité	7,22g/cm ³
-Température de fusion	2750K
-Température d'ébullition	3773K
-Solubilité dans l'eau	Insoluble
-Chaleur spécifique	460J/(kg.K)
-Conductivité thermique	12W/(m.K)
-Indice de réfraction	2,1 visible/2,2 infrarouge
-Constante diélectrique relative (0,5-50MHz)	11
-Dureté	5-6
-Conductivité électronique à 25 °C	2,48 x 10 ⁻⁸ S/cm
-Conductivité ionique à :	
1000°C/air	2,48 x10 ⁻⁸ S/cm
600°C/air	3,13 x10 ⁻³ S/cm
600°C/H ₂	4,08 x10 ⁻⁵ S/cm

À l'état stœchiométrique, l'oxyde de cérium est un isolant, avec une énergie de bande interdite d'environ 6 eV entre les états O-2p et Ce-5d [142]. Cependant, lorsqu'il est réduit (non stœchiométrique), il devient conducteur, ce qui lui confère une capacité importante de transport et de stockage des atomes d'oxygène [143]. Le CeO₂ possède une constante diélectrique élevée et s'épitaxie bien avec le silicium [144], ce qui en fait un matériau prometteur dans le domaine de la microélectronique. Il est à noter que l'association d'un autre métal à CeO₂ modifie le degré d'oxydation des atomes dans la cérine, en les éloignant de leur

état stœchiométrique normal. Ce phénomène électronique s'ajoute à l'effet dispersif. Sa couleur jaune-pâle de la poudre CeO₂ est due au transfert de charge Ce⁴⁺-O²⁻. Les ions Ce⁴⁺ peuvent subir de nombreuses réductions sans changement de phase, même à des températures très élevées [145]. En revanche, la cérine fortement sous-stœchiométrique (CeO_{2-x}), où des couplages Ce³⁺/Ce⁴⁺ apparaissent en raison de la création de lacunes d'oxygène [146], prend une teinte bleue et devient noire lorsque sa non-stœchiométrie (x) est élevée. La couleur de CeO₂ également influencée par la présence d'autres lanthanides : par exemple, l'addition de 0,02 % de Praséodyme donne une teinte marron-jaunâtre attribuée aux transitions Ce⁴⁺-Pr⁺³ [140].

Lorsque CeO₂ est réduit en CeO_{2-x}, des défauts apparaissent sous forme d'ions Ce³⁺ et sont représentés selon la notation de Kröger-Vink [147] par Ce_{Ce} (car le Ce³⁺ présente une charge négative par rapport à Ce⁴⁺ du réseau normal de la cérine CeO₂). Il est généralement admis que la compensation principale des lacunes d'oxygène dans CeO_{2-x} se réalise par la création des défauts Ce'_{Ce}. La formation d'une lacune d'oxygène dans CeO₂ non dopé peut être exprimée comme suit (Eq. 47) :



V_o^{**} : Lacune dans un site (oxygène) du cristal, ayant une charge effective de +2 par rapport au site normalement occupé par O²⁻ ;

Ce'_{Ce} : Ion Ce³⁺ avec une charge négative par rapport à Ce⁴⁺ ;

Ce_{Ce} : Atome de cérium présent dans le réseau normal du CeO₂, c'est-à-dire sous forme d'ions Ce⁴⁺ ;

O_o : Atome d'oxygène (ion O²⁻) situé dans un site « oxygène » du cristal.

Les lacunes d'oxygène agissent comme des donneurs d'électrons, et ces électrons supplémentaires ayant tendance à se localiser sur les atomes de cérium (Fig. 15). En effet, les niveaux des orbitales 4f du cérium se situent dans le gap. Étant fortement localisés, ces électrons restent piégés sur les ions cérium. La combinaison d'un électron avec un ion Ce⁴⁺ crée un petit polaron, Ce³⁺. Il a été démontré que ces polarons restent proches des lacunes d'oxygène, formant ainsi des complexes avec elles.

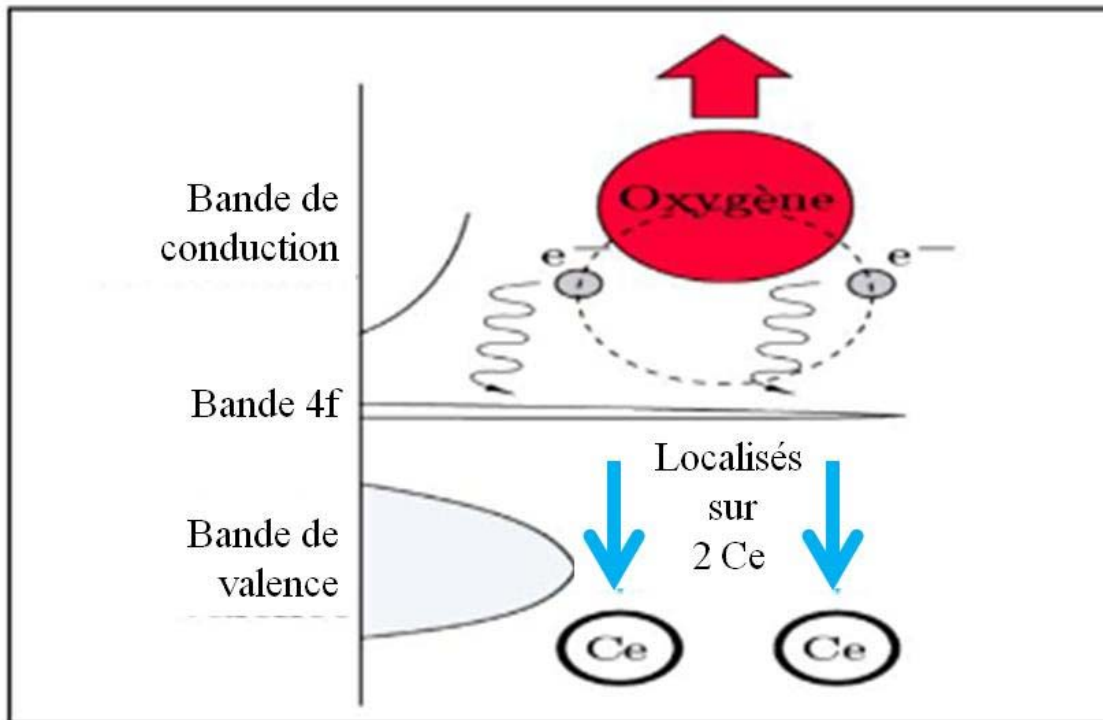


Figure 15 : Structure initiale de CeO_2 pour Formation de la lacune d'oxygène [141].

c) Propriétés optiques de CeO_2 dans l'UV

CeO_2 , de couleur beige, fait partie des semi-conducteurs à bande interdite directe [148].
Des calculs de structure de bande indiquent que :

- La bande de valence de CeO_2 est principalement caractérisée par les orbitales O-2p.
- La bande de conduction est essentiellement dominée par les orbitales Ce-5d.

Ces propriétés influencent la manière dont CeO_2 absorbe et interagit avec la lumière ultraviolette (UV). En raison de sa bande interdite directe, CeO_2 peut efficacement absorber la lumière UV, ce qui est exploité dans diverses applications optiques et électroniques. L'énergie de gap (BV« BC) de CeO_2 est de $E_g=5,75$ eV [149]. Toutefois, le niveau Ce_{4f} vide du cation Ce^{4+} se situe entre ces deux niveaux (Fig.16). Cela explique pourquoi la bande interdite mesurée expérimentalement est plus faible, à savoir 3,19 eV (389 nm). Les propriétés d'absorption de CeO_2 sont dues au transfert de charge entre les orbitales 2p de l'oxygène et les orbitales 4f du cérium, vides dans le cas du Ce^{4+} [150]. Le spectre d'absorption UV-visible de CeO_2 présente une large bande dont le maximum situé dans l'UV-B [151]. La position spectrale de cette bande varie en fonction des dimensions et de la morphologie des particules [152].

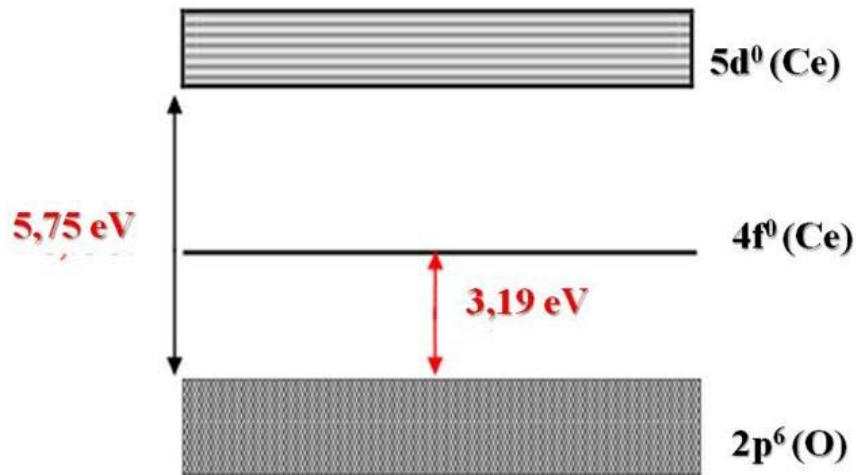


Figure 16 : Représentation schématique de la structure électronique du CeO_2 .

I.7.3. Utilisation de CeO_2 comme catalyseur et photocatalyseurs

Le CeO_2 est utilisé dans diverses réactions catalytiques grâce à ses propriétés rédox ($\text{Ce}^{4+} \leftrightarrow \text{Ce}^{3+}$), la mobilité de ses atomes d'O et son domaine de non-stœchiométrie (présence des lacunes). En milieu oxygéné, ce domaine permet la transition de l'état réduit CeO_{2-x} à l'état stœchiométrique CeO_2 [153]. Par conséquent, l'oxyde de cérium a la capacité de stocker l'oxygène, appelée capacité de stockage de l'oxygène (OSC), et de le libérer facilement [154]. Cette capacité à libérer ou à capturer de l'oxygène peut jouer un rôle crucial dans les réactions redox ou dans des environnements pauvres en oxygène, expliquant son utilisation dans les pots catalytiques. Le rôle catalytique de l'oxyde de cérium a été démontré dans la dégradation de plusieurs espèces gazeuses telles que le monoxyde de carbone (CO) et le méthane (CH_4). La

réaction de conversion du CO ou du CH₄ en CO₂ dans l'air par l'oxyde de cérium est bien connue depuis longtemps [155] :

- Adsorption de gaz (CO et CH₄) sur la surface de CeO₂ ;
- Oxydation de CO et minéralisation de CH₄ ;
- Désorption des espèces formées ;
- Recyclage du solide en atmosphère oxygénée

1.7.4. Méthodes d'élaboration du dioxyde de cérium pur et substitué

Les méthodes d'élaboration du dioxyde de cérium pur et substitué varient selon les objectifs recherchés pour les propriétés du matériau final. Les voies de préparation sont en constante évolution afin de produire des matériaux présentant des caractéristiques spécifiques et intéressantes, telles que la granulométrie, les propriétés catalytiques, électriques, et autres. La production de ces matériaux peut être réalisée par des réactions en phase solide ou liquide, ou les deux simultanément. Cependant, les principaux procédés viables comprennent le procédé sol-gel, la précipitation et l'hydrothermie. Ces méthodes offrent les possibilités pour contrôler la composition, la structure et les propriétés des matériaux à base d'oxyde de cérium.

a) Réaction à l'état solide

La méthode de réaction à l'état solide implique le mélange de précurseurs solides, tels que des oxydes, des carbonates ou des nitrates, dans des proportions stœchiométriques. Ces poudres sont finement broyées puis traitées à haute température. Par exemple, Bondioli *et al.*, [156] ont préparé de la cérine pure en mélangeant du nitrate mixte de cérium et d'ammonium ((NH₄)₂Ce(NO₃)₆) avec hydroxyde de sodium à haute température. De même, H. Yoshida *et al.*, [157] ont synthétisé des cérites doublement substituées par le gadolinium et un lanthanide avec Ln = Y, Gd, Sm, Nd et La, en utilisant les oxydes des dopants comme précurseurs à des hautes températures de 1000 et 1600 °C. Cependant, Le principal inconvénient de cette méthode réside dans l'hétérogénéité du mélange de réactifs, composé de nombreux grains de phases différentes, et la température de réaction élevée utilisée, ce qui conduit généralement à la formation de poudres de tailles micrométriques. Néanmoins, ce procédé reste le plus simple à mettre en œuvre puisqu'il nécessite peu de matériel.

b) Procédé « Sol-Gel »

La voie Sol-gel a été utilisée pour obtenir CeO₂ pur à partir d'oxalates ou d'acétates de cérium dans l'éthanol [158]. De plus, la préparation de solutions solides de Ce_{1-x}M_xO_{2-z} (M : métal) a été réalisée via ce procédé [159].

c) Méthode coprécipitation

Différents chercheurs ont synthétisé des cérites substituées $Ce_{1-x}M_xO_{2-z}$ (avec $M = Tb$ [160], Ag [161], Nd [162]) par coprécipitation utilisant divers précurseurs et solvants. La méthode de coprécipitation, similaire au procédé sol-gel, présente plusieurs avantages par rapport à la synthèse par voie solide, notamment en termes de pureté, d'homogénéité, et de possibilité d'obtenir des matériaux à grande surface spécifique à basse température.

En plus les techniques de synthèse mentionnées précédemment, d'autres méthodes sont utilisées pour préparer la cérine, notamment la synthèse hydrothermale [163], la technique des micro-ondes [164], et la polymérisation organique [165].

I.8. Stratégies photocatalytiques des oxydes de cérium et de zinc

Les principaux défis des procédés photocatalytiques à grande échelle pour l'assainissement des eaux usées résident dans l'efficacité de la minéralisation photocatalytique et dans la gamme spectrale dans laquelle les matériaux peuvent être activés. ZnO et TiO_2 sont les deux catalyseurs les plus couramment utilisés pour ces applications, mais leur large bande interdite autour de 3,2 eV limite leur activité photocatalytique uniquement sous irradiation UV (à partir de 380 nm) sachant les rayonnements UV issus du soleil ne constituent qu'une fraction minime de la lumière reçue. L'ensemble des rayonnements solaires se situe dans le domaine visible entre 400- 800 nm et dans le domaine du rayonnement infrarouge au-dessus de 800 nm (Fig. 17). Il est donc crucial de rechercher des matériaux photocatalytiques actifs dans le domaine visible pour répondre efficacement aux besoins de décontamination des eaux.

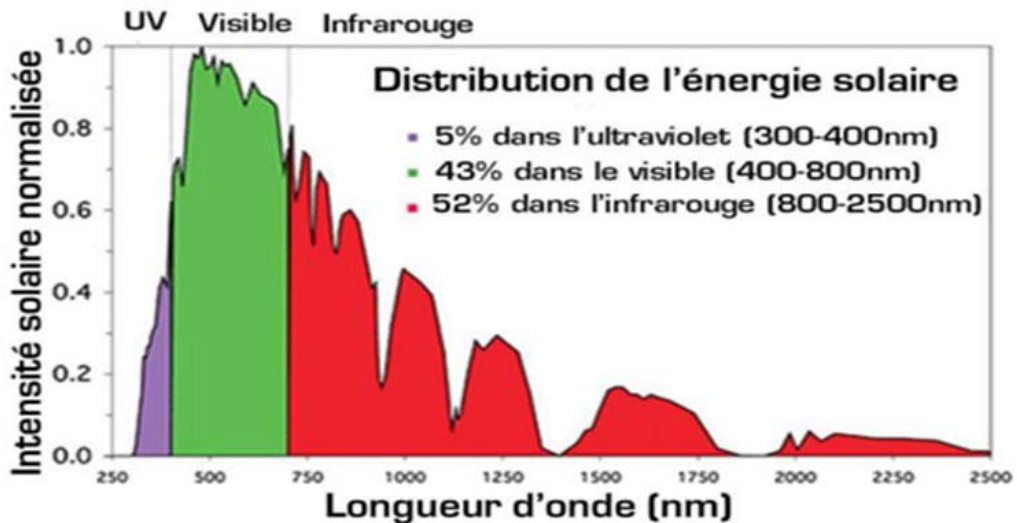


Figure 17 : Spectre de l'irradiation solaire au niveau de la mer [166].

Par ailleurs, la recombinaison des porteurs de charge h^+/e^- générés au sein de la structure du catalyseur est une autre contrainte qui limite la dégradation photocatalytique des molécules organiques dans l'eau. La durée de vie de ces supports et leur diffusion à la surface du catalyseur sont des facteurs cruciaux pour l'efficacité photocatalytique. En minimisant la recombinaison des porteurs de charge et en favorisant leur transfert vers les sites actifs à la surface du catalyseur, l'efficacité de la réaction photocatalytique peut être améliorée. Pour résoudre ce problème, il est nécessaire de développer des structures permettant la stabilisation de ces porteurs, ce qui augmente leur durée de vie. Une autre solution consiste à augmenter la quantité de porteurs de charges atteignant la surface du catalyseur, ce qui favorise leur participation aux réactions de dégradation. En combinant ces approches, on peut améliorer considérablement l'efficacité des processus de dégradation photocatalytique.

L'augmentation de l'activité photocatalytique de ZnO dans le domaine du visible peut être réalisée par plusieurs moyens différents :

- i) Présence des défauts dans la structure : Cette méthode implique le contrôle des défauts natifs dans ZnO, tels que les lacunes, les défauts interstitiels et les anti-sites, afin d'améliorer ses propriétés photocatalytiques dans le domaine du visible.
- ii) Couplage de ZnO avec un autre semi-conducteur (composite) en formant une hétérojonction entre ces deux semi-conducteurs pour étendre la réponse photocatalytique de ZnO au domaine du visible.
- iii) Dopage ZnO : il consiste à insérer de manière contrôlée des dopants dans le ZnO, ce qui modifie ses propriétés électroniques et optiques pour le rendre actif dans le domaine visible.

En combinant ces approches, il est possible d'améliorer considérablement l'activité photocatalytique du ZnO dans le domaine visible, élargissant ainsi ses applications potentielles dans le domaine de la photocatalyse hétérogène [167]. Il convient également de noter que la modification structurelle et texturale du catalyseur (taille des particules, stœchiométrie et cristallinité du matériau, développement d'hétérostructures) affecte également l'efficacité photocatalytique des semi-conducteurs. La surface spécifique du catalyseur est un paramètre prépondérant en photocatalyse hétérogène, mais ne constitue pas un critère décisif. Bien que le ZnO puisse présenter des propriétés photocatalytiques intéressantes, il présente une faible surface spécifique contrairement au TiO₂ préparé par voie sol-gel. En effet, le grand nombre de sites disponibles sur la surface poreuse du catalyseur permet d'adsorber davantage les polluants

puis de les dégrader, favorisant ainsi les chances de réaction avec les espèces oxygénées générées lors du processus photocatalytique. Par conséquent, le développement de structures poreuses à bidimensionnelles est une solution prometteuse [168]. Comme nous l'avons signalé auparavant, la possibilité de stabiliser les porteurs de charge h^+/e^- consiste à développer des hétérostructures, qui peuvent faciliter la séparation efficace des porteurs de charge et minimiser leur recombinaison, contribuant ainsi à améliorer l'efficacité du processus photocatalytique. Des hétérostructures de type semi-conducteur/métal ont été discutées à savoir TiO_2/Au [169], ZnO/Ag [170], TiO_2/Ag [171], WO_3/Ag [172]. D'autres hétérostructures reposent sur des systèmes de type semi-conducteur/semi-conducteur telles que TiO_2/ZnO [173], ZnO/CuS [174], ZnO/SnO_2 [175], ZnO/CeO_2 [176]. Ces hétérostructures exploitent différentes combinaisons de matériaux pour maximiser la séparation des porteurs de charge et améliorer l'efficacité du processus de photocatalyse.

Conclusion

Cette première partie de l'étude a permis de dresser un état des lieux de la pollution des eaux par les polluants organiques persistants d'une part, de montrer les travaux réalisés pour l'élimination des polluants organiques par différentes méthodes d'autre part. Parmi ces méthodes, les procédés d'oxydation avancée restent les plus efficaces par rapport aux méthodes classiques telles que les procédés biologique, physique et chimique.

Les procédés d'oxydation avancées ont l'avantage d'être non sélectifs vis-à-vis des polluants et destructifs (minéralisation complète du polluant). La photocatalyse à base ZnO qui fait partie des procédés d'oxydation avancées, est un procédé simple à mettre en œuvre, peu coûteux et qui a déjà fait ses preuves. Le ZnO qui est le semi-conducteur le plus utilisé en photocatalyse après le TiO_2 , peut être synthétisé par différentes voies. Cependant, la méthode de synthèse par précipitation/coprécipitation représente la méthode la plus attractive au niveau du laboratoire. En effet, c'est une méthode simple s'effectuant dans les conditions dites de chimie douce, qui permet de contrôler (entre autres) la forme des particules au cours de la synthèse.

L'élaboration de matériaux binaires de type $\text{Ce}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_{2-x}$ passe dans un premier temps par la synthèse de ZnO , ce dernier étant obtenu par coprécipitation et le mélange est préparé par voie chimique en solution douce en présence d'acide citrique comme agent complexant des cations métalliques. De même les photocatalyseurs de types ternaires $\text{ZnO}/\text{CeO}_2/\text{La}_2\text{O}_3$ sont

une alternative intéressante, car ils peuvent être utilisés dans le domaine du visible sous irradiation solaire.

L'objectif de ce travail est de synthétiser, optimiser et caractériser des composites binaires : $Ce_{1-x}Zn_xO_{2-x}$, ainsi que des oxydes mixtes ternaires : $ZnO/CeO_2/La_2O_3$ performants vis-à-vis de la photominéralisation du diclofénac en solution aqueuse.

CHAPITRE II

MATERIEL ET METHODES EXPERIMENTALES

Introduction

Le présent chapitre débute par une présentation des différents réactifs et produits utilisés au cours de la thèse, en mettant un accent particulier sur les caractéristiques du composé modèle choisi, le diclofénac de sodium. Ensuite, nous présenterons les modes opératoires des synthèses des différents matériaux utilisés tout au long de nos travaux, notamment l'oxyde de zinc (ZnO), le dioxyde de cérium (CeO₂), ainsi que les composites ZnO/CeO₂ et CeO₂/La₂O₃/ZnO. Les techniques d'analyse des solutions aqueuses de diclofénac de sodium pour la détermination des concentrations résiduelle seront ensuite détaillées ; enfin nous ferons une description des méthodes de caractérisation des différents matériaux synthétisés, suivi des protocoles et montages expérimentaux pour l'évaluation des propriétés photocatalytiques.

II.1. Réactifs utilisés

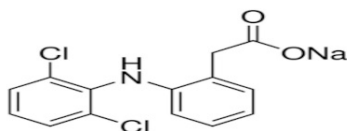
Tous les réactifs utilisés sont de qualité analytique et ont été employés sans purification supplémentaire: Acétate de zinc dihydraté Zn[OOCCH₃]₂.2H₂O (Aldrich 98,0 %), hydroxyde d'ammonium NH₄OH (Aldrich 28-30 %), chlorure de cérium (III) heptahydraté CeCl₃.7H₂O (Aldrich, 99,9 %), acide citrique C₆H₈O₇ (Aldrich, 99,4 %), lanthane (III) nitrate hexahydraté (La (NO₃)₃.6H₂O), éthanol (SdS-France, 99,9 %), H₂SO₄ (prolabo, 98 %), NaOH (prolabo 98 %), HCl (Prolabo, 37 %), diclofénac de sodium (Aldrich 98 %).

a) Le diclofénac de sodium et ses principaux dérivés

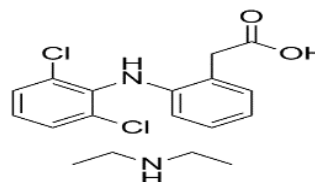
C'est un anti-inflammatoire non stéroïdienne dérivé de l'acide phénylacétique du groupe des acides arylcarboxyliques [177].

Tableau VI : Les principaux dérivés du diclofénac [177].

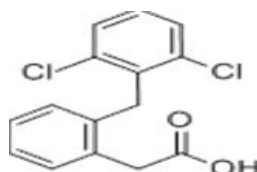
Diclofénac sodique



Diclofénac diéthylamide



Diclofénac epolamine



b) Propriétés physico-chimiques du diclofénac de sodium

Le diclofénac sodique est une poudre cristalline blanche, légèrement hygroscopique. Il se caractérise par un comportement faiblement acide ($pK_a=4$) et sa solubilité dépend du pH du milieu. Il est peu soluble dans l'éthanol, dans l'acétone et dans un tampon phosphate à $pH = 6,8$ et pratiquement insoluble dans l'éther, mais très soluble dans l'eau par rapport aux autres dérivés du diclofénac. Il se décompose à la température de 280 °C [178]. Ses propriétés physico-chimiques sont rassemblées dans le Tableau VII [177].

Tableau VII : Caractéristiques physico-chimiques du diclofénac sodique [177].

Nomenclature	[2-[(2,6-dichlorophényl)amino]phényle] acétate de sodium
Formule brute	$C_{14}H_{11}Cl_2NNaO_2$
Masse molaire	318,129 g/mol
Température de fusion	283 à 285 °C
Solubilité	23,3 g/L (eau, 25°C)
pK_a	$4,0 \pm 0,2$ à 25 °C dans l'eau
L'absorption maximale dans UV/Vis	276 ± 2 nm
Pression de vapeur	$8,17 \cdot 10^{-6}$ Pa

II.2. Protocoles de synthèse des différents matériaux préparés

II.2.1. Synthèse de ZnO

L'élaboration des nanoparticules de ZnO a été effectuée par coprécipitation. 3 grammes d'acétate de zinc sont dissous dans 20 ml d'eau distillée sous agitation magnétique pendant 30 min. Ensuite, 3,2 g de carbonate de sodium sont dissous dans 100 ml d'eau et ajoutés goutte à goutte à la solution d'acétate de zinc. Le mélange obtenu est agité pendant 3 h à un pH ajusté autour de 7. Le précipité blanc résultant a été filtré et séché dans une étuve à 105 °C pendant 24 h. La poudre obtenue est ensuite calcinée à 700 °C dans un four à moufle pendant 2 h, broyée avec un mortier d'agate et stockée dans un récipient hermétique à température ambiante pour une analyse plus approfondie.

II.2.2. Synthèse du composite binaire (ZnO/CeO₂)

Pour le composite binaire ZnO/CeO₂, la procédure est la suivante : CeO₂ a été préparé en dissolvant 1,5 g de chlorure de cérium (CeCl₃) et 0,77 g d'acide citrique dans 20 mL d'eau

distillée sous agitation magnétique pendant 30 min. Ensuite, une certaine quantité d'hydroxyde d'ammonium (NH_4OH) a été ajoutée goutte à goutte au mélange à température ambiante. Le précipité produit a mûri pendant 3 h à température ambiante, puis séché à $105\text{ }^\circ\text{C}$ dans une étuve pendant 24 h sans séparation de phase (solide-liquide) afin de préserver la teneur en ions métalliques introduite dans le produit final. Enfin, la poudre collectée a été broyée et calcinée pendant 2 h dans un four à une vitesse de chauffe de $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ et à des températures comprises entre 500 et $800\text{ }^\circ\text{C}$. Une poudre jaunâtre est ainsi obtenue. Les matériaux de la solution solide $\text{Ce}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_{2-x}$ ($x = 0 ; 0,1 ; 0,2 ; 0,3$ et $0,4$) ont été obtenus par la même procédure que celle du CeO_2 , mais des quantités variables de poudre de ZnO préformée ont été ajoutées à la solution contenant les ions Ce^{3+} . Enfin, la solution résultante a été séchée à $150\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 24 h, et la poudre obtenue calcinée à différentes températures (de 500 à $800\text{ }^\circ\text{C}$) sous air pendant 2 h avec une vitesse de chauffage de $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ et nommé $\text{Ce}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_{2-x}$, où x représente le pourcentage molaire théorique de l'oxyde de zinc dans le catalyseur.

II.2.3. Synthèse du composite ternaire ($\text{CeO}_2/\text{La}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$)

La synthèse du composite ternaire a été similaire à celle du composite binaire. Dans ce cas, les composites CeLaZn_x ($x=0 ; 0,1 ; 0,2 ; 0,3$ et $0,4$) ont été synthétisés en dissolvant 1,5 g de chlorure de cérium (CeCl_3) en présence de 0,77 g d'acide citrique et 1,30 g de nitrate de lanthane (III) hexahydraté dans 20 ml d'eau distillée sous agitation pendant 30 min. Ensuite, différentes quantités d'oxyde de zinc (ZnO) ont été ajoutées au mélange initial sous agitation magnétique pendant 1h30 min. Puis nous avons ajouté goutte à goutte une certaine quantité d'hydroxyde d'ammonium (NH_4OH) au mélange obtenu à température ambiante sous agitation magnétique pendant 3 h pour l'obtention d'un précipité blanc. Le précipité blanc formé a été séché à $105\text{ }^\circ\text{C}$ à l'étuve pendant 24 h. Enfin, la poudre collectée est broyée et calcinée à différentes températures (dans la plage de 500 à $800\text{ }^\circ\text{C}$) sous air pendant 2 h avec une vitesse de chauffage de $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ et nommée CeLaZn_x (où x représente toujours le pourcentage molaire théorique de l'oxyde de zinc dans le catalyseur).

II.3. Méthodes de caractérisation des matériaux

II.3.1. Détermination du pH de point zéro charge

La détermination du pH de point zéro charge (pH_{pcn}) d'un matériau adsorbant revêt une importance capitale, car il révèle le pH auquel la charge nette de surface est neutre. Ce paramètre joue un rôle crucial dans les phénomènes d'adsorption, surtout lorsqu'il y a implication de forces électrostatiques dans les mécanismes. Pour le déterminer, on place préalablement 0,1 g d'adsorbant séché et 20 mL d'une solution de NaCl ($0,1\text{ mol/L}$) dans

différents erlenmeyers. Ensuite, on ajuste le pH des solutions à 2, 4, 6 et 8 (pH_i) à l'aide d'un pH-mètre, en utilisant des solutions de NaOH et de HCl à 0,1 mol/L, puis on les agite pendant 48 heures à température ambiante. Après agitation, on filtre les solutions et mesure le pH des filtrats (pH_f). La différence entre les pH initiaux et finaux ($\Delta pH = pH_i - pH_f$) est tracée en fonction de pH_i . Le pH_{pcn} est déterminé en identifiant le point d'intersection entre cette courbe et l'axe des abscisses.

II.3.2. Diffraction des rayons-X

La diffraction des rayons-X (DRX) est réalisé sur un diffractomètre à poudre de marque « BRUKER axs » opérant à 40 KV et 40 mA (**Annexe 2**). Opérant avec la géométrie Bragg-Brentano et utilisant les radiations $K\alpha_1$ du cuivre ($\lambda=1,5406$). Les données ont été enregistrées à température ambiante à 40 kV et 30 mA avec l'angle de diffraction 2θ compris entre 10 et 80 °. Les échantillons sont alors déposés sur un porte-échantillon en aluminium puis placé dans l'appareil où ils sont bombardés par des rayons X.

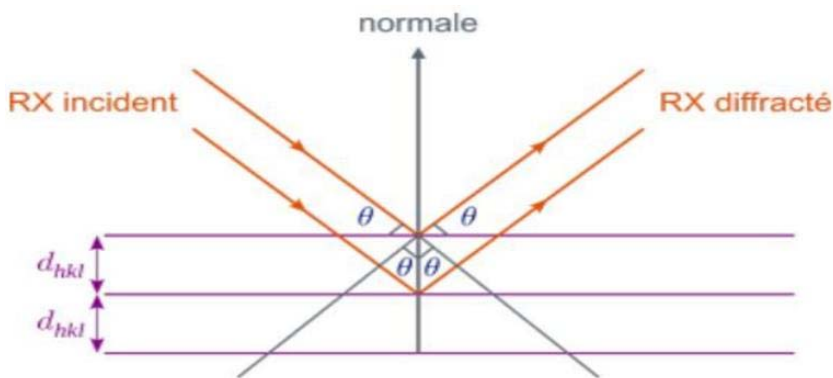


Figure 18 : Principe de la diffraction des rayons X

II.3.3. Spectrométrie de réflexion diffuse UV-Visible

La spectrométrie de réflexion diffuse UV-Visible permet d'analyser les matériaux en poudre mélangés au sein d'une matrice appelée « référence » ou non. Plusieurs substances à leur état naturel, spécialement les poudres, mais aussi tout solide possédant une surface rugueuse présentent des propriétés de réflexion diffuse, c'est-à-dire qu'ils sont aptes à disperser un faisceau de lumière qui arrive sur leur surface dans toutes les dimensions de l'espace, contrairement à la réflexion spéculaire. Les spectres de réflexion diffuse sont complexes dans la pratique à cause des distorsions spectrales causées par le mélange caractéristique de l'absorbance et de la réflectance, en raison de la contribution dans la mesure des radiations des composants interne et spéculaire. Par conséquent, les spectres de réflexion diffuse sont affectés

par la taille des particules, l'entassement ou la dilution de l'échantillon. La réflexion diffuse (R) d'un échantillon dilué d'épaisseur infini (c'est à dire un échantillon pour lequel l'augmentation de l'épaisseur ne change pas de façon appréciable le spectre) est linéairement reliée à la concentration (C) de l'échantillon, comme le démontre l'équation de Kubelka-Munk :

$$f(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} = \frac{2,303ac}{t} \quad (\text{Eq.48})$$

Où a est l'absorptivité et $R = R_{\text{échantillon}}/R_{\text{référence}}$ ($R_{\text{référence}}$ égale à 100 % de réflectance).

L'échantillon de référence tout au long des manipulations était le sulfate de baryum (BaSO_4). Comme le coefficient de dispersion dépend de la taille des particules et du degré d'entassement, la linéarité de la fonction de Kubelka-Munk peut être assurée seulement si la taille des particules et la méthode d'entassement sont très bien contrôlées. Les analyses de spectrométrie de réflexion diffuse UV-Visible (200-700) nm des échantillons en poudre ont été effectuées sur un spectromètre de marque Lambda 950 (**Annexe 2**) à l'ICPEES.

II.3.4. Mesures de surface spécifique par analyse Brunauer-Emmet-Teller (BET)

La surface spécifique représente la surface totale par unité de masse de l'adsorbant. Elle est estimée à partir de la quantité d'azote adsorbée par rapport à la pression à sa température d'ébullition. Les informations sont interprétées selon le modèle de Brunauer, Emmett et Teller (BET). Cette technique repose sur l'adsorption-désorption l'azote à basse température de 77 K. L'isotherme est déterminée par l'introduction séquentielle de pressions d'azote dans la cellule et la mesure de la quantité de gaz adsorbé en fonction de la pression dans le système. Les analyses ont été réalisées sur un appareil Micrometrics, modèle Tristar IIPLUS (**Annexe 2**).

II.3.5. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Associée à l'EDX, la microscopie électronique à balayage (MEB) est une analyse basée sur le principe des interactions électrons-matière, capable de produire des images de la surface d'un échantillon. L'EDX (Energy Dispersive X-ray analysis) permet de quantifier les éléments qui se trouvent à la surface des matériaux (C, N, O, métaux, etc...). Pour cette analyse, nous avons utilisé un microscope électronique à balayage de marque Gemmini SEM 500 (**Annexe 2**) à l'ICPEES.

II.3.6. Analyseur de Carbone Organique Total

Le carbone organique total (COT) permet d'évaluer l'efficacité de la minéralisation au cours d'un procédé de dégradation des composés organiques (**Annexe 2**). Cette mesure permet

de déterminer la concentration en carbone organique dans une solution aqueuse. Le principe de la méthode repose sur la différence entre le Carbone Total (CT) et Carbone Inorganique (CI) mesurés. Concrètement, la mesure du Carbone Inorganique (CI) est réalisée en acidifiant l'échantillon pour déplacer l'équilibre carbonate/bicarbonate vers la production de CO₂, qui est ensuite détecté par un analyseur à infrarouge non-dispersif. Le détecteur mesure la surface du pic correspondant au CO₂. En utilisant une courbe de calibration établie préalablement, le CI peut être quantifié en mg/L. Pour la mesure du Carbone Total (CT), l'échantillon est oxydé à 700 °C, transformant ainsi toute la matière organique en CO₂, qui est ensuite envoyé vers un détecteur infrarouge. L'analyse du carbone organique total a été réalisée avec un analyseur Shimadzu (modèle TOC-L) à l'université de Lorraine, à Saint-Avold, au sein du département de chimie de l'IUT Moselle-Est.

II.3.7. Spectrophotométrie UV-Visible

Cette méthode d'analyse quantitative repose sur l'absorption du rayonnement par les molécules dans un domaine compris entre 190 à 800 nm. L'absorption du rayonnement UV-Visible par les molécules permet de mesurer la concentration des molécules présentes dans la solution à travers une courbe d'étalonnage établie en utilisant des solutions étalons de concentrations connues. Les échantillons sont placés dans une cellule d'adsorption qui est traversée par le rayonnement UV-Visible. Ainsi, la quantité de rayonnement adsorbée par les molécules est déterminée par le spectrophotomètre. La loi de Beer-Lambert reliant l'absorbance A , à une longueur d'onde λ et à la concentration C permet de déterminer la concentration en utilisant l'équation 49 :

$$A = \log \frac{I_0}{I_\lambda} = \varepsilon \cdot \lambda \cdot l \cdot C \quad (\text{Eq.49})$$

A = l'absorbance du milieu à la longueur d'onde λ , exprimée en nm dans l'UV-Visible ;

$\varepsilon \cdot \lambda$ = le coefficient spécifique d'absorbance en L.mol⁻¹.cm⁻¹ ;

L = le trajet optique de la cellule en cm ;

C = la concentration en mol/L des molécules qui absorbent à la longueur d'onde λ .

Selon la loi de Beer Lambert l'absorbance d'une solution donnée est proportionnelle à sa concentration. Plus l'échantillon est concentré plus il absorbe la lumière dans les limites de proportionnalité. Dans notre cas, nous avons utilisé un spectrophotomètre UV-Visible de marque ZUZI Spectrophometer modèle 4211/50 (**Annexe 2**), muni d'une cuve en quartz de 1

cm d'épaisseur. Un simple balayage de la longueur d'onde compris entre 250 et 300 nm nous a permis de déterminer la longueur d'onde d'absorbance maximale « λ_{\max} » qui est de 276 nm.

II.4. Evaluation de l'activité photocatalytique

II.4.1. Préparation des solutions de Diclofénac de sodium

Nous avons préparé une solution mère (S_0) de diclofénac de sodium de concentration 100 mg/L dans une fiole jaugée de 1000 mL à partir du sel $C_{14}H_{11}Cl_2NNaO_2$. A partir de la solution S_0 nous avons préparé par dilution des solutions filles de 2, 5, 10, 20, 30, 40 et 50 mg/L. Nous avons par la suite dosé les solutions filles obtenu à la longueur d'onde de 276 nm. La figure 22 présente les absorbances des différentes solutions filles en fonction de leurs concentrations initiales. Ces absorbances ont permis de tracer la courbe d'étalonnage (Fig.19).

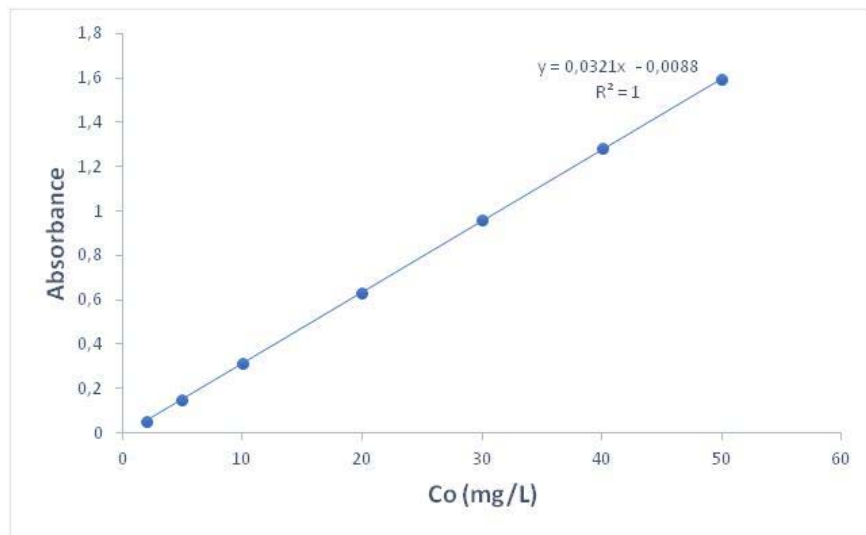


Figure 19 : Courbe d'étalonnage du diclofénac de sodium

II.4.2. Procédure d'évaluation des performances photocatalytiques

Afin d'évaluer l'activité photocatalytique des différents matériaux préparés (oxyde de zinc (ZnO), dioxyde de cérium (CeO_2), des composés ZnO/CeO_2 , $CeO_2/La_2O_3/ZnO$), une masse fixe de 0,1 g des différents photocatalyseurs (0,5 g/L) a été ajouté dans 200 mL d'une solution de diclofénac de sodium à 10 mg/L dans un bécher de 400 mL. La suspension a été agitée dans l'obscurité pendant 30 minutes pour atteindre l'équilibre d'adsorption-désorption. Ensuite, elle a été irradiée avec un simulateur de lumière solaire équipé d'une lampe au xénon de 500 W (Fig. 20). Le simulateur de lumière solaire utilisé ici a fourni une irradiation avec des longueurs d'onde comprises entre 300 et 800 nm. Les expériences de photocatalyse ont été réalisées pendant 120 min. Les échantillons ont été prélevés toutes les 15 min, puis filtrés avec un filtre seringue à membrane de 0,45 μm et analysés au spectrophotomètre UV-vis à 276 nm

pour déterminer la concentration restante en diclofénac C_t . La concentration en carbone organique total (COT) a été évaluée avec un appareil Shimadzu modèle TOC-L pour déterminer le pourcentage de minéralisation. La concentration résiduelle à un temps donné t est noté C_t . Le pourcentage de dégradation a été déterminé par la formule suivante :

$$\%R = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} * 100 \dots \dots \dots (\text{Eq.50})$$

Où C_0 est la concentration initiale en diclofénac de sodium et C_t la concentration résiduelle en diclofénac à un temps t donné.

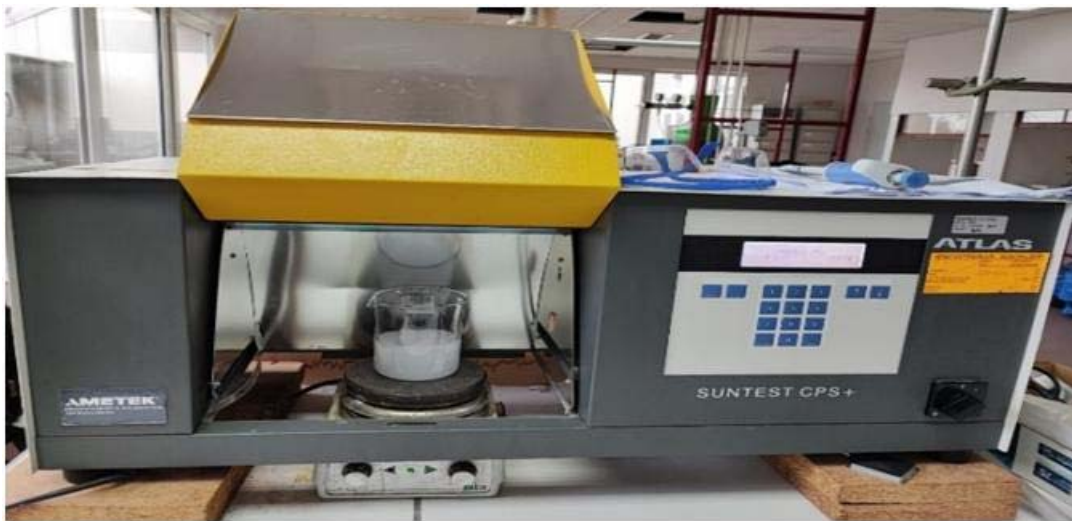


Figure 20 : Simulateur à émission de la lumière solaire.

Afin de déterminer les conditions photocatalytiques optimales pour chacun des matériaux préparés, nous avons évalué l'influence du pH, de la concentration en catalyseur et en polluant.

II.4.3. Détermination des effets des facteurs expérimentaux sur les performances photocatalytiques

i) Influence du pH

Pour chaque photocatalyseur, nous avons introduit une masse fixe de 100 mg dans un bécher de 400 mL et avons ajouté la solution de diclofénac de sodium (200 mL, 10 mg/L) et ensuite ajusté le pH à 2, 4, 6 et 8 avec des solutions de soude (NaOH) et d'acide chlorhydrique (HCl) de concentration 0,2 (mol/L). Après agitation pendant 120 min sous irradiation, les solutions ont été filtrées et les filtrats ont été dosés toutes les 15 min, afin de déduire le pH auquel l'activité photocatalytique est optimale.

ii) Influence de la concentration en catalyseur

Pour chaque catalyseur, nous avons introduit différentes masses allant de 0,05 à 0,2 g dans un bécher de 400 mL et avons ajouté la solution de diclofénac de sodium (200 mL, 10 mg/L), au pH optimal que l'on a obtenu ci-dessus. Après agitation pendant 120 min sous irradiation, les solutions ont été filtrées et les filtrats ont été dosés toutes les 15 min. La détermination des constantes de vitesse a permis de déduire la masse optimale pour une dégradation maximale. C'est cette quantité de catalyseur qui a été utilisée pour la suite des expériences.

iii) Influence de la concentration en polluant

Pour chaque solution de diclofénac de sodium de concentration initiale 5, 10, 15, 20 et 25 mg/L. Nous avons introduit une masse fixe de catalyseur déterminée précédemment, au pH optimal. Après agitation pendant 120 min sous irradiation, les solutions ont été filtrées et les filtrats ont été analysés toutes les 15 min. L'évolution des courbes de dégradation et de minéralisation, a permis de déduire la concentration de diclofénac de sodium pour laquelle la dégradation est la plus favorable.

Conclusion

Les principes de fonctionnement des différents appareils ayant servi aux mesures et aux caractérisations des échantillons ont été décrits. Les protocoles expérimentaux adoptés pour la préparation des solutions et la synthèse des matériaux composites ont été exposés. Enfin quelques paramètres influençant l'activité photocatalytique des matériaux ont également été détaillés.

CHAPITRE III
CARACTERISATION DES DIFFERENTS MATERIAUX
PREPARES

Introduction

Le présent chapitre porte sur la caractérisation des différents matériaux synthétisés par plusieurs techniques mentionnés dans le deuxième chapitre. Nous nous sommes intéressés plus particulièrement à l'évaluation de la cristallinité, de la structure géométrique, de la morphologie, de l'état d'hybridation des atomes au sein des échantillons et leur pourcentage en surface et de la réponse sur l'absorption des radiations électromagnétiques provenant de l'UV et de la lumière visible). Cette partie permettra de comprendre l'importance et l'efficacité de la méthode de coprécipitation utilisée pour la synthèse des matériaux composites.

III.1. Caractérisation des matériaux binaires (ZnO/CeO₂)

III.1.1. Examen par diffraction aux rayons X (DRX)

La structure et les phases cristallines des matériaux ont été déterminées par diffraction des rayons-X sur les différents échantillons. Cette analyse a permis de montrer l'influence de chaque étape de synthèse sur la morphologie et la cristallisation des matériaux. Comme il est montré dans la Figure 21, les nanoparticules de ZnO calcinés à 700 °C montrent une structure zincite, tandis que les nanoparticules de CeO₂ présentent une structure fluorine sans aucune phase secondaire indiquant que ces dioxydes sont purs aux erreurs près. La combinaison des deux oxydes ZnO et CeO₂ permet la formation des matériaux de la solution solide de type Ce_{1-x}Zn_xO_{2-x} (x = 0,1 ; 0,2 ; 0,3 et 0,4) (Fig. 21a), avec une structure cristalline typique de celle du CeO₂ (Fluorine). Il convient de noter aussi que lorsque la température de calcination augmente, la cristallinité s'améliore avec un léger déplacement des pics de DRX vers des angles plus grands, tout en conservant toujours la structure fluorine (Fig. 21b). Ceci peut être dû à la quantité de CeO₂ prépondérante dans les matériaux préparés, qui permet de conserver les propriétés physiques du dioxyde de cérium. En effet, la température de fusion de CeO₂ (2400 °C) est plus élevée que celle du ZnO (1975 °C), ce qui suggère une bonne résistance thermique pour CeO₂ en raison de sa plus grande cristallinité que celle du ZnO. Ces explications pourraient être dues à l'apparition de pics attribués à CeO₂ sur les diffractogrammes des matériaux de la solution solide Ce_{1-x}Zn_xO_{2-x} [17]. De plus, la variation de l'intensité peut également être due à la différence des coefficients de diffusion entre les deux cations Ce⁴⁺ et Zn²⁺ ($D_{Ce} > D_{Zn}$) dans la structure du produit final.

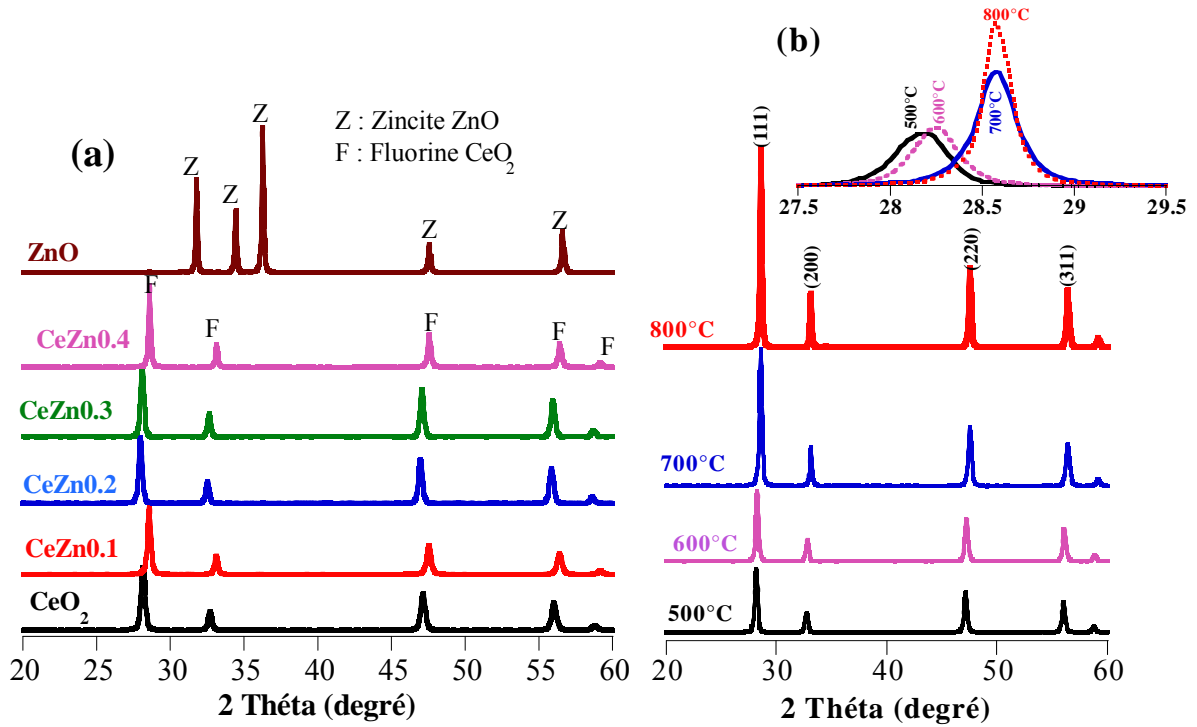


Figure 21 : Diffractogrammes des rayons X des échantillons (a) $CeZn_x$ calciné à $700\text{ }^\circ\text{C}$ et (b) $CeZn_{0,1}$ calciné à différentes températures. « x » représente la teneur en Zn dans la solution solide.

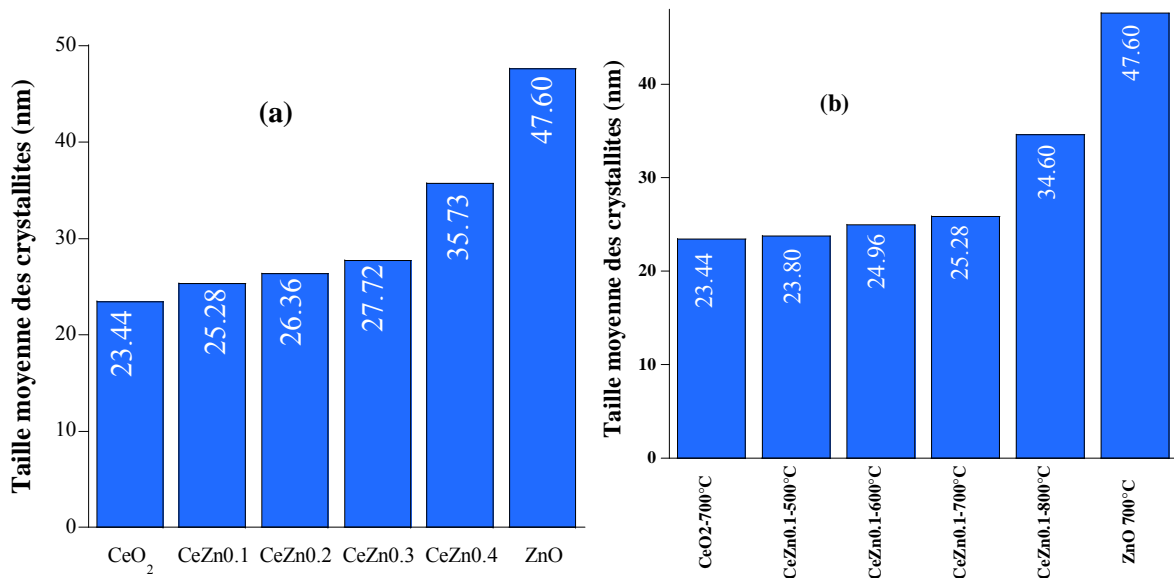


Figure 22 : Tailles des cristallites des échantillons (a) $CeZn_x$ calciné à $700\text{ }^\circ\text{C}$; (b) $CeZn_{0,1}$ calciné à différentes températures.

Afin de déterminer les caractéristiques structurales des matériaux de la solution solide $Ce_{1-x}Zn_xO_{2-x}$, les microdéformations (δ) et les densités de dislocation (ε) ont été calculées à l'aide des équations 51 et 52.

$$\varepsilon = \frac{\beta}{4 \tan \theta} \quad (\text{Eq.51})$$

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (\text{Eq.52})$$

La taille moyenne des cristallites (D) a été obtenue par l'équation de Debye-Scherrer (Eq.53) :

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{Eq.53})$$

Où λ est la longueur d'onde des rayons X, θ est un angle spécifique, β est la largeur à mi-hauteur (FWHM) pour le pic zincite (111), et k est la constante dépendant de la forme des cristallites (k vaut 0,9 lorsque les particules sont sphériques).

D'après les résultats de la figure 22, la taille moyenne des cristallites augmente légèrement avec la température de calcination et la teneur en Zn insérée. Cela favorise les propriétés électroniques et optiques de la solution solide $Ce_{1-x}Zn_xO_{2-x}$ en donnant un arrangement périodique des atomes de Ce et de Zn dans la structure fluorine qui n'a pas été trouvé dans le composite CeO_2/ZnO rapporté dans les références [22, 220, 221]. Cette disposition des atomes affecte la microdéformation (δ) et la densité de dislocation (ε) (Tableau VIII). Ainsi, une hétérojonction périodique dans le réseau cristallin $Ce_{1-x}Zn_xO_{2-x}$ peut être établie.

Tableau VIII : Paramètres cristallographiques des matériaux synthésés.

	x	2θ	Microdéformation* 10^{-3}	Densité de dislocation* 10^{-3}
	0	28,16	0,617	1,820
$Ce_{1-x}Zn_xO_{2-x}$	0,1	28,58	0,589	1,505
	0,2	27,98	0,544	1,439
	0,3	28,10	0,518	1,301
	0,4	28,61	0,438	0,783
	ZnO	-	<u>36,17</u>	0,236

Les résultats du Tableau VIII et de la figure 22 montrent clairement que la taille moyenne des cristallites augmente légèrement avec la température ce qui entraîne une diminution de la microdéformation et de la densité de dislocation avec la teneur en oxyde de zinc. Ceci indique clairement que la présence de ZnO permet une bonne dispersion des particules de CeO_2

à sa surface (voir plus loin les images de MEB dans la section Analyse MEB et EDX), donnant ainsi des nanomatériaux photocatalytiques avec une surface spécifique relativement importante.

III.1.2. Analyse texturale des matériaux

La détermination de la texture de particules solides s'obtient généralement par adsorption-désorption de N₂. La nature poreuse ou non de ces solides s'obtient en traçant les isothermes d'adsorption qui fournissent des informations qualitatives importantes sur la structure des matériaux selon la forme de l'isotherme obtenue. Elle permet également de déterminer la surface spécifique qui correspond au nombre de sites disponibles accessibles aux molécules sur toute la surface d'un matériau.

La structure poreuse et la surface spécifique des différents photocatalyseurs calcinés à 700 °C ont été déterminées par l'analyse des isothermes d'adsorption/désorption de N₂ (Fig. 23). La forme des isothermes obtenues des poudres de la solution solide Ce_{1-x}Zn_xO_{2-x} est en bonne adéquation avec l'isotherme de type IV caractéristique des matériaux mésoporeux. La forme de la boucle formée par l'hystérésis dans l'intervalle 0 < P/P₀ < 1 est du type H₃ correspondant à une condensation capillaire sur les mésopores. Ceci confirme le caractère mésoporeux du matériau CeZn_{0,1} comparé à celui de ZnO qui présente une structure macroporeuse. De plus, ce résultat suggère que ZnO peut préserver efficacement la mésostructure du CeO₂, notamment lorsque la teneur en ZnO atteint 10 % confirmé par la distribution de la taille des pores très élevée entre 0-50 nm. De plus, le volume et le diamètre des pores augmentent avec la présence du ZnO dans le matériau. Ces résultats conduisent à une augmentation de la disponibilité surfacique de fixation d'un polluant cible. Comme le montre le Tableau IX, la surface spécifique, déterminée par la méthode BET, de l'oxyde de cérium calciné à 700 °C est de 6,44 m²g⁻¹, tandis que la surface de l'oxyde de zinc pur est de 0,65 m²g⁻¹. Evidemment, les poudres doivent avoir une surface plus importante que les poudres séchées. Même si les valeurs S_{BET} trouvés sont très faibles, il est intéressant de noter que la surface spécifique S_{BET} est plus élevée pour CeZn_{0,1} (S_{BET}= 8,05 m²g⁻¹) que pour celles de ZnO et CeO₂. Cette augmentation pourrait être due à une meilleure dispersion et à une diminution de la taille du ZnO à l'intérieur de la matrice CeO₂, ce qui permet l'extension du réseau par des liaisons hybrides telles que Zn-O-Ce. La distribution de la taille des pores montre des diamètres moyens de 30, 70 et 41 nm pour CeO₂, ZnO et CeZn_{0,1}, respectivement (Tableau IX).

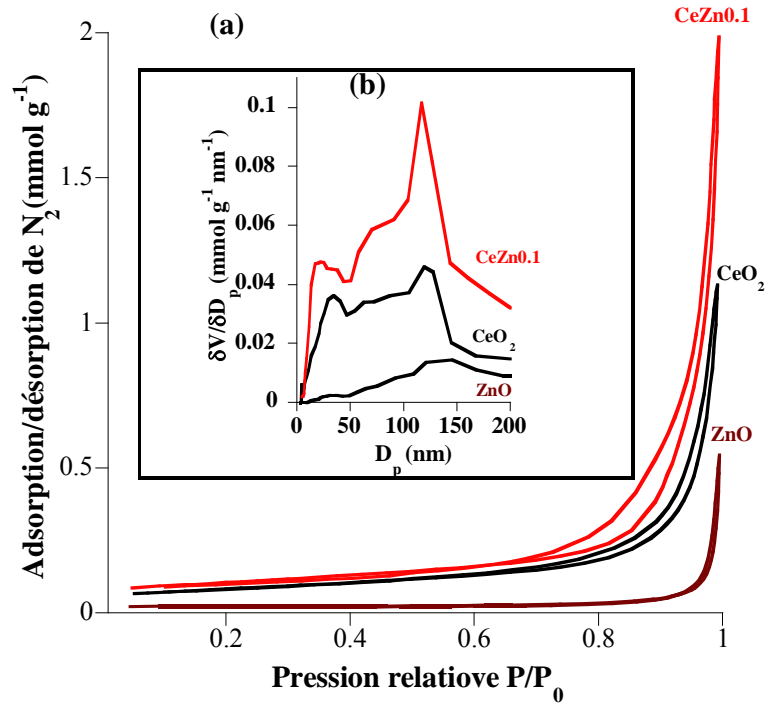


Figure 23 : (a) Courbes d'adsorption/désorption de l'azote N₂ à 77K et (b) distribution de la taille des pores des poudres de ZnO, CeO₂ et CeZn_{0,1}.

Les résultats obtenus sont en accord avec ceux de la DRX qui montraient déjà que la présence des nanoparticules de ZnO sur la surface de CeO₂ permettait d'augmenter la taille de ce dernier. En effet, ces résultats confirment l'hypothèse selon laquelle la dispersion des nanoparticules de ZnO à la surface du CeO₂ favorise la formation de la solution solide, permettant ainsi d'accroître la surface disponible aux molécules. D'autres échantillons d'oxyde de cérium commerciaux CeO₂HSA1021 et CeO₂HSA5 à différentes surfaces spécifiques allant de 151 à 246 m²/g respectivement, ont également été testés sans aucun traitement thermique préalable. Notons que le traitement thermique des poudres à haute température réduit la porosité due à la croissance des grains en minimisant les pores à la surface du solide. En effet, une très grande surface spécifique favorise plutôt les phénomènes d'adsorption au détriment des propriétés photocatalytiques.

Tableau IX : Surface spécifique, volume poreux et diamètre moyen des pores des différents matériaux

	CeO ₂ HSA5*	CeO ₂ HSA1021*	CeZn _{0,1} HSA5**	CeZn _{0,1} HSA1021**	ZnO**	CeO ₂ **	CeZn _{0,1} **
S _{BET} (m ² g ⁻¹)	246,68	151,28	39,32	46,20	0,65	6,44	8,05
V _p (cm ³ g ⁻¹)	0,151	0,245	0,139	0,182	0,006	0,039	0,069
D _p (nm)	3,03	5,19	13,301	14,446	70,25	29,62	40,89

*Tel qu'il est acheté, ** préparé et calciné à 700°C.

L'association des nanoparticules de ZnO avec CeO₂ pur calciné à 700 °C est donc une étape nécessaire pour augmenter le pouvoir d'adsorption du matériau. C'est une caractéristique très importante pour l'activité photocatalytique.

III.1.3. Analyse par Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage permet d'analyser qualitativement l'échantillon de manière globale. On remarque que les nanoparticules de ZnO se composent de microstructures classiques en forme de bâtonnets avec une surface lisse [181], des longueurs variées et une section hexagonale d'environ 400 nm de diamètre (Fig. 24a). Par contre, les nanoparticules de CeO₂ se composent de petites plaquettes fortement agrégées de forme indéfinie (Fig. 24b). Quelques macrofractures avec des petits creux comme des pores sont également observées. Cependant, l'ajout de ZnO à CeO₂ semble affecter la morphologie et la taille de nanoparticules obtenues (Fig. 24c et 24d). Qui montrent clairement une diminution de la taille des hexagones allongés de CeZn_{0,1} avec une légère augmentation de la porosité.

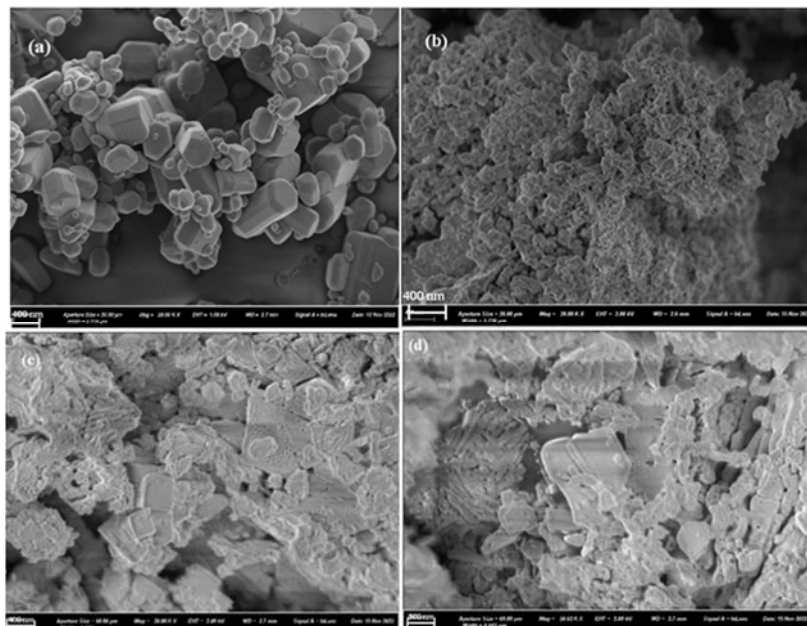


Figure 24 : Microscopie électronique à balayage (MEB) de (a) ZnO, (b) CeO₂, (c) et (d) CeZn_{0,1} à deux grossissements.

III.1.4. Spectroscopie des photoélectrons aux rayons-X (XPS)

Dans l'optique d'analyser plus en profondeur la composition chimique des matériaux et l'état d'hybridation ainsi que le pourcentage atomique des éléments en surface, l'analyse par spectroscopie des photoélectrons a été effectuée. L'analyse XPS du composé CeZn_{0,1} calciné à 700 °C (Fig. 25a) montre la présence de trois pics principaux notamment Zn-2p (1025,45 eV), O-1s (532,98 eV) et Ce (3d) (886,47 eV) avec un pic de carbone standard C-1s (288,26 eV), fournissant l'état de valence élémentaire et la composition de surface des hétérojonctions ZnO/CeO₂.

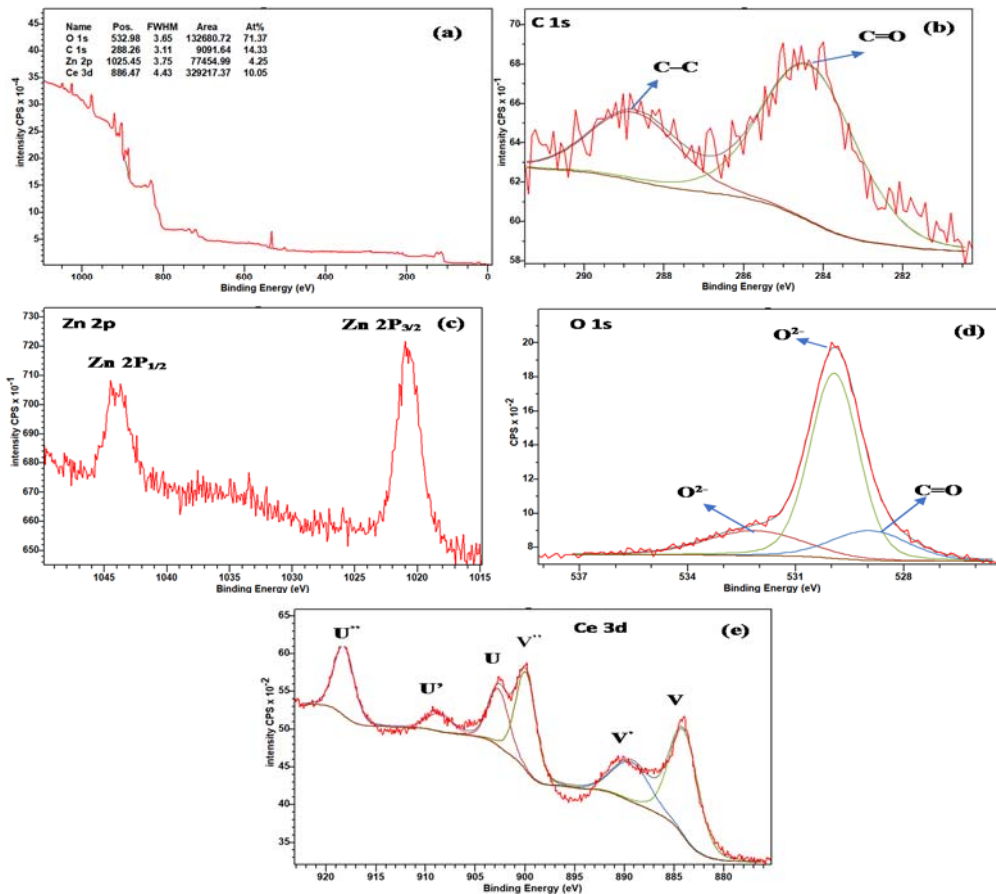


Figure 25 : Spectre XPS du composé CeZn_{0,1} (a), C 1s (b), Zn 2p (c), O 1s (d) et Ce 3d (e)

La figure 25b montre la déconvolution du pic C-1s qui peut être divisé en deux pics à 284,4 et 288,7 eV, correspondant respectivement aux énergies de liaison du carbone adventif (C-C) et de la liaison C=O. La figure 25c montre la déconvolution du pic Zn-2p du ZnO hexagonal qui présente deux pics appropriés situés à environ 1044 et 1021 eV, attribués aux

orbitales Zn(2p_{1/2}) et Zn(2p_{3/2}) respectivement. Ce résultat indique que la valence chimique de Zn à la surface de CeZn_{0,1} est de 2. La différence d'énergie de liaison entre les orbitales Zn-2p_{1/2} et Zn-2p_{3/2} est de 23 eV, ce qui affirme la présence d'ions Zn²⁺ dans la solution solide en accord avec les résultats de la DRX. La figure 25d montre que la déconvolution du pic O-1s montre une bande d'énergie de liaison à 529,93 eV, qui peut être attribuée aux ions O²⁻ dans la structure cubique associée à l'oxygène du réseau, tandis que la bande située à 532,14 eV peut être associée aux ions O²⁻ trouvés dans les régions déficientes en oxygène avec une coordination inhabituellement faible [221, 223]. Le pic autour de 528 eV correspond à l'énergie de la double liaison C=O qui pourrait être due à la provenance des carbonates de l'eau. La figure 25e montre la déconvolution de la région Ce-3d, qui peut être divisée en six pics typiques et désignés par V (884,01 eV), V' (889,3 eV), V'' (899,9 eV), U (902,66 eV), U' (908,60 eV) et U'' (918,20 eV) qui ont été attribués à l'état Ce⁴⁺. Ici V et U correspondent respectivement aux spins des orbitales 3d_{5/2} et 3d_{3/2}. Les résultats XPS confirment la présence de la liaison O-Ce et O-Zn dans le matériau CeZn_{0,1} et par conséquent on peut généraliser pour tous les autres matériaux de la solution solide CeZn_x.

III.1.5. Spectroscopie de la réflectance diffuse UV-Vis

Les propriétés optiques des matériaux préparés ont été déterminées par spectroscopie de réflectance diffuse UV-vis (Fig. 26a). En fonction de la teneur en Zn dans la solution solide de CeZn_x, un décalage vers le visible des spectres UV-vis a été observé. L'énergie de la bande interdite (E_g) des photocatalyseurs synthétisés a été calculée à l'aide de la méthode de Tauc basée sur l'hypothèse que la dépendance énergétique du coefficient d'absorption α exprimée par l'équation suivante.

$$\alpha = \frac{A(h\nu - E_g)^\gamma}{h\nu} \quad (\text{Eq.54})$$

Avec α est le coefficient d'absorption optique. $h\nu$ est calculé en utilisant la longueur d'onde, l'exposant γ peut prendre les valeurs 1/2, 2, 3/2 et 3 pour les transitions directement autorisées, indirectement autorisées, directement interdites et indirectement interdites, respectivement. Le tracé Tauc : $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ ($\gamma = 2$) pour permet de déterminer la nature de la transition d'absorption optique. L'extrapolation des courbes obtenues sur l'axe des abscisses permet de déterminer l'énergie de la bande gap d'un matériau semi-conducteur donné. La figure 26b présente les courbes de Tauc des différents photocatalyseurs.

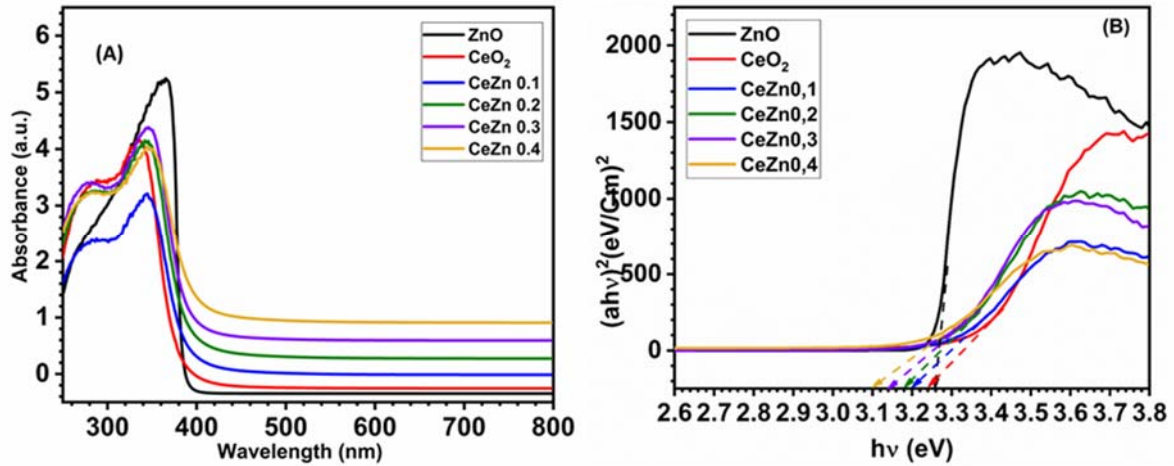


Figure 26 : Spectres de la réflectance diffuse UV-Vis des différents photocatalyseurs.

Les résultats indiquent que les énergies de la bande interdite de ZnO et CeO₂ sont respectivement de 3,26 eV et 3,24 eV, tandis que la bande interdite des matériaux CeZn_x est d'environ 3,2 eV. Le léger rétrécissement de la bande interdite est étroitement lié à la concentration des lacunes d'oxygène lorsque Zn est inséré dans la solution solide Ce_{1-x}Zn_xO_{2-x} [17]. C'est pourquoi ces matériaux peuvent être légèrement photoactivés sous lumière solaire, ce qui est très bénéfique pour améliorer les propriétés de minéralisation photocatalytique.

III.2. Caractérisation des matériaux Ternaires (CeO₂/La₂O₃/ZnO)

Cette partie est dédiée à l'étude des matériaux du ternaire CeO₂/La₂O₃/ZnO avec un rapport constant CeO₂/La₂O₃ en faisant varier la teneur en ZnO (Ce/Zn allant de 0,1 à 0,4). Les échantillons sont nommés CeLaZn_x. L'avantage d'utiliser La₂O₃ comme dopant réside dans son efficacité à améliorer l'activité photocatalytique de la solution solide Ce_{1-x}Zn_xO_{2-x} par le piégeage des électrons excités à la surface du photocatalyseur, ce qui contribue à limiter la recombinaison des charges dans le photocatalyseur.

III.2.1. Analyse par diffraction des rayons X

Les diagrammes de diffraction des rayons X des matériaux ternaires synthétisés sont présentés dans la figure 27. Tous les pics de diffraction du ZnO peuvent être attribués à la structure hexagonale Würtzite, ce qui est en parfait accord avec les données de diffraction standard (JCPDS no. 36-1451). Les pics de diffraction de CeO₂ sont bien définis et correspondent à une structure cubique de type fluorine (JCPDS 34-0394).

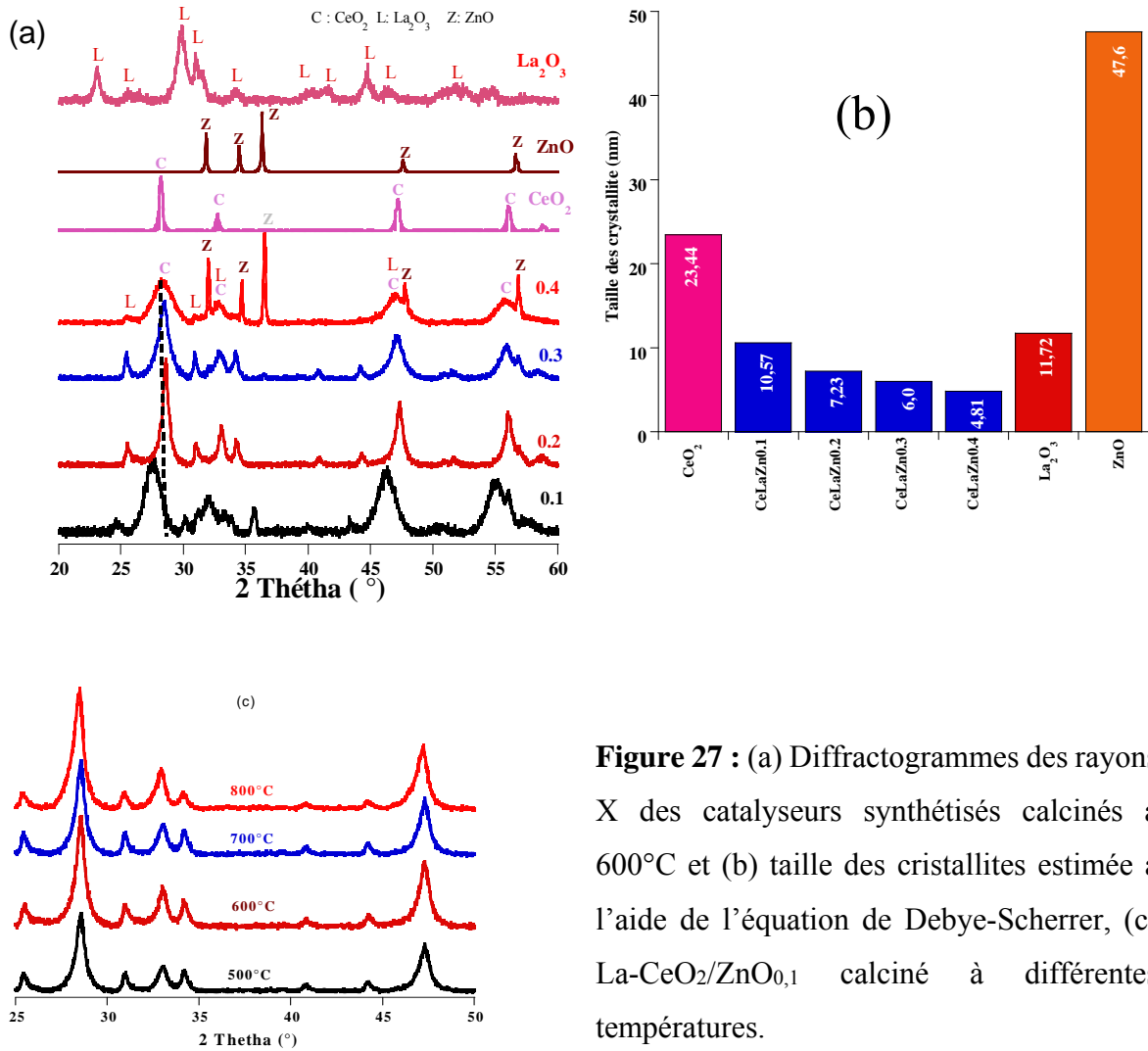


Figure 27 : (a) Diffractogrammes des rayons X des catalyseurs synthétisés calcinés à 600°C et (b) taille des cristallites estimée à l'aide de l'équation de Debye-Scherrer, (c) La-CeO₂/ZnO_{0,1} calciné à différentes températures.

Les diagrammes de diffraction du La₂O₃ et des catalyseurs CeLaZn_x avec différents rapports Ce/Zn sont présentés dans la figure 29 a (0,1, 0,2, 0,3 et 0,4 sont les abréviations utilisées pour CeLaZn_{0,1}, CeLaZn_{0,2}, CeLaZn_{0,3} et CeLaZn_{0,4}, respectivement). Il est bien connu que le dopage de ZnO/CeO₂ avec du lanthane déplace les pics de DRX de la phase fluorine de CeO₂ [183] et réduit leur intensité, en raison de leur différence entre le rayon ionique de Ce⁴⁺ (rayon ionique = 0,094 nm) et de La³⁺ (rayon ionique = 0,106 nm) [183]. Sur les diagramme de DRX des composés ternaires CeO₂/La₂O₃/ZnO, aucun pic correspondant à la structure hexagonale de ZnO n'était présent, ce qui suggère qu'une solution solide de a été produite [184]. Nous rappelons que l'analyse de diffraction des rayons X des composés ZnO/CeO₂ a montré la formation d'une solution solide Ce_{1-x}Zn_xO_{2-x} avec la structure cubique de type fluorine de CeO₂, tandis que la structure cristalline de ZnO était absente même à 30 % de ZnO dans le composé. D'autre part, les diagrammes DRX de composites CeO₂/ZnO dopés au

lanthane et contenant 40 % de ZnO montrent la présence de deux phases distinctes de fluorite et de Würtzite relatives respectivement à CeO₂ et ZnO (Fig. 27 a). Ce résultat indique que le matériau CeLaZn_{0,4} est un composite solide comprenant en plus des cristaux de CeO₂ et de ZnO, et du lanthane finement dispersé ou incorporé [185]. En ce qui concerne les autres composés CeLaZn_{0,1}, CeLaZn_{0,2} et CeLaZn_{0,3}, aucune structure cristalline de ZnO n'a pu être observée, ce qui suggère qu'il y a une bonne réactivité entre les trois oxydes. Cette partie de la chimie du solide sera développée en perspective pour mieux identifier les phases obtenues. Seul le diagramme de DRX relatif au CeLaZn_{0,3} a montré des pics de diffraction de faible intensité non attribués à 25,3 °, 30,9 ° et 34,2 ° qui pourrait être dû à un réarrangement structural dans le composé. Par ailleurs, l'augmentation de la température de calcination a amélioré la cristallinité comme dans le cas de la solution solide Ce_{1-x}Zn_xO_{2-x}. Un léger déplacement des pics de DRX a été observé vers les grands angles, tandis que la structure fluorine a été préservée (Fig. 27 a). La taille des cristallites de la solution solide La-CeO₂/ZnO est plus faible que celle de CeO₂ et de ZnO (Fig. 27 b), ce qui indique que l'incorporation du lanthane améliore la désagrégation et/ou la dispersion des particules ZnO et de CeO₂ [185]. De plus, une légère augmentation de la taille des cristallites a été observée en fonction de la température de calcination entre 500 et 800 °C (Fig. 27 c), ce qui montre la stabilité des cristallites de la solution solide La-CeO₂/ZnO_{0,1} dans cette plage de température.

III.2.2. Analyse texturale des matériaux

La surface spécifique des principaux catalyseurs, déterminée par des isothermes d'adsorption-désorption de N₂ a montré des isothermes de type IV caractéristiques des structures mésoporeuses (Fig. 28). Les valeurs de la surface spécifique de la solution solide CeO₂/La₂O₃/ZnO_{0,1} a relativement augmentée par rapport à celles des matériaux de la solution solide CeZn_{0,1} (Tableau X). Ce résultat est corrélé avec la diminution de la taille des particules observée par l'analyse DRX.

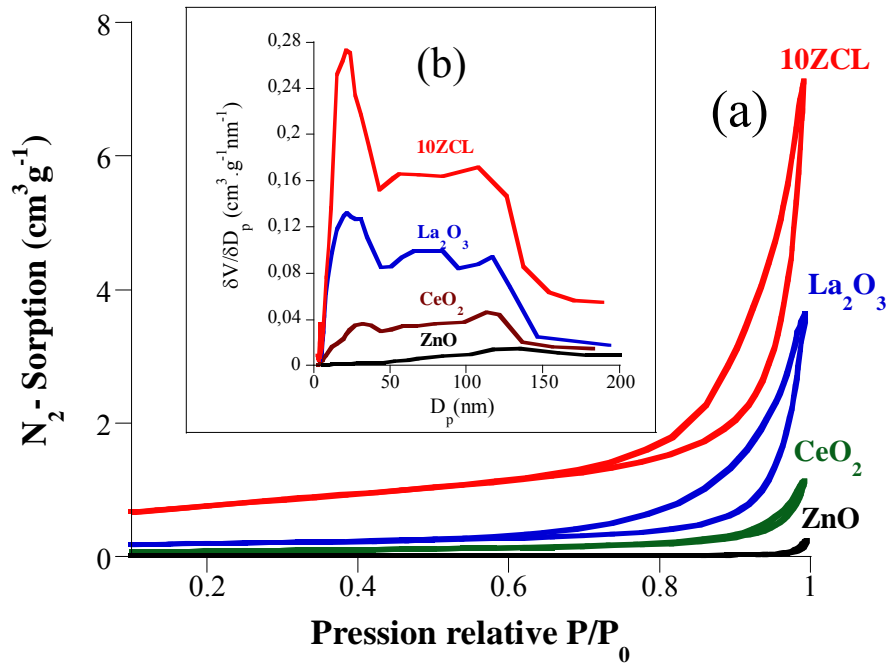


Figure 28 : (a) Courbes d'adsorption/désorption de N₂ et (b) distribution de la taille des pores des poudres de ZnO, CeO₂, La₂O₃, CeZn_{0,1} et CeLaZn (ZCL)

Tableau X : Surface spécifique (S_{BET}), volume des pores (V_p) et diamètre moyen des pores (D_p) de ZnO, CeO₂, La₂O₃, CeZn_{0,1} et CeLaZn_{0,1}

	ZnO	CeO ₂	La ₂ O ₃	CeZn _{0,1}	CeLaZn _{0,1}
S _{BET} (m ² g ⁻¹)	0,65	6,44	15,10	8,05	60,09
V _p (cm ³ g ⁻¹)	0,006	0,039	0,126	0,065	0,244
D _p (nm)	70,25	29,62	44,06	40,89	21,73

III.2.3. Analyse par Microscopie électronique à balayage

Les photos en microscopie électroniques à balayage (MEB) des principaux catalyseurs préparés sont présentées à la figure 29. ZnO se compose de microstructures classiques en forme de bâtonnets avec une surface lisse de longueurs variées et une section hexagonale d'environ 400 nm de diamètre (Fig. 29a). CeO₂ pur se compose de petites plaquettes fortement agrégées de formes indéfinies (Fig. 29b). Quelques macrofractures avec de petits creux comme des pores sont également observées.

Les photos MEB de CeLaZn_{0,1} montrent que les trois matériaux de base réunis sont enchevâchés (Fig. 29c-e). Les petites plaquettes de CeO₂ et les particules de La₂O₃ sont en contact avec la surface de ZnO hexagonal. La morphologie de ce matériau ternaire est

intéressante dans la mesure où l'on observe une grande surface de contact entre les oxydes grâce à la structure allongée de ZnO. Une telle interface améliore le transfert et la séparation des charges photogénérées entre les différents constituants. Cette morphologie confirme l'augmentation de la surface spécifique du matériau, qui renforce ses propriétés photocatalytiques en accord avec les résultats des mesures de la surface spécifique.

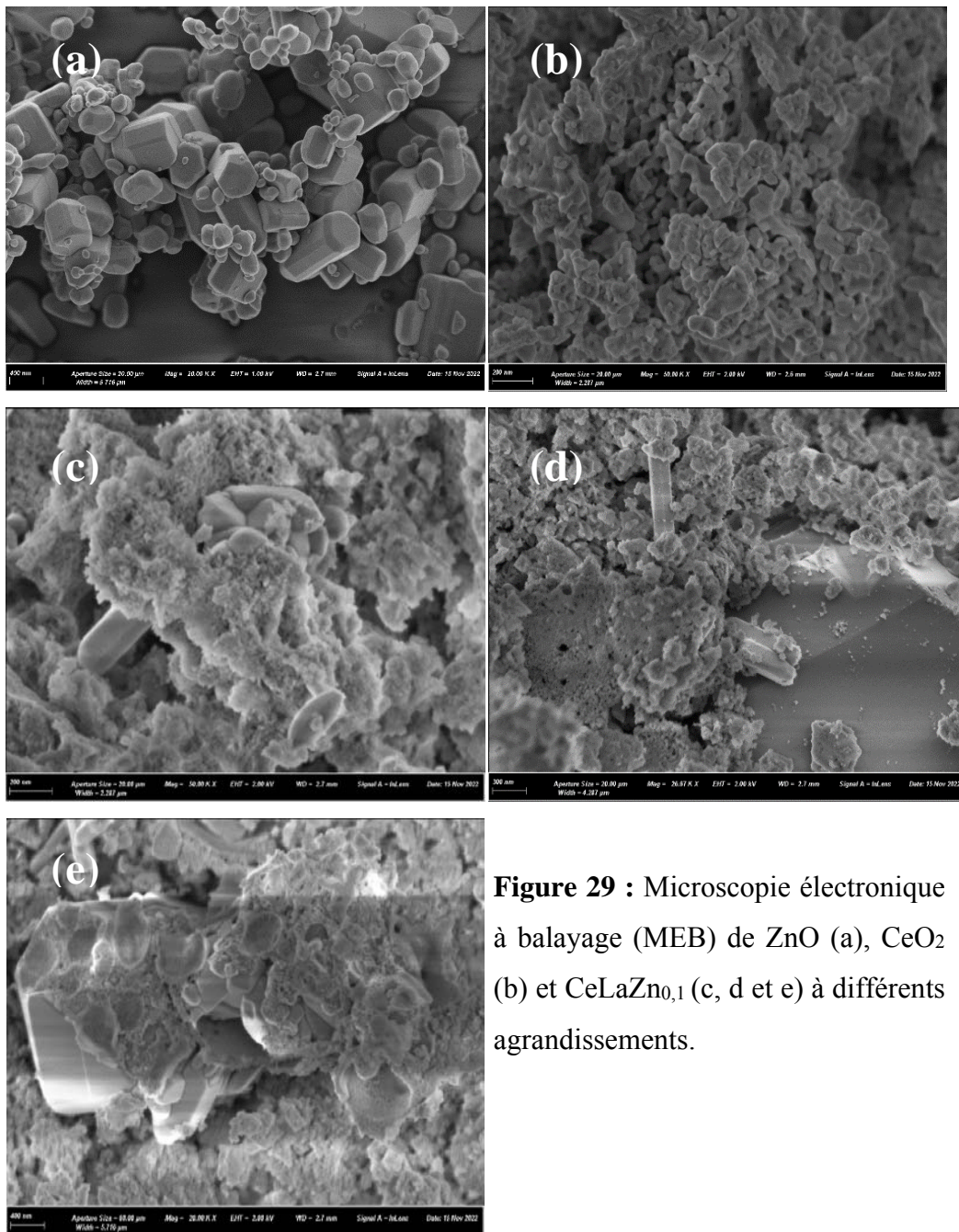


Figure 29 : Microscopie électronique à balayage (MEB) de ZnO (a), CeO₂ (b) et CeLaZn_{0,1} (c, d et e) à différents agrandissements.

III.2.4. Spectroscopie par réflectance diffuse UV-Visible

La spectroscopie de réflectance diffuse UV-vis a été réalisée pour évaluer les propriétés optiques des échantillons synthétisés (Fig. 30).

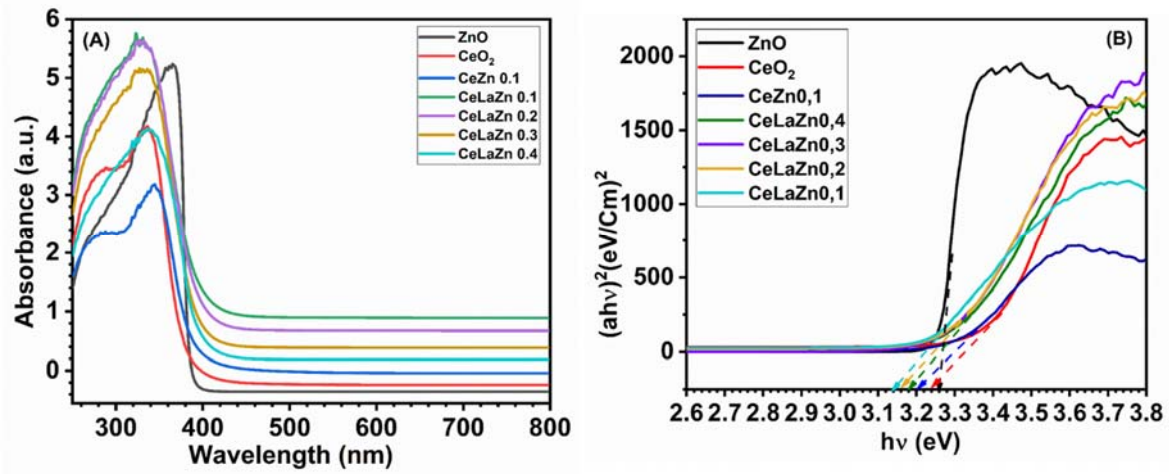


Figure 30 : Spectres par réflectance diffuse UV-vis (A), diagrammes de Tauc (B) des composés ZnO, CeO₂ et CeO₂/La₂O₃/ZnO (x= 0,1 à 0,4).

Tableau XI : Bandes interdites des différents photocatalyseurs.

	ZnO	CeO ₂	CeZn _{0,1}	CeLaZn _{0,1}	CeLaZn _{0,2}	CeLaZn _{0,3}	CeLaZn _{0,4}
E _g (eV)	3,26	3,24	3,2	3,14	3,16	3,17	3,18

Les photocatalyseurs CeO₂/La₂O₃/ZnO présentent des intensités d'absorption vers la région de la lumière visible que CeO₂ et ZnO purs. Selon Cerrato *et al.*, [186], ce résultat pourrait être attribué à des états de bandes inertes supplémentaires initiés par la formation de l'hétérojonction aux interfaces ZnO, CeO₂ et lanthane. Une très légère diminution de la bande interdite est observée dans les composés synthétisés puisqu'on passe de 3,26 eV pour le ZnO pur à 3,14 eV pour le composé ternaire CeLaZn_{0,1}. Ce résultat indique que les photocatalyseurs seront actifs sous irradiation visible ($\lambda > 500$ nm), il sera donc possible de réaliser la photocatalyse sous irradiation solaire, ce qui est très intéressant d'un point de vue environnemental et industriel.

III.2.5. Spectroscopie des photoélectrons aux rayons-X (XPS)

Le composé CeLaZn_{0,1} a été analysés par XPS (Fig. 31). Le spectre présente des pics d'énergie de liaison caractéristiques de l'orbitale C-1s du carbone standard à 285,81 eV, et des orbitales Zn-2p, O-1s, Ce-3d, La-3d à 1021,99, 529,53, 882,00, 834,67 eV, respectivement, confirmant la présence des éléments Zn, O, Ce et La dans le composite.

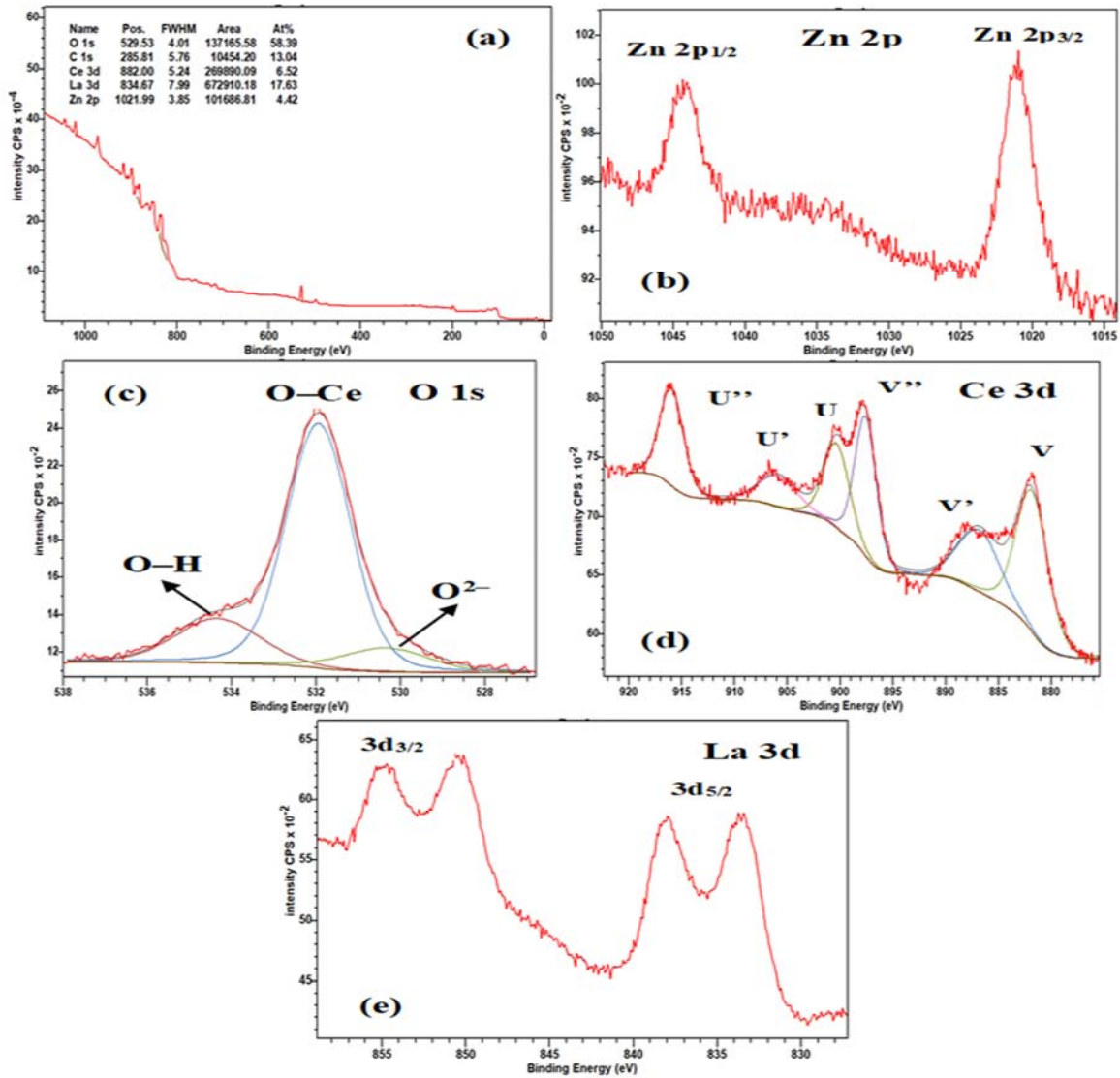


Figure 31 : Spectres XPS du composé CeLaZn_{0,1} calciné à 600 °C.

La figure 31b présente la déconvolution de la région Zn-2p. Les deux pics principaux observés à 1044,6 et 1020,8 eV sont attribués aux orbitales Zn-2p_{1/2} et Zn-2p_{3/2} respectivement, indiquant que la valence de Zn est bien de 2 [187]. La déconvolution du pic O 1s peut être divisée en trois pics à 529,5 eV attribué à l'oxygène provenant des ions O²⁻ dans le réseau [188], à 532,1 et 534,1 eV qui correspondent aux énergies des liaisons O-Ce et O-H, respectivement (Fig. 31c). Le spectre à haute résolution de l'orbitale Ce-3d (Fig. 31d) montre six pics typiques désignés par V (884,0 eV), V' (889,3 eV), V'' (899,9 eV), U (902,7 eV), U' (908,6 eV) et U'' (918,2 eV) qui sont attribués à l'état Ce⁴⁺. V et U correspondent aux spins des orbitales 3d_{5/2} et 3d_{3/2}, respectivement [189]. Le spectre haute résolution de La 3d (Fig. 31e) montre une contribution du doublet d'orbitales 3d_{5/2}-3d_{3/2} à 833,6 eV et 850,2 eV, avec une séparation d'énergie de spin de 16,6 eV et un multiplet de fractionnement de 3,7 eV, indiquant que La est

dans un état d'oxydation +3 (La^{3+}). Tous les spectres à haute résolution confirment la présence d'une solution solide $\text{CeO}_2/\text{La}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ à faible taux en Zn, intimement lié, adapté à l'établissement d'hétérojonctions permettant une bonne séparation et migration des paires e^-/h^+ photogénérées.

III.2.6. Détermination du pH du point de charge nulle (pH_{pcn})

La figure 32 présente les résultats obtenus pour les nanoparticules de ZnO, CeO_2 , $\text{CeZn}_{0,1}$ et $\text{CeLaZn}_{0,1}$ permettant la détermination du pH_{pcn} :

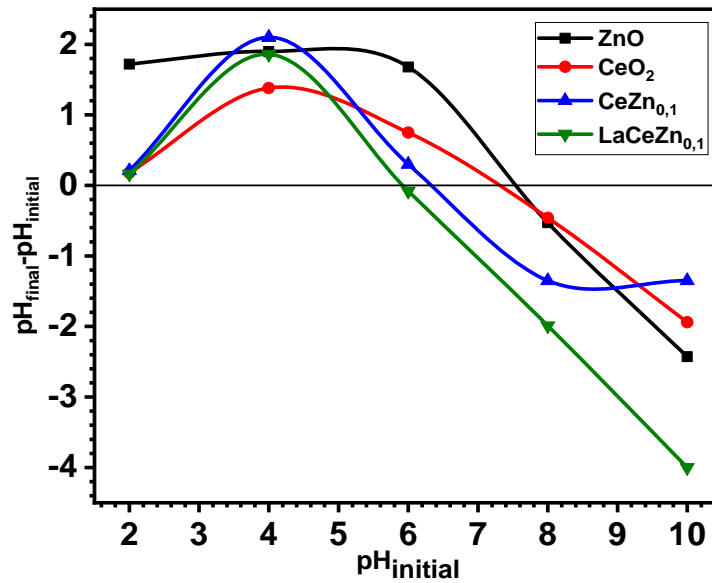
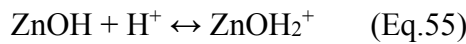
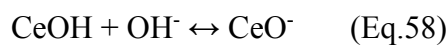
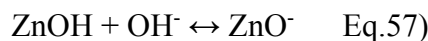


Figure 32 : pH du point de charge nulle de ZnO, CeO_2 , $\text{CeZn}_{0,1}$ et $\text{CeLaZn}_{0,1}$

Le pH_{pcn} est une propriété liée à l'état d'ionisation du matériau en fonction du pH de la solution. Lorsque le pH de la solution à la même valeur que le pH_{pcn} , le matériau est neutre car les charges de surface sont équilibrées. Si le pH est inférieur au pH_{pcn} , la surface du matériau à une charge globale positive, comme le montrent les réactions ci-dessous :



Cependant, à un pH supérieur à pH_{pcn} le matériau possède une charge globale de surface négative :



Les données recueillies pour la détermination du pH_{pcn} des échantillons synthétisés sont présentées dans le Tableau XII. Les nanoparticules de ZnO présentent une valeur du pH_{pcn} de 7,4 pour cette étude, ce qui est en accord avec les valeurs du pH_{pcn} généralement rencontrées

dans la littérature qui sont voisines de 7,5. En outre, l'association des particules de ZnO avec les particules de CeO₂ induit une légère diminution du pH_{pcn} par rapport aux deux autres matériaux (pH_{pcn}= 6,3). Ceci montre effectivement que la méthode de synthèse utilisée donne naissance à un matériau de type solution solide (Ce_{1-x}Zn_xO_{2-x}) possédant à la fois les propriétés des deux matériaux qui lui ont donné naissance. La même tendance est observée pour le matériau CeLaZn_{0,1}. En effet, l'ajout des ions La³⁺ entraîne une diminution du pH_{pcn} de 6,3 à 5,91. Ceci est probablement dû au fait que l'ion La³⁺ de configuration électronique [Xe]5d⁰6s⁰ à un caractère acide car il possède une case quantique vide. La présence d'ions lanthane au sein du matériau entraîne donc une baisse du pH_{pcn}.

Tableau XIII : Valeurs du pH_{pcn} de quelques matériaux synthétiques

pH du point de charge nulle (pH _{pcn})	
ZnO	7,4
CeO ₂	7,3
CeZn _{0,1}	6,3
CeLaZn _{0,1}	5,91

Conclusion

Dans cette partie, nous avons caractérisé les différents matériaux préparés. L'analyse par DRX a montré que l'association ZnO/CeO₂ augmente la taille des cristallites formées et CeO₂ cristallise sous la forme d'une structure de type fluorine à laquelle se superpose une structure Würtzite pour l'oxyde de zinc. Par conséquent, les nanoparticules de ZnO et de CeO₂ forment une solution solide. Ces résultats ont été confirmés par la spectroscopie des photoélectrons aux rayons-X (XPS). En effet, la taille moyenne des cristallites augmente pour les composés ayant différentes teneurs en ZnO et calcinés à différentes températures. Les nanoparticules de CeO₂ non associées ou associées à ZnO et La₂O₃ avec différentes teneurs en ZnO possèdent une structure mésoporeuse et le diamètre de pores varie de 29,62 à 40,89 nm et de 29,62 à 21,73 nm avec une surface spécifique qui augmente avec la teneur en ZnO. La spectroscopie UV-Visible en réflexion diffuse a confirmé l'effet significatif de La₂O₃ sur les propriétés optiques des nanoparticules mésoporeuses de CeLaZn_{0,1}. La réduction de la teneur en ZnO a provoqué un léger décalage du spectre d'absorption vers le domaine visible, en raison de la création de lacunes en oxygène. L'énergie de la bande interdite optique de CeO₂ mésoporeux et des composés associés à ZnO et La₂O₃ est passé de 3,26 eV à 3,2 eV pour CeZn_{0,1} et à 3,14 eV pour LaCeZn_{0,1}.

CHAPITRE IV

**MINERALISATION PHOTOCATALYTIQUE DU
DICLOFENAC DE SODIUM PAR LES COMPOSES
BINAIRES ET TERNAIRES SOUS IRRADIATION SOLAIRE**

IV.1. Activité photocatalytique des composés binaires ZnO/CeO₂ sous irradiation solaire

Les performances photocatalytiques des différents catalyseurs ont été évaluées par dégradation et minéralisation du diclofénac de sodium en solution aqueuse sous rayonnement solaire (λ_{\max} = 300-800 nm) en ajoutant 100 mg de catalyseur (dose = 0,5 g/L) dans 200 mL d'une solution de diclofénac de sodium (DCF) (C_0 = 10 mg/L). Les concentrations résiduelles en DCF ont été déterminées par spectroscopie UV-visible à λ_{\max} = 276 nm. Les échantillons sont prélevés à des intervalles de temps prédéterminés et sont filtrés. Les figures 33 a et b présentent les cinétiques de dégradation (C/C_0) et de minéralisation photocatalytiques (COT/COT_0) en fonction du temps d'irradiation. Les oxydes de cérium commerciaux (CeO₂ HSA5 et CeO₂ HSA1021) ainsi que CeO₂ synthétisé ont été utilisés comme catalyseurs de référence par rapport aux composés ZnO/CeO₂. L'équilibre d'adsorption a été réalisé pour chaque matériau dans l'obscurité pendant 30 min, ensuite la solution a été irradiée durant 120 min. Des tests de référence ont également été réalisés sans photocatalyseur pendant 120 min. afin d'évaluer la réaction de photolyse du DCF.

IV.1.1. Influence de la teneur de ZnO dans nos matériaux

L'efficacité photocatalytique des matériaux en solution solide Ce_{1-x}Zn_xO_{2-x} (nommés CeZn_x) par rapport aux oxydes CeO₂ commercialisés, à CeO₂ et à ZnO a été évaluée par dégradation et minéralisation du diclofénac en solution aqueuse sous irradiation solaire (λ_{\max} = 300-800 nm). Les résultats obtenus montrent qu'en absence de catalyseur, la concentration en diclofénac reste stable sous irradiation solaire, ce qui signifie que sa photolyse est insignifiante (Fig. 33a). De même les tests réalisés dans l'obscurité n'ont pas montré de réduction significative de la concentration initiale en diclofénac pour l'ensemble des composés synthétisés ou commerciaux mis à part CeO₂-HSA5. En effet, pour cet oxyde de cérium commercial, on observe une très forte adsorption du diclofénac à sa surface (presque 90 % après 30 min de contact). Cela est probablement dû à sa grande surface spécifique ($S_{\text{BET}} = 247 \text{ m}^2/\text{g}$) comparée aux autres catalyseurs. Concernant les performances photocatalytiques, on observe que les matériaux binaires CeZn_x sont moins performants que les oxydes ZnO et CeO₂ pris séparément, ainsi que CeO₂ HSA1021 commercial. Par contre, les composés binaires sont beaucoup plus performants pour minéraliser le diclofénac que les oxydes purs (Fig. 33b). La minéralisation optimale a été observée avec le catalyseur CeZn_{0,1}, qui a montré une minéralisation du diclofénac d'environ 67,5 % après seulement 2 heures d'irradiation.

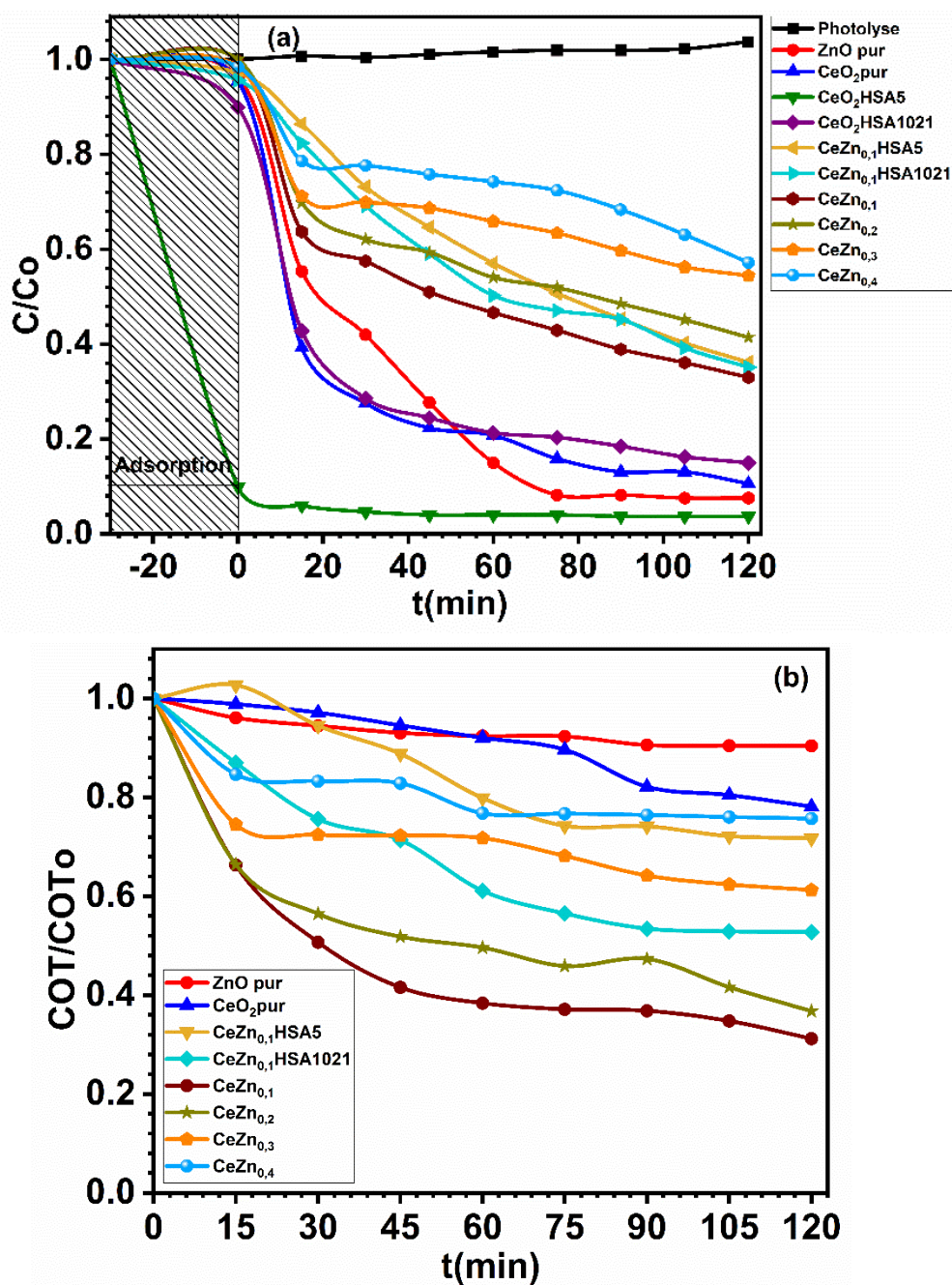


Figure 33 : Cinétique de dégradation (a) et de minéralisation (b) du diclofénac (10 mg/L) en présence des oxydes synthétiques CeO₂, ZnO, CeO₂ commercialisé, et CeZn_x à différentes teneurs en ZnO (dose= 0,5 g/L).

Ce résultat suggère que l'insertion de ZnO dans la structure de CeO₂ conduit à des défauts structuraux favorable à la photominéralisation. Cependant, le taux de ZnO doit être contrôlé car la minéralisation diminue lorsque la quantité de ZnO inséré augmente. L'optimum est obtenu avec 10 % de ZnO et avec le catalyseur CeZn_{0,1}. Ces résultats montrent que ZnO peut améliorer efficacement l'activité photocatalytique de CeO₂ même à des températures élevées. On constate

qu'un traitement thermique du composé $\text{CeZn}_{0,1}$ a un effet limité sur son activité photocatalytique (Fig. 34). En effet, mis à part pour le catalyseur calciné à 600 °C les activités photocatalytiques pour les autres températures sont assez proches (Figure 34 a).

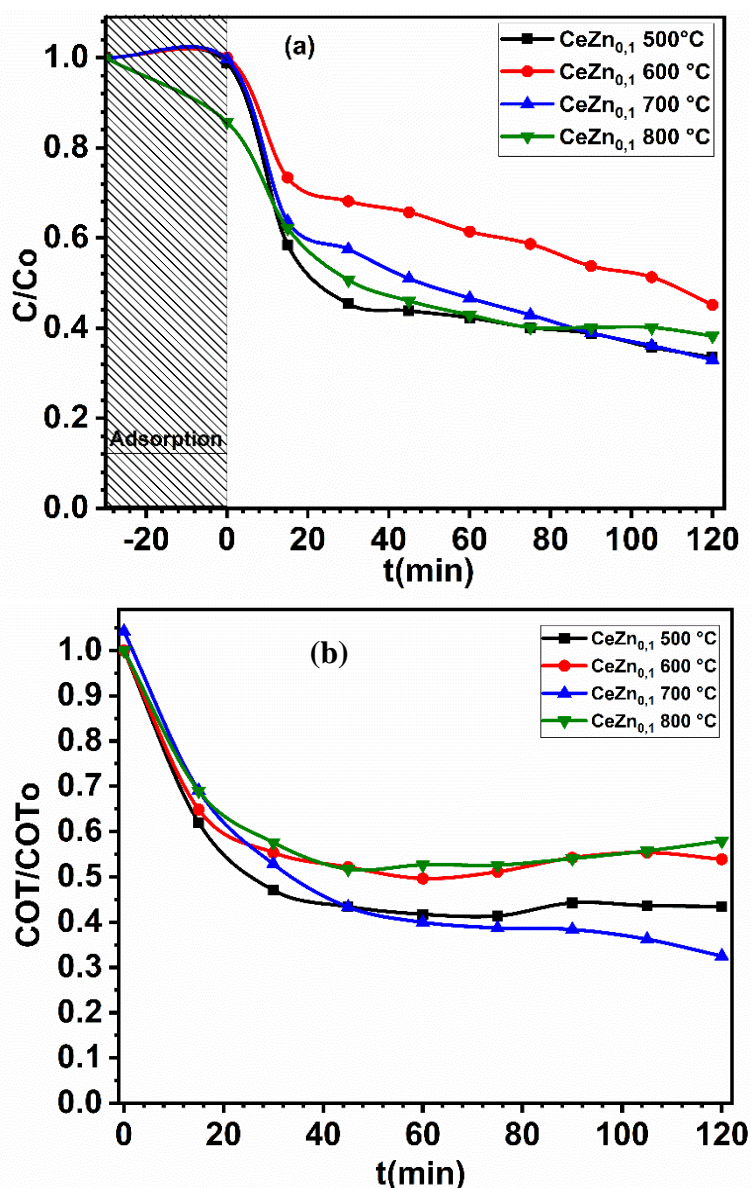


Figure 34 : Cinétique de dégradation (a) et de minéralisation (b) du diclofénac (10 mg/L) en présence du $\text{CeZn}_{0,1}$ calciné à différentes températures (dose = 0,5 g/L).

IV.1.2. Etude de l'influence de quelques paramètres sur la photocatalyse du diclofénac de sodium avec les composites binaires

Afin d'optimiser la dégradation photocatalytique du micropolluant étudié en présence d'une suspension du composite le plus performant, $\text{CeZn}_{0,1}$, nous avons examiné l'influence de certains paramètres sur la photodégradation du diclofénac. Ces paramètres sont : la

concentration en photocatalyseur, la concentration initiale en micropolluant et le pH de la solution.

IV.1.2.1. Influence de la concentration en catalyseur ($\text{CeZn}_{0,1}$)

Afin d'éviter l'utilisation d'un excès de photocatalyseur $\text{CeZn}_{0,1}$, il est essentiel de connaître la dose optimale. A cet effet, l'influence de la concentration en photocatalyseur a été étudiée dans l'intervalle 0,25-1,5 g/L, pour une concentration initiale en polluant de 10 mg/L à pH libre.

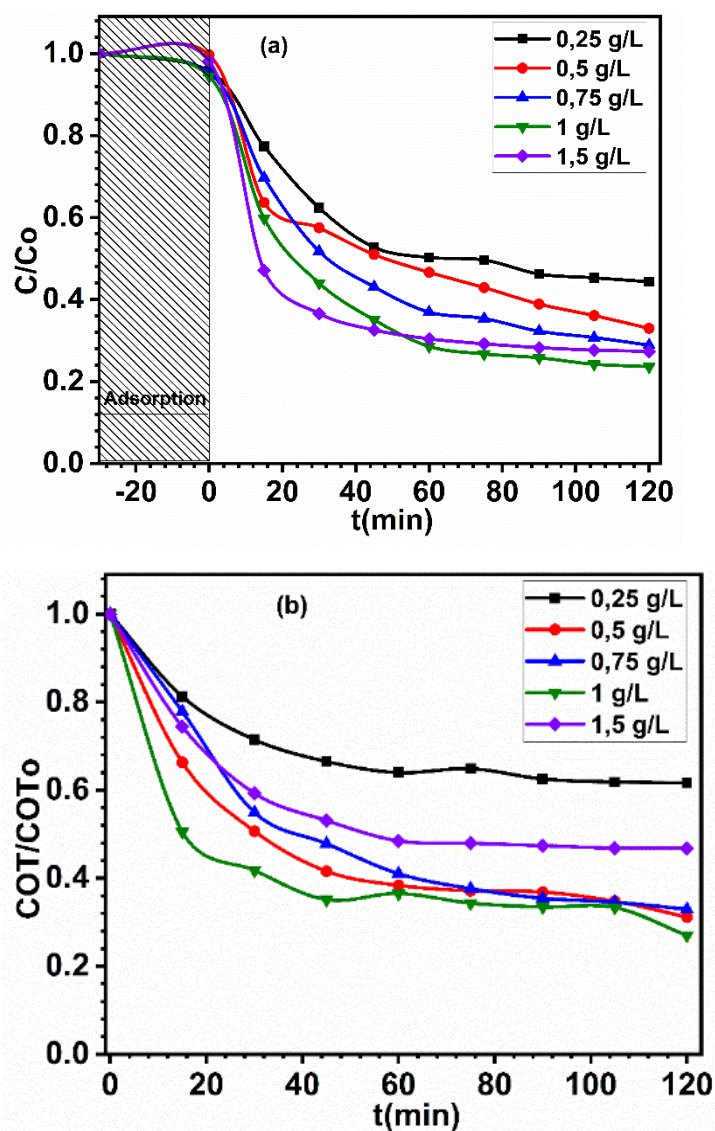


Figure 35 : Influence de la concentration du catalyseur $\text{CeZn}_{0,1}$ sur (A) la dégradation et (B) la minéralisation du diclofénac.

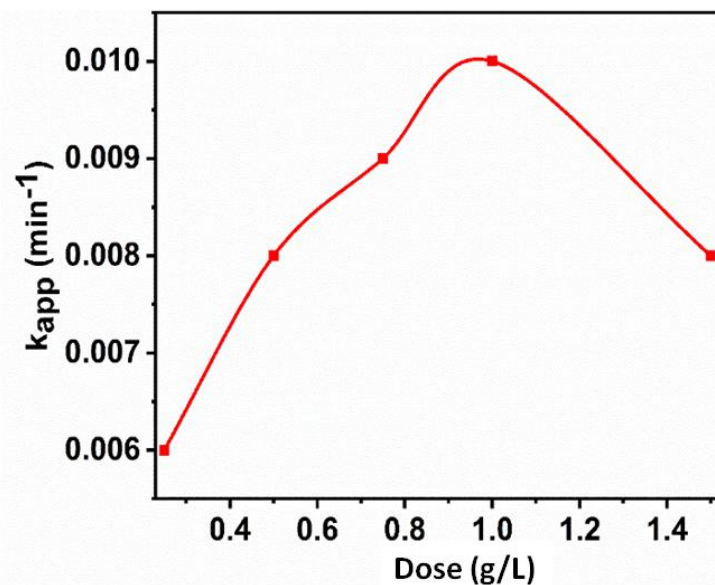


Figure 36: Constante de vitesse de dégradation du diclofénac en fonction de la concentration en catalyseur (dose).

Les résultats obtenus montrent que la constante de vitesse de dégradation augmente avec la concentration en $\text{CeZn}_{0,1}$ jusqu'à un optimum situé à 1 g/L, ensuite k va diminuer (Fig. 35). Le nombre de sites actifs est logiquement proportionnel à la surface du catalyseur et donc à sa concentration massique. Il est bien connu que la constante de vitesse est proportionnelle à la concentration en catalyseur jusqu'à atteindre un palier provoquant une augmentation du nombre de photons absorbés et par conséquent une production plus importante des radicaux HO^\bullet . Au-delà de ce palier, la constante de vitesse va stagner puis diminuer à cause du phénomène d'écran pour les fortes concentrations [190]. Dans notre cas, nous observons que lorsque la dose atteint 1 g/L l'efficacité de photodégradation et la minéralisation régresse sensiblement (Fig. 36). Il y a un effet d'écran aux radiations lumineuses incidentes et donc une grande partie du catalyseur n'est pas activée [191]. D'autre part, comme les différences entre les taux de photodégradation et de minéralisation, ne sont pas très significatives entre 0,5 et 1 g/L (Fig. 35a et b), nous avons choisi pour la suite de l'étude une concentration en $\text{CeZn}_{0,1}$ égale à 0,5 g/L.

IV.1.2.2. Influence de la concentration initiale en DCF

Dans cette partie, nous avons évalué l'influence de la concentration initiale en polluant organique dans l'eau à traiter, sur l'activité photocatalytique. En effet, il a été maintes fois démontré que la cinétique de dégradation d'un composé suit le modèle de Langmuir-Hinshelwood. Ce modèle permet d'évaluer la vitesse de dégradation d'un polluant organique à

différentes concentrations. Il a été développé à l'origine pour décrire des réactions hétérogènes en phase gazeuse [192]. Puis, il a été employé pour la première fois par Ollis [90] pour décrire des réactions liquide-solide. Il a démontré que les constantes de vitesse de la photocatalyse dépendaient de la concentration en polluant [193]. Nous avons donc déterminés les cinétiques de dégradation du diclofénac en fonction de sa concentration initiale pour des valeurs comprises entre 5 et 25 mg/L tout en maintenant les autres paramètres constants.

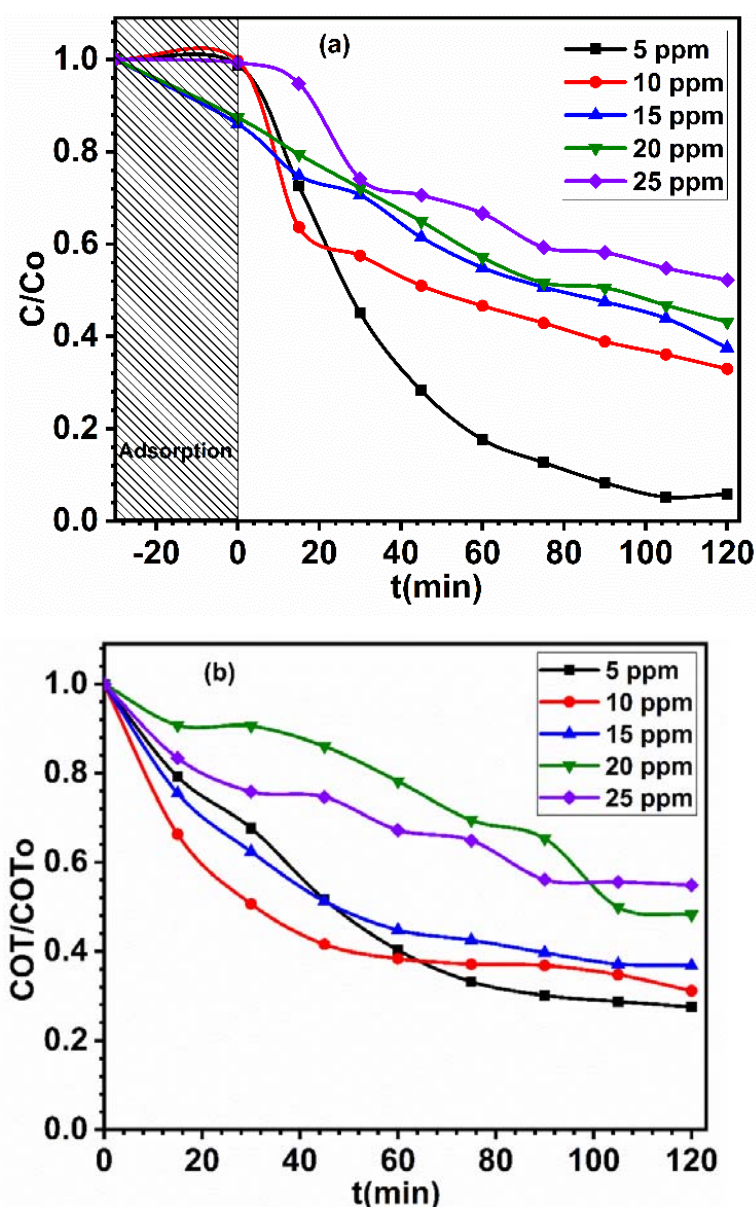


Figure 37 : Influence de la concentration en diclofénac avec CeZn_{0,1}, (A) dégradation et (B) minéralisation.

Les cinétiques de dégradation du diclofénac en présence de CeZn_{0,1} en suspension, montrent que la vitesse de photodégradation est inversement proportionnelle à la concentration en

diclofénac (Fig. 37a). Ce résultat est logique car la vitesse de dégradation photocatalytique est proportionnelle au taux de recouvrement de la surface du catalyseur par le polluant c'est à dire à la quantité de substrat adsorbé à la surface de catalyseur.

Nous observons le même résultat, pour les cinétiques de minéralisation à la différence que dans ce cas il y a compétition entre la dégradation du diclofénac et celle des sous-produits de dégradation (Fig. 37b). Dans les deux cas, il est possible que la photogénération de trous h^+ et /ou de radicaux HO^* à la surface du catalyseur soit réduite à cause du recouvrement des sites actifs par le polluant. À une forte concentration en polluant, une quantité importante d'UV peut être absorbée par les molécules du polluant plutôt que par les particules du photocatalyseur ce qui réduit l'efficacité de la réaction photocatalytique car les concentrations des espèces HO^* et $O_2^{\cdot-}$ diminuent en solution [193]. On peut donc conclure que plus la concentration initiale en polluant n'est grande, plus la surface du catalyseur disponible pour absorber les radiations photogénérées n'est faible.

IV.1.2.3. Influence du pH de la solution

Le pH du milieu réactionnel est l'un des paramètres physico-chimiques ayant le plus d'impact sur l'efficacité du procédé photocatalytique. Il influence la charge de surface du photocatalyseur, la taille des agrégats, l'énergie des bandes de conduction et de valence, les équilibres des réactions radicalaires, et éventuellement la nature des espèces à dégrader. L'effet du pH sur la dégradation photocatalytique du diclofénac a été étudié dans une gamme de pH comprise entre 2 et 8. Le pH a été ajusté avec une solution de NaOH (0,5 mol/L), ou une solution de H₂SO₄ (0,5 mol/L). Les expériences ont été menées avec des concentrations initiales de diclofénac de 10 mg/L, en présence de 0,5 g/L de CeZn_{0,1} (pH_{pcn}= 6,3), sous irradiation solaire. La figure 38 présente l'effet du pH sur les cinétiques de photodégradation et de photominéralisation du diclofénac.

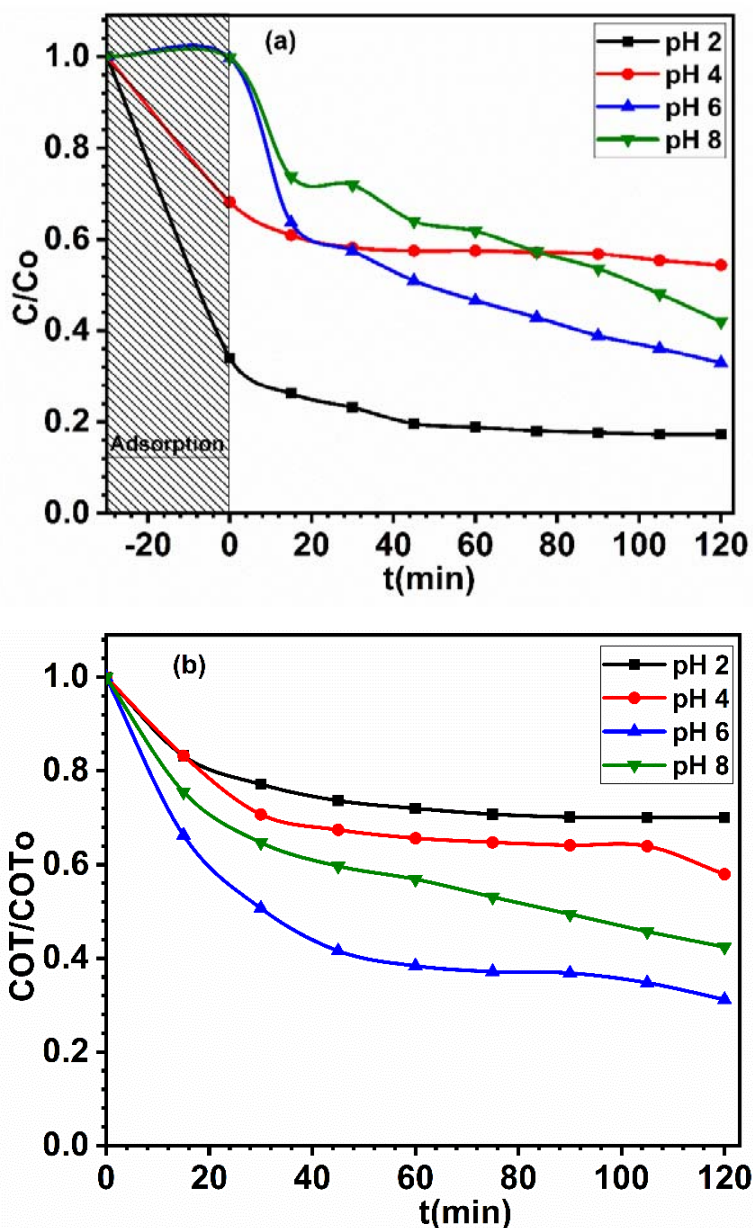


Figure 38 : Influence du pH sur les cinétiques de (A) dégradation et (B) minéralisation du diclofénac en présence de CeZn_{0,1}

Les résultats obtenus dans les conditions opératoires présentées ci-dessus montrent que la dégradation photocatalytique du diclofénac est bien dépendante du pH. A pH naturel (autour de 6), la dégradation et la minéralisation (Fig. 38) sont optimales car on est proche du pH du point de charge zéro du catalyseur (6,3). En effet à ce pH la surface du catalyseur est légèrement acide ce qui facilite le contact avec le diclofénac chargé négativement. Aux pH acides (pH 2 et 4), l'adsorption est beaucoup plus forte (à pH=2 plus de 80 % du diclofénac est adsorbé), il

n'est pas possible dans ce cas de faire la différence entre ce qui est adsorbé et ce qui est dégradé. À des valeurs de pH plus élevées (pH 8), la quantité maximale d'anion diclofénac sera repoussée électrostatiquement par la surface du catalyseur chargée négativement. Mise à part à pH 2, les résultats obtenus en suivant les cinétiques de minéralisation (Fig. 38 b) sont similaires aux cinétiques de photodégradation et confirme que le pH 6 est l'optimum. Par contre à pH acide, il semble y avoir une photodésorption du diclofénac après 30 min mais sans minéralisation.

IV.1.3. Détermination du mécanisme de photodégradation du diclofénac (scavengers tests)

Comme évoqué dans le chapitre 1, trois espèces réactives, les radicaux superoxydes ($O_2^{\cdot-}$), les radicaux hydroxyles (HO^{\cdot}) et les trous (h^+), participent à la photodégradation des polluants en présence de ZnO, de CeO₂ ou de leurs composites. Pour déterminer quelles sont les espèces réactives qui contribuent le plus à la dégradation photocatalytique du DCF par le composé CeZn_{0,1} sous irradiation solaire, nous avons utilisé trois types de d'inhibiteurs : la benzoquinone (BQ), l'isopropanol (IPA) et l'oxalate d'ammonium (OA) pour piéger respectivement $O_2^{\cdot-}$, HO^{\cdot} et h^+ . Cela devrait nous permettre de comprendre qu'elles sont les espèces photogénérées les plus actives afin de proposer un mécanisme de dégradation.

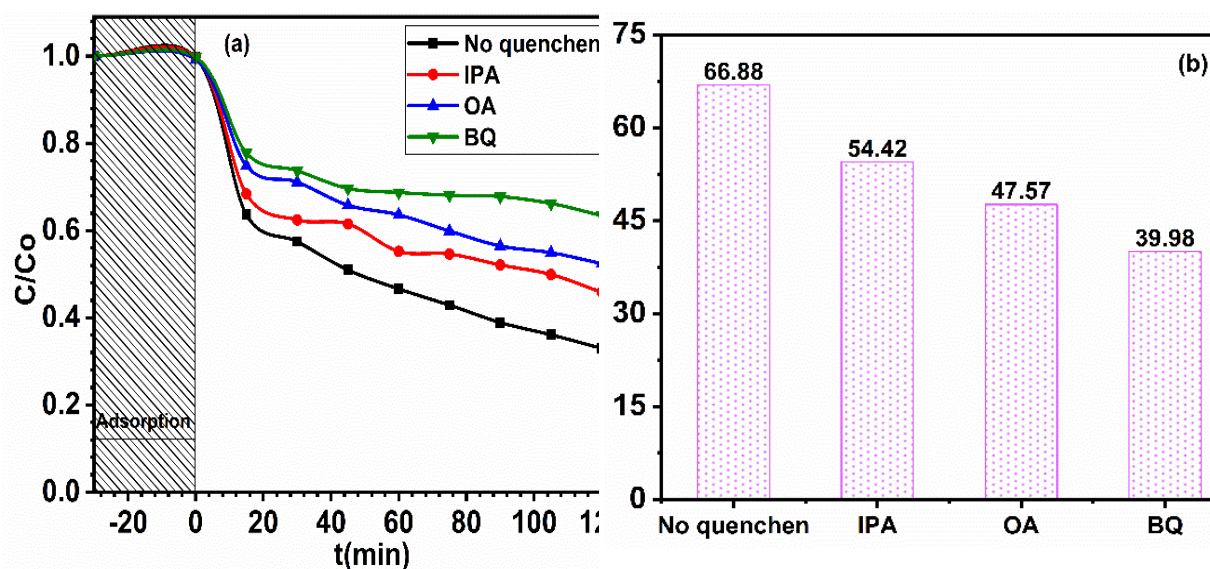


Figure 39 : Effets des différents inhibiteurs (scavengers) sur la photodégradation du diclofénac de sodium par le composé CeZn_{0,1} sous irradiation solaire.

La Figure 39 montre qu'en introduisant de la benzoquinone, l'efficacité de la photodégradation du DCF diminue d'environ la moitié (de 66,88 % à 39,98 %) sous irradiation solaire. Ceci suggère que les radicaux superoxydes ($\text{O}_2^{\cdot-}$) participent activement à la dégradation photocatalytique de l'anti-inflammatoire. Lorsque l'acide oxalique est ajouté, la photodégradation du DCF diminue de 20 %, ce qui montre que les trous (h^+) sont également des espèces importantes dans le processus de photodégradation du DCF. En revanche, l'ajout d'isopropanol ne conduit qu'à une faible diminution de l'efficacité de la photodégradation du DCF (12,46 %), indiquant ainsi que les radicaux hydroxyles (HO^{\cdot}) jouent un rôle mineur dans ce processus. Par conséquent, il semble que les trous (h^+) et les radicaux superoxydes ($\text{O}_2^{\cdot-}$) soient les principales espèces actives dans la photodégradation du DCF par le composé $\text{CeZn}_{0,1}$ sous irradiation solaire.

Les équations ci-dessous résument les différents processus en jeu. Suite à l'excitation par un rayonnement dont l'énergie est supérieure ou égale à l'énergie de la bande interdite du composé, les électrons de la bande de valence (BV) passent à la bande de conduction (BC), laissant des trous dans la BV. Sur celle-ci, les ions Ce^{4+} peuvent agir comme site de piégeage des électrons, limitant ainsi la recombinaison des espèces photogénérées [194], et accélère finalement la photodégradation (Eq. 70). Le défaut de lacune en oxygène dans les photocatalyseurs peut agir comme donneur d'électrons pour former une lacune en oxygène chargée et piéger les trous photogénérés [195] (Eq. 62). La réaction de la lacune chargée en oxygène avec l'ion hydroxyle (OH^-) va produire des radicaux HO^{\cdot} (Eq. 63). De toute évidence, la réaction photocatalytique a été stimulée par l'effet synergique de CeO_2 et de la lacune en oxygène. Les réactions photocatalytiques possibles sont les suivantes :



Ces résultats suggèrent que la capacité du photocatalyseur à oxyder l'anti-inflammatoire est principalement attribuable aux trous (h^+) et aux radicaux superoxydes ($\text{O}_2^{\cdot-}$), considérés comme des agents oxydants agissant à la fois en surface et en solution.



IV.2. Evaluation des performances photocatalytiques des composés ternaires

CeO₂/La₂O₃/ZnO

IV.2.1. Dégradation photocatalytique du diclofénac par des composés ternaires

CeO₂/La₂O₃/ZnO sous irradiation solaire

La figure 40 montre la dégradation et la minéralisation photocatalytique du diclofénac en présence du ZnO pur, CeO₂ pur, ZnO/CeO₂ (CeZn_{0,1}) et des composés CeO₂/La₂O₃/ZnO (CeLaZn_x) sous irradiation solaire.

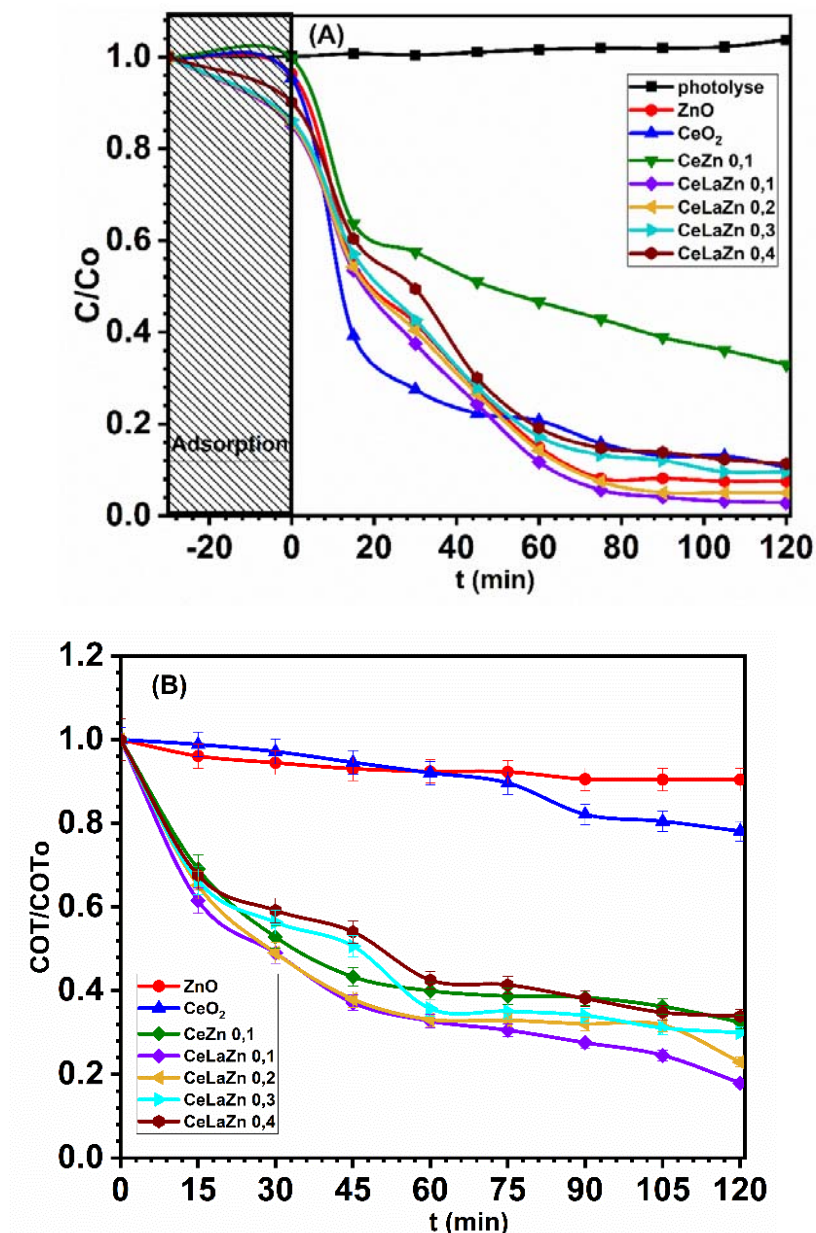


Figure 40 : Dégradation photocatalytique d'une solution de diclofénac sous irradiation solaire avec différents composites CeLaZn : (a) Cinétique de dégradation et (b) Photominéralisation.

Les résultats montrent une dégradation significative du diclofénac avec les composites. Environ 60 % de la solution diclofénac a été dégradé par $\text{CeZn}_{0,1}$, tandis que 85 à 95 % du diclofénac a été transformé avec le même catalyseur contenant du lanthane (CeLaZn_x). On voit clairement que l'ajout de lanthane à CeZn_x améliore l'activité photocatalytique (Fig. 40A). D'autre part, alors que les ZnO et CeO_2 ont montré une bonne capacité pour photodégrader le diclofénac, ils sont très peu performants pour minéraliser la molécule (moins de 10 % et 20 % pour ZnO et CeO_2 , respectivement, après 120 minutes d'irradiation) (Fig. 40B). L'introduction de lanthane dans le composite a significativement amélioré la dégradation des sous-produits du diclofénac, et donc de sa photominéralisation. Le composite le plus efficace ($\text{CeLaZn}_{0,1}$) a permis une minéralisation de 83 % de la solution de diclofénac après seulement 2 heures d'irradiation (Fig. 40B).

Plusieurs facteurs peuvent expliquer la capacité qu'on les composites CeLaZn_x à minéraliser le diclofénac de sodium. Premièrement, ils ont une surface spécifique beaucoup plus élevée (60 m^2/g pour $\text{CeLaZn}_{0,1}$ alors que ZnO et CeO_2 sont en dessous de 7 m^2/g). Il y a donc beaucoup plus de sites actifs disponibles pour les molécules de diclofénac et leurs intermédiaires de dégradation. D'autre part, le volume des pores est aussi beaucoup plus important pour $\text{CeLaZn}_{0,1}$ que pour ZnO et CeO_2 (jusqu'à 40 fois pour ZnO), ce qui entraîne des propriétés d'adsorption beaucoup plus favorables. Enfin, les composites à base de lanthane sont beaucoup plus actifs dans le visible grâce à un gap réduit à 3,14 eV (toujours pour $\text{CeLaZn}_{0,1}$).

IV.2.2. Effet de la température de calcination du composé $\text{CeLaZn}_{0,1}$ sur la dégradation photocatalytique et la minéralisation du diclofénac de sodium.

La figure 41 représente l'activité photocatalytique des échantillons calcinés à différentes température (entre 500 et 800 °C). Comme pour les composés binaires (sans lanthane), on constate que dans cette game de température le traitement thermique a peu d'influence sur la capacité des composites ternaires à photodégrader ou à photominéraliser le diclofénac de sodium (Fig. 41). Nous pouvons juste constater, que la température de calcination de 600 °C semble être optimale, à la fois pour la photodégradation et la photominéralisation du diclofénac, compte tenu d'une légère différence de taille pour les cristallites produites à des températures de calcination comprises entre 500 et 800 °C (7,7 à 11,8 nm).

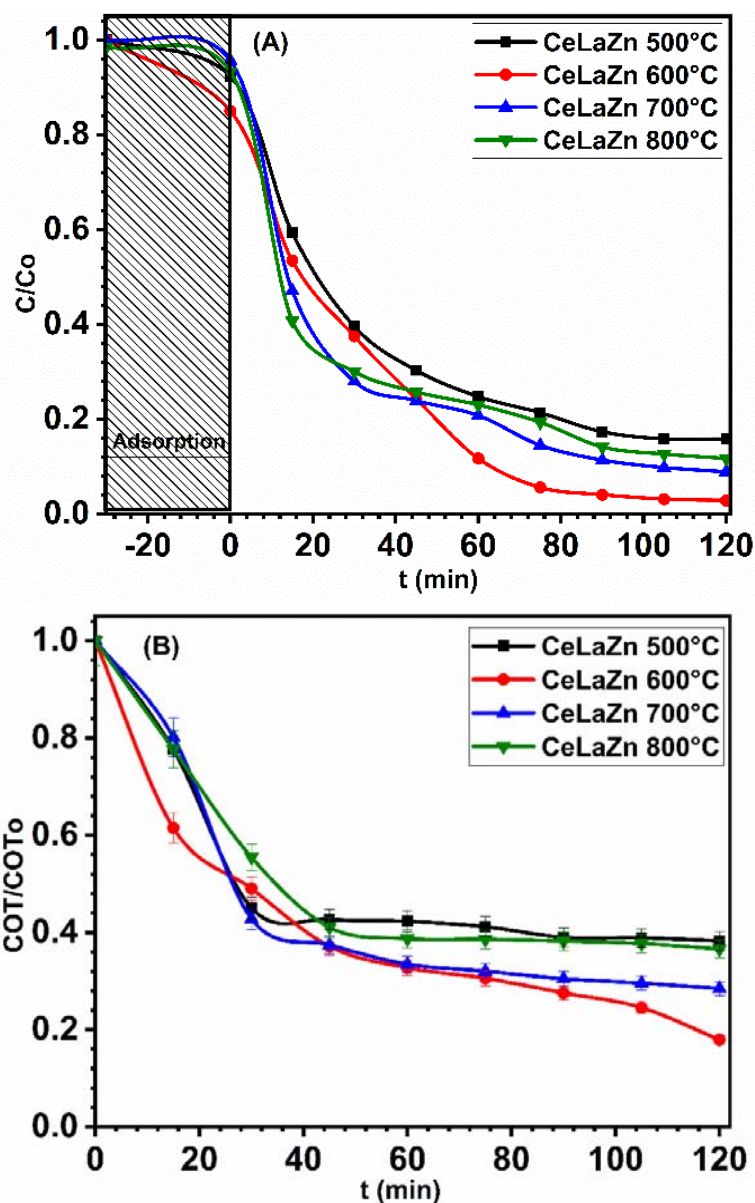


Figure 41 : Cinétique de photodégradation (a) et de minéralisation (b) du diclofénac (10 mg/L) en présence du CeLaZn_{0,1} calciné à différentes températures (dose = 0,5 g/L).

IV.2.3. Influence de la concentration en catalyseur (CeLaZn_{0,1})

L'effet de la concentration en photocatalyseur (CeLaZn_{0,1}) sur la vitesse de minéralisation photocatalytique du diclofénac a été étudié pour des concentrations allant de 0,25 à 1,5 g/L, avec une concentration initiale en DCF fixée à 10 ppm et pH libre.

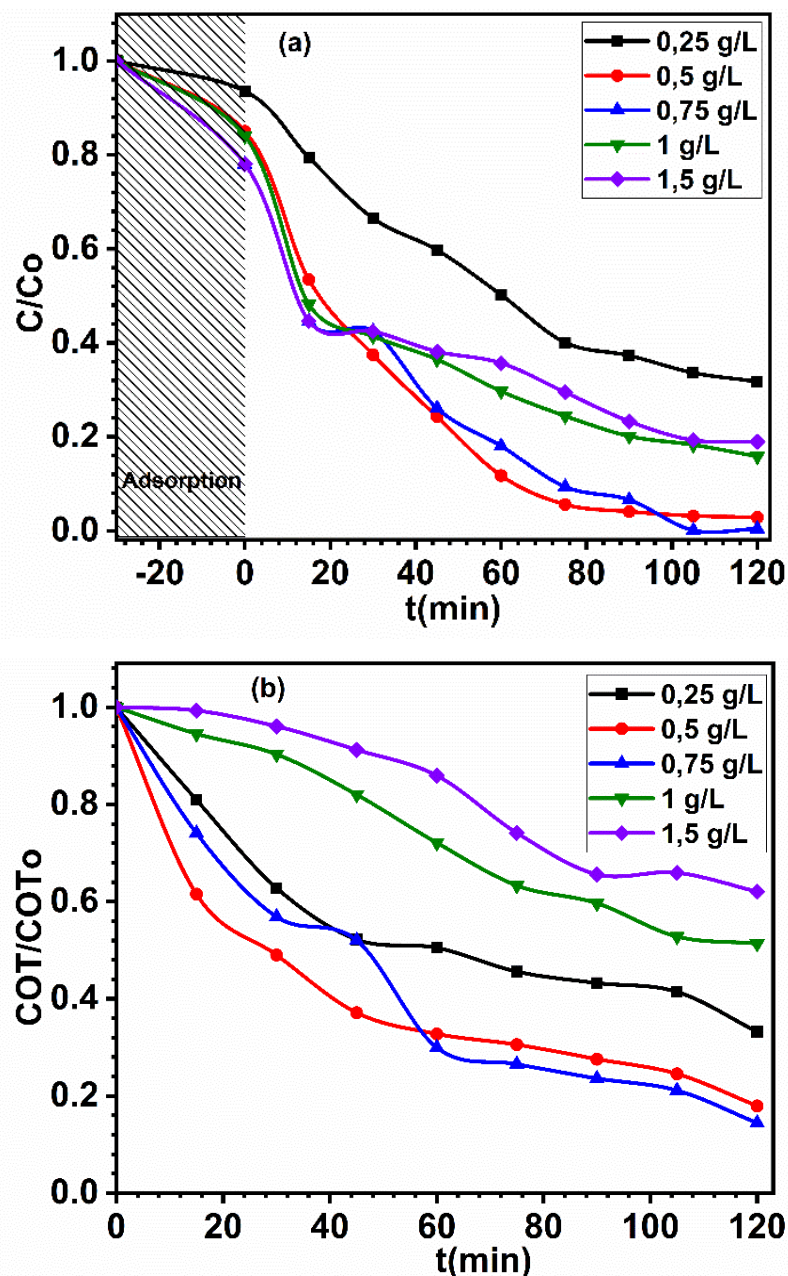


Figure 42 : Influence de la concentration du catalyseur ($CeLaZn_{0,1}$) sur (a) la dégradation photocatalytique et (b) la minéralisation du diclofénac.

Afin de déterminer l'ordre de la réaction de photominéralisation du catalyseur étudié sur le diclofénac, nous avons tracé la courbe de $\ln(COT_0/COT)$ en fonction du temps pour différentes concentrations en catalyseurs. L'obtention d'une droite (Fig. 43) indique une cinétique de photominéralisation de pseudo-premier ordre.

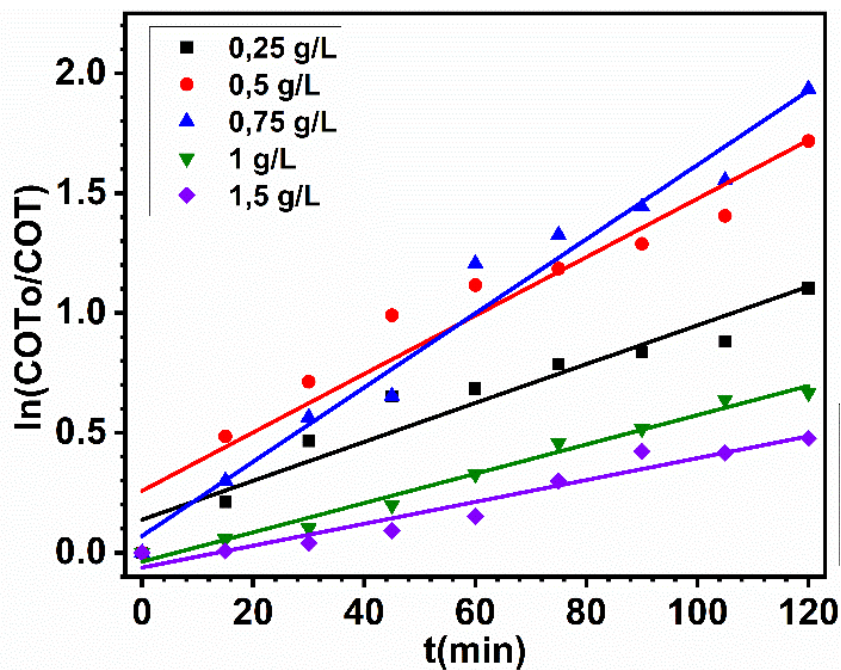


Figure 43 : Influence de la concentration du catalyseur sur la cinétique de minéralisation du diclofénac.

Tableau XIII : Valeurs de k_{app} et R^2 du diclofénac en faisant varier la dose en catalyseur du $CeLaZn_{0,1}$.

Dose (g/L)	0,25	0,5	0,75	1	1,5
R^2	0,929	0,931	0,973	0,984	0,943
k_{app} (min^{-1})	0,008	0,012	0,015	0,006	0,005
% COT	71,034	83,266	92,185	70,553	66,439

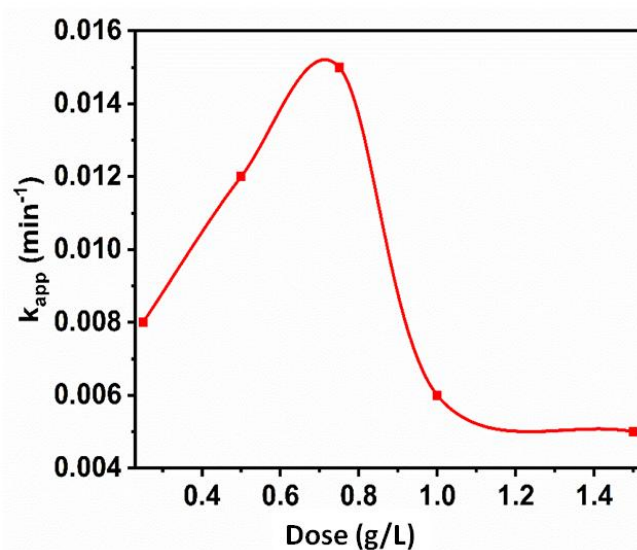


Figure 44 : Constante de vitesse de dégradation du diclofénac en fonction de la dose en catalyseur

Ces constantes de vitesse augmentent progressivement avec la concentration en catalyseurs (Fig. 44) jusqu'à atteindre un palier à 0,75 g/L. Au-delà de cette valeur, la constante de vitesse diminue considérablement. La limite de la vitesse d'oxydation correspond à la quantité maximale de catalyseur pour laquelle toutes les particules (c'est-à-dire toute la surface exposée) sont totalement illuminées [196]. Cette limite dépend de la géométrie et des conditions de fonctionnement du photoréacteur. Les explications suivantes peuvent être avancées :

- i) Lorsque la concentration du catalyseur dépasse la valeur optimale, cela peut entraîner l'agglomération des particules du catalyseur, réduisant ainsi la disponibilité de la surface catalytique pour l'absorption des photons, ce qui entraîne une diminution du taux de dégradation [197].
- ii) De plus, cette invariance pourrait être due à l'effet d'écran résultant de l'opacité de la solution due à la forte concentration de ZnO dans la solution aqueuse. Cette situation inhibe la pénétration du rayonnement dans la solution à traiter, ce qui est essentiel pour la réaction photocatalytique [198].

IV.2.4. Influence de la concentration en Diclofénac de sodium (DCF) sur les propriétés photocatalytiques de CeLaZn_{0,1}

La figure 45 présente l'évolution des cinétiques de disparition du diclofénac à différentes concentrations (de 5 à 25 ppm) dans une suspension de 0,5 g/L en catalyseur, à pH naturel, en fonction du temps sous irradiation solaire. On constate que l'élimination du diclofénac est plus rapide pour les concentrations les plus faibles.

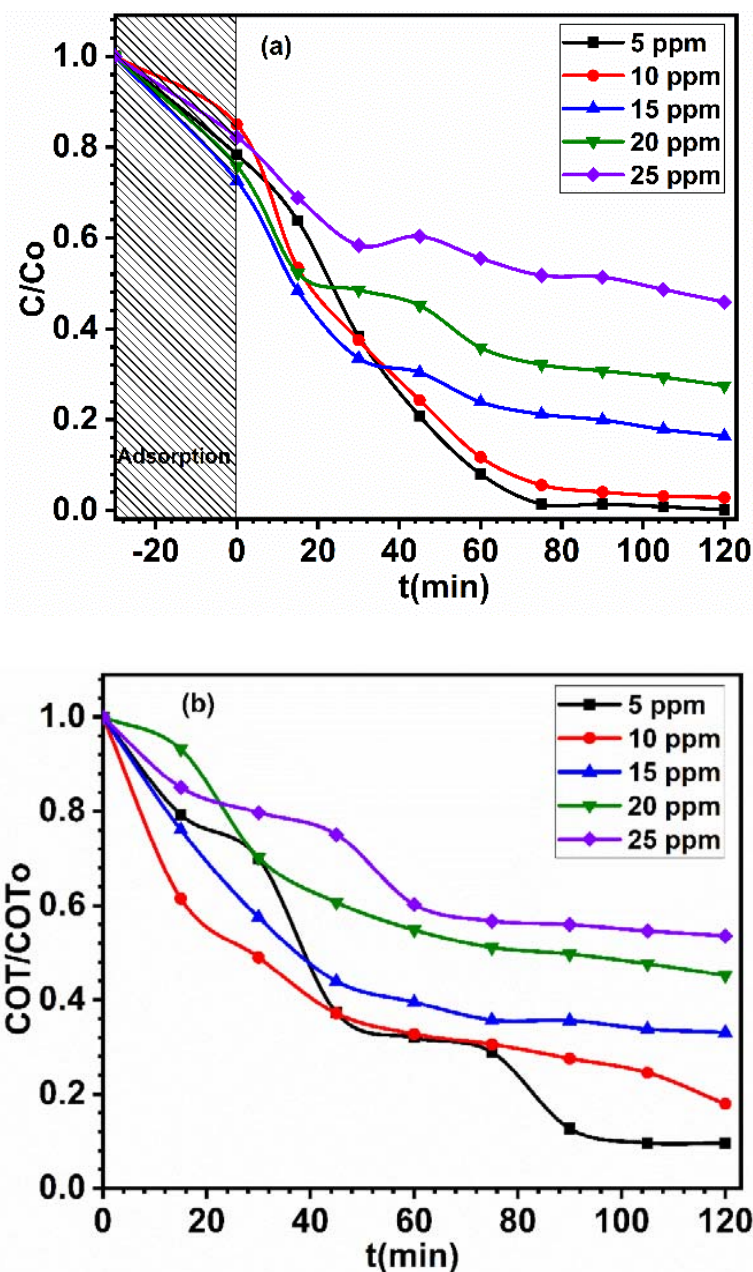


Figure 45 : Influence de la concentration en diclofénac : (a) dégradation photocatalytique et (b) minéralisation du diclofénac.

La figure 46 montre qu'une loi cinétique simplifiée de pseudo-premier ordre s'applique correctement sur toute la durée de la réaction, pour toutes les concentrations initiales sur le photocatalyseur. Selon le Tableau XIII, l'évolution de la constante de vitesse k_{app} pour diverses concentrations initiales en polluant montre que la constante apparente de minéralisation du diclofénac diminue avec l'augmentation de la concentration initiale [199].

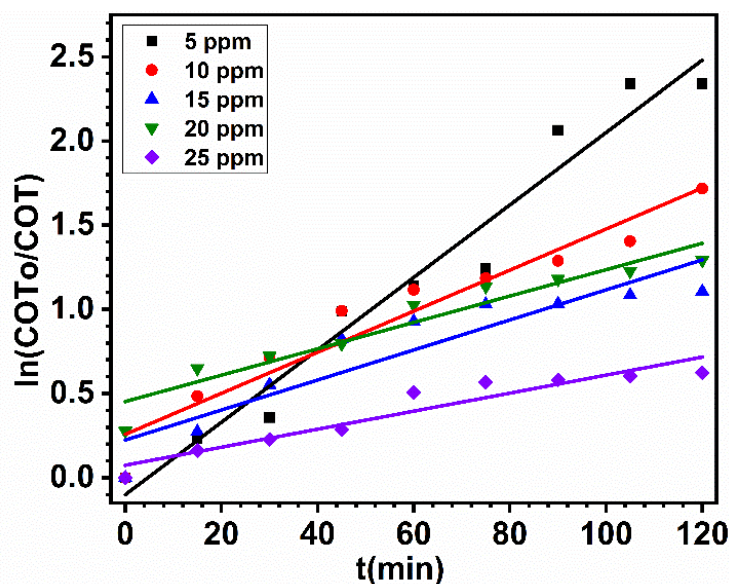


Figure 46 : $\ln(\text{COT}_0/\text{COT})$ en fonction du temps d'irradiation

Une concentration initiale élevée en polluant entraîne la formation de sous-produits en plus grande quantité, ce qui conduit à des vitesses de minéralisation plus faibles. Il y a compétition entre le diclofénac et ses sous-produits de dégradation pour accéder aux sites actifs, ce qui peut limiter l'efficacité du procédé en cas de saturation du catalyseur [200].

Tableau XIV : Valeurs de k_{app} et R^2 du diclofénac en faisant varier sa concentration C_0 en présence du catalyseur $\text{CeLaZn}_{0,1}$

C_0 (ppm)	5	10	15	20	25
R^2	0,963	0,931	0,851	0,912	0,912
k_{app} (min^{-1})	0,022	0,012	0,009	0,008	0,005
% COT	92,1	83,3	76,7	65,9	57,4

Les résultats, présentés dans la Figure 46 et le Tableau XIV, démontrent clairement que la cinétique de la réaction de minéralisation photocatalytique est inversement proportionnelle à la concentration initiale en polluant (C_0), comme cela est mentionné dans la bibliographie. En effet, une augmentation de C_0 réduit l'efficacité photocatalytique et diminue le rendement de l'élimination à chaque augmentation de la concentration. Ceci pourrait être dû à : (i) la diminution de la concentration des radicaux libres provoquée par l'occupation importante de la surface du catalyseur par les molécules des polluants, et (ii) l'apparition de l'effet écran, réduisant la pénétration du rayonnement nécessaire à la photo-activation du catalyseur. Cela explique pourquoi le processus photocatalytique est généralement plus approprié pour les

faibles concentrations [201]. Les résultats obtenus indiquent que presque la totalité du diclofénac est éliminée après 80 min pour les concentrations de 5 et 10 ppm. En revanche, pour la même durée de traitement, seuls 79, 68 et 49 % d'élimination sont obtenus respectivement pour les concentrations de 15, 20 et 25 ppm. Il est possible que l'élimination totale nécessite un temps plus long.

IV.2.5. Réutilisation et étude de la stabilité du photocatalyseur CeLaZn_{0,1} calciné à 600 °C pour la photodégradation du diclofénac de sodium

Afin d'intégrer des catalyseurs dans des réacteurs photocatalytiques industriels, ces derniers doivent être suffisamment stables sur une période relativement longue, avec des pertes de performances limitées. Pour évaluer cela, nous avons étudié la stabilité de CeLaZn_{0,1} après cinq utilisations du même échantillon dans le cadre de la photodégradation du diclofénac de sodium sous rayonnement solaire. Entre chaque traitement de 120 minutes, le même échantillon de photocatalyseur a été filtré, lavé avec de l'eau distillée, puis séché dans une étuve à 110 °C.

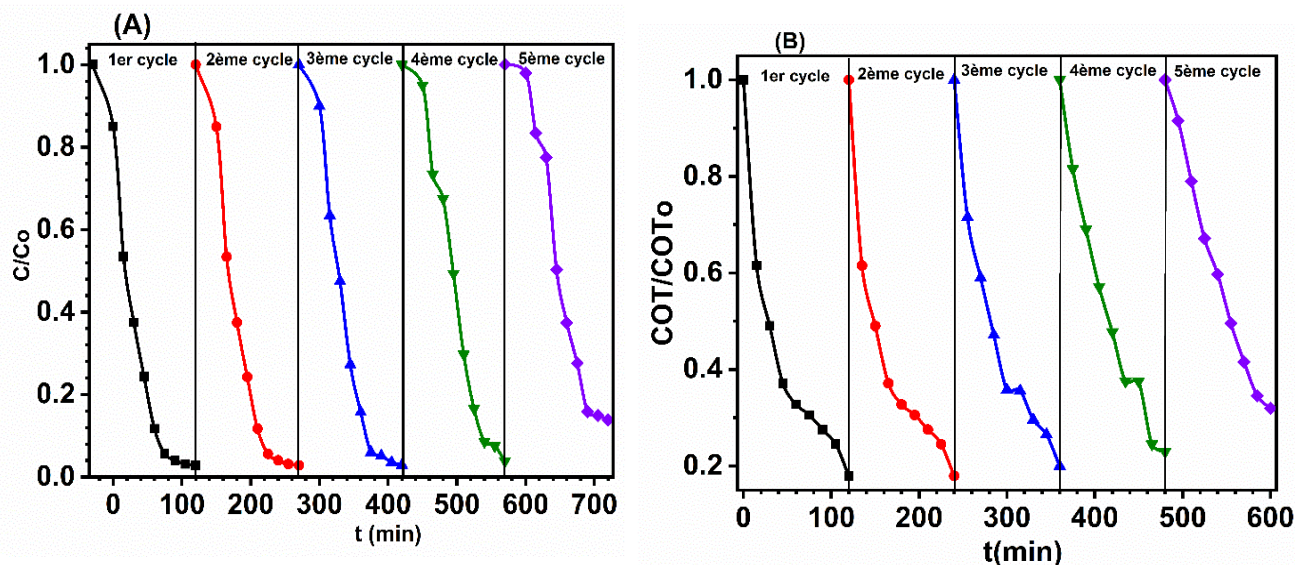


Figure 47 : Réutilisation du photocatalyseur CeLaZn_{0,1} sous irradiation solaire : (A) cinétique de dégradation et (B) photominéralisation.

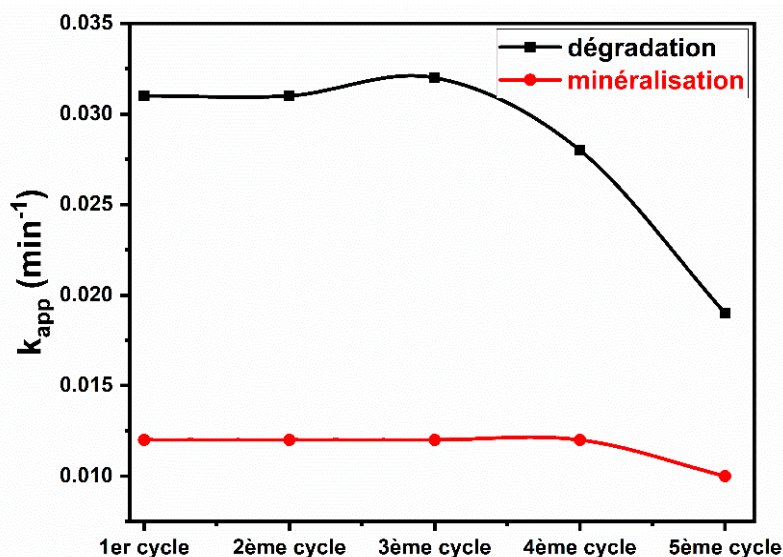


Figure 48 : Influence de la constante de vitesse k_{app} de dégradation du diclofénac en fonction du nombre de cycles

La réutilisation du photocatalyseur est illustrée à la figure 47. Nous pouvons voir que la dégradation photocatalytique du diclofénac de sodium (anti-inflammatoire) est supérieure à 95 % après 2 h d'irradiation jusqu'au 4^{ème} cycle, puis nous observons une légère baisse des constantes de vitesse de photodégradation et de photominéralisation (Fig. 48). Par conséquent, la minéralisation photocatalytique de $\text{CeLaZn}_{0,1}$ est constante pendant au moins quatre cycles opérationnels dans les conditions opératoires utilisées avec une légère baisse à partir du cinquième cycle. Même si cela doit être confirmé à plus grande échelle, ces résultats expérimentaux montrent la viabilité économique de ce photocatalyseur pour des applications dans le domaine du traitement de l'eau. Au vu de son activité photocatalytique important et de sa stabilité, le composé $\text{CeLaZn}_{0,1}$ représente donc un bon candidat pour la photodégradation du diclofénac de sodium en solution aqueuse.

IV.2.6. Mécanisme de photodégradation du diclofénac par CeLaZn sous irradiation solaire

Un mécanisme de photodégradation du diclofénac en présence de $\text{CeLaZn}_{0,1}$ a été proposé par l'identification des espèces réactives oxygénées (ROS) intervenant dans la réaction photocatalytique. Comme pour $\text{CeZn}_{0,1}$, cette approche a été réalisée en ajoutant différents inhibiteurs de radicaux libres dans les suspensions sous irradiation. Cela nous a permis de proposer un mécanisme potentiel pour la dégradation photocatalytique impliquant les composés ternaires.

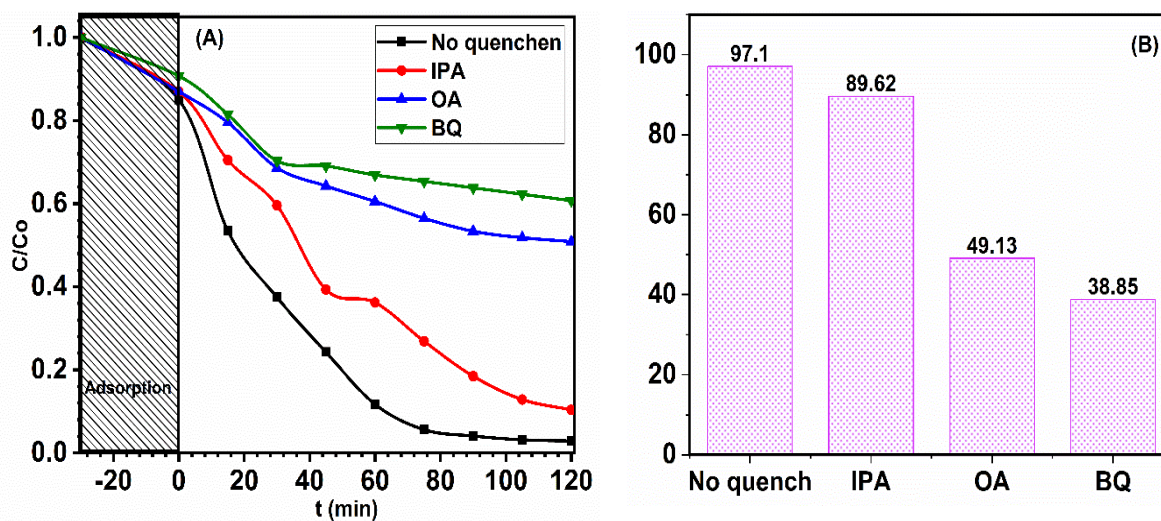


Figure 49 : Effets des différents inhibiteurs de radicaux libres sur la photodégradation du diclofénac de sodium par le composé CeLaZn_{0,1} sous irradiation solaire.

D'après les résultats de la Figure 49, nous observons que l'effet d'inhibition de la photodégradation suit l'ordre décroissant selon la séquence suivante : benzoquinone > oxalate d'ammonium > isopropanol. Il est à noter que l'ajout d'isopropanol n'inhibe que très légèrement la réaction photocatalytique, ce qui suggère que les radicaux hydroxyles (HO^{\bullet}) interviennent très peu dans la dégradation du DCF.

Par contre les autres inhibiteurs : l'oxalate d'ammonium et la benzoquinone réduisent de plus de la moitié la quantité de diclofénac dégradée après 120 min de traitement. Ces résultats soulignent le rôle important des radicaux superoxydes $^{\bullet}O_2^-$ et des trous h^+ dans la dégradation du diclofénac par le composé CeLaZn_{0,1}. A la lumière de ces résultats, nous pouvons dire que les radicaux $^{\bullet}O_2^-$ et h^+ sont les espèces majoritairement responsables de la photodégradation du DCF par le composé CeLaZn_{0,1} sous irradiation solaire, et que les radicaux hydroxyles HO^{\bullet} ont un rôle mineur dans le mécanisme (Fig. 50).

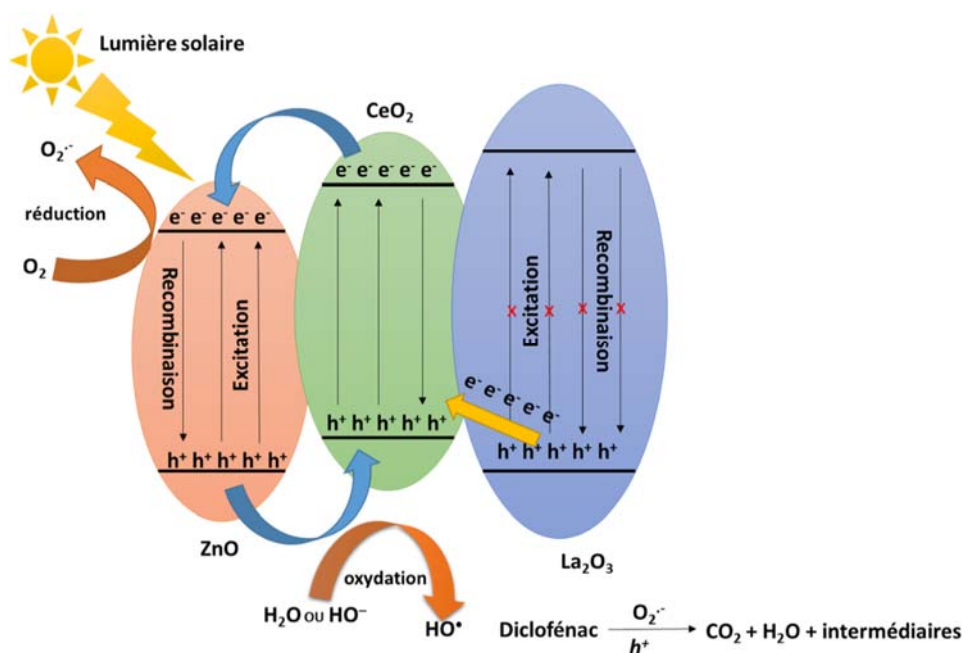
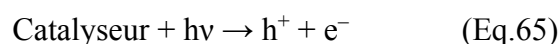


Figure 50 : Représentation schématique du mécanisme impliqué dans la photodégradation du diclofénac de sodium par le CeLaZn_{0,1} sous irradiation solaire.

Au cours du processus photocatalytique, lorsque le catalyseur est irradié par la lumière solaire, il y a déplacement d'électrons des bandes de valence de CeO₂ et de ZnO vers leurs bandes de conduction respectives. Il y a donc formation de paires d'électron-trous qui vont réagir avec les espèces adsorbées sur la surface du catalyseur pour former des radicaux O₂^{•-} et HO[•] comme indiqué dans les équations suivantes:



Ces radicaux dissocient les polluants organiques en CO₂ et en eau, comme indiqué dans l'équation 68.



En outre, les paires électron-trou photo-induites peuvent se recombiner, mais la recombinaison des porteurs de charges est limitée par leur piégeage, de sorte que le nombre de paires électron-trou photogénérées augmente et accélère finalement la vitesse de dégradation photocatalytique [202–204].

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

L'objectif de cette thèse était de synthétiser des matériaux de la solution solide $Ce_{1-x}Zn_xO_{2-x}$ préparée par coprécipitation en présence d'acide citrique comme agent complexant pour les cations métalliques. Pour améliorer la chimisorption de l' O_2 et la conduction des électrons $Ce^{4+} \leftrightarrow Ce^{3+}$, qui facilite le transfert d'électrons photoexcités.

Le second défi relatif à ce travail était de synthétiser par la même méthode des matériaux de types ternaires $CeO_2/La_2O_3/ZnO$ possédant au sein de leur structure des nanoparticules de La_2O_3 . A notre connaissance, ce type de matériaux n'a pas encore été étudié pour la dégradation photocatalytique d'AINS en particulier du diclofénac de sodium (DCF) sous irradiation solaire. La première étape de ce travail a consisté à synthétiser les nanoparticules de ZnO , puis dans un premier temps à les associer à des nanoparticules de CeO_2 puis à La_2O_3 par coprécipitation. Cette approche a permis d'obtenir une bonne dispersion des nanoparticules de zinc sur la surface des nanoparticules de CeO_2 avec une bonne homogénéité. Les résultats ont montré que l'introduction d'oxyde de lanthane a permis d'accroître significativement la surface spécifique. L'analyse par DRX a montré que les différents matériaux obtenus sont bien cristallisés, sous la forme d'une solution solide avec une structure de type fluorine à laquelle se superpose une structure Würtzite de ZnO et La_2O_3 . De plus, la solution solide $CeO_2/La_2O_3/ZnO$ à 10 % en poids de zinc a montré une stabilité thermique de la phase fluorine entre 500 et 800 °C.

Les images obtenues par la MEB ont montré clairement l'association des trois matériaux de base. Les petites plaquettes de CeO_2 et les particules de La_2O_3 sont en contact avec la surface du ZnO hexagonal. Une telle interface améliore le transfert et la séparation des charges photogénérées entre les différents constituants.

Les analyses par XPS et UV-visible en réflectance diffuse ont révélé que la méthode de coprécipitation a permis la synthèse d'une solution solide $Ce_{1-x}Zn_xO_{2-x}$ par la présence du zinc dans la solution solide $CeZn_{0,1}$ qu'on a pas pu voir en DRX. La spectroscopie UV-visible en réflexion diffuse a confirmé l'effet significatif du La_2O_3 sur les propriétés optiques des nanoparticules mésoporeuses de $LaCeZn$. La réduction de la teneur en ZnO a entraîné un léger décalage du spectre d'absorption vers le domaine visible, attribuable à la création de lacunes en oxygène. L'énergie de la bande interdite optique du CeO_2 mésoporeux et des composés associés au ZnO et au La_2O_3 a diminué de 3,26 eV à 3,2 eV pour le $CeZn_{0,1}$ et à 3,14 eV pour le $LaCeZn_{0,1}$. Cette interaction entre les différents composés a entraîné une diminution du taux de recombinaison des paires électrons trous.

L'étude de la minéralisation photocatalytique du diclofénac sous irradiation solaire a montré que la présence des nanoparticules de ZnO sur la surface des nanoparticules de CeO₂ a permis d'accroître l'activité photocatalytique des composés ZnO. Avec une excellente minéralisation photocatalytique de CeZn 10 % par rapport à ZnO pur (67,5 % après 2 h au lieu de 1,5 % pour le ZnO pur). Le pH de minéralisation photocatalytique le plus favorable est autour de 6 pour tous les matériaux (pH libre). L'étude de l'influence de la concentration en catalyseur a montré que le pourcentage de dégradation du DCF augmente avec la concentration en catalyseur avec un optimum à 1 g/L. Par contre, l'augmentation de la concentration en diclofénac entraîne une diminution de la minéralisation photocatalytique du composé Ce/Zn10 %.

Les activités photocatalytiques de ZnO, CeO₂, des nanomatériaux du système CeO₂/ZnO non dopés et dopés au lanthane ont été évaluées sous irradiation solaire vis-à-vis du résidu de l'anti-inflammatoire DCF. Les résultats ont montré que l'addition de lanthane au sein de la solution solide binaire permet d'améliorer d'avantage la minéralisation photocatalytique du DCF (83,26 % pour CeLaZn_{0,1} au lieu de 67,5 % pour le même composite sans La). C'est probablement dû aux électrons photogénérés qui sont piégés par Ce⁴⁺ pour former Ce³⁺, ce qui diminue la recombinaison des paires électron-trou. Les trous restants sont responsables. En outre, Ce³⁺ génère des lacunes d'oxygène et des sites actifs pour les espèces réactives qui sont responsables d'une meilleure minéralisation photocatalytique. Nous avons montré que le pourcentage de minéralisation du DCF augmentait avec la concentration en catalyseur jusqu'à un optimum à 0,75 g/L. ensuite, l'augmentation de la concentration en diclofénac entraîne une diminution de la minéralisation des composites.

L'étude de la réutilisation du catalyseur est un facteur important d'un point de vue économique. Dans ce contexte, des tests de réutilisation sur le photocatalyseur CeO₂/La₂O₃/ZnO pour la dégradation du DCF ont été entrepris. Les résultats ont confirmé que l'activité photocatalytique restait similaire pendant les cinq cycles consécutifs. Cela indique la stabilité de CeO₂/La₂O₃/ZnO et par conséquent la possibilité de sa réutilisation pour plusieurs cycles.

Nous pouvons dire que les résultats obtenus après notre étude peuvent être qualifiés d'importants, d'encourageants, et originaux, notamment parce qu'ils mettent l'accent sur un

travail de pointe pour la photominéralisation du diclofénac par des catalyseurs de solution solide $\text{CeO}_2/\text{La}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ sous lumière visible.

Ce travail nous a donc permis de démontrer que les oxydes mixtes $\text{CeO}_2/\text{La}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ pourraient constituer un système idéal pour une application pratique dans la purification de l'environnement.

Comme perspectives, nous préconisons de :

- Synthétiser des composites poreux dérivés de ZnO .
- Etudier l'efficacité de nos catalyseurs vis-à-vis des autres polluants tels que les antibiotiques et d'autres anti-inflammatoires.
- Pour appliquer les résultats obtenus à grande échelle, nous proposons la conception d'un photoréacteur pilote à lit fixe pour le traitement des effluents industriels. Ce réacteur devra être automatisé et hybride, utilisant à la fois les deux sources d'irradiation : solaire pour la journée et artificielle pour la nuit. Cette approche permettrait de traiter efficacement les rejets réels bio-récalcitrants, notamment ceux de l'industrie. En combinant les avantages du traitement photocatalytique avec les différentes sources d'irradiation, ce système pourrait offrir une solution robuste et économiquement viable pour le traitement continu des effluents industriels.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] L. Wang, J. Zhang, R. Zhao, C. Li, Y. Li, C. Zhang, Adsorption of basic dyes on activated carbon prepared from *Polygonum orientale* Linn: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies, *Desalination* 254 (2010) 68–74.
- [2] S. Vanhulle, M. Trovaslet, E. Enaud, M. Lucas, S. Taghavi, D. Van der Lelie, B. Van Aken, M. Foret, R.C. Onderwater, D. Wesenberg, Decolorization, cytotoxicity, and genotoxicity reduction during a combined ozonation/fungal treatment of dye-contaminated wastewater, *Environmental Science & Technology* 42 (2008) 584–589.
- [3] A. Achilleos, E. Hapeshi, N.P. Xekoukoulotakis, D. Mantzavinos, D. Fatta-Kassinos, Factors affecting diclofenac decomposition in water by UV-A/TiO₂ photocatalysis, *Chemical Engineering Journal* 161 (2010) 53–59.
- [4] E. Mugunthan, M. Saidutta, P. Jagadeeshbabu, Visible light assisted photocatalytic degradation of diclofenac using TiO₂-WO₃ mixed oxide catalysts, *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management* 10 (2018) 322–330.
- [5] J. Schwaiger, H. Ferling, U. Mallow, H. Wintermayr, R. Negele, Toxic effects of the non-steroidal anti-inflammatory drug diclofenac: Part I: histopathological alterations and bioaccumulation in rainbow trout, *Aquatic Toxicology* 68 (2004) 141–150.
- [6] M.S. Shamsudin, S.F. Azha, S. Ismail, A review of diclofenac occurrences, toxicology, and potential adsorption of clay-based materials with surfactant modifier, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 10 (2022) 107541.
- [7] F. Deniz, Adsorption properties of low-cost biomaterial derived from *Prunus amygdalus* L. for dye removal from water, *The Scientific World Journal* 2013 (2013).
- [8] M.N. Chong, B. Jin, C.W. Chow, C. Saint, Recent developments in photocatalytic water treatment technology: a review, *Water Research* 44 (2010) 2997–3027.
- [9] R. Daghrir, P. Drogui, D. Robert, Modified TiO₂ For Environmental Photocatalytic Applications: A Review, *Ind. Eng. Chem. Res.* 52 (2013) 3581–3599. <https://doi.org/10.1021/ie303468t>.
- [10] A. Meng, B. Zhu, B. Zhong, L. Zhang, B. Cheng, Direct Z-scheme TiO₂/CdS hierarchical photocatalyst for enhanced photocatalytic H₂-production activity, *Applied Surface Science* 422 (2017) 518–527.
- [11] J.B. Baxter, C.A. Schmuttenmaer, Conductivity of ZnO nanowires, nanoparticles, and thin films using time-resolved terahertz spectroscopy, *The Journal of Physical Chemistry B* 110 (2006) 25229–25239.

- [12] K.M. Lee, C.W. Lai, K.S. Ngai, J.C. Juan, Recent developments of zinc oxide based photocatalyst in water treatment technology : a review, *Water Research* 88 (2016) 428–448.
- [13] M. Kositzi, I. Poullos, K. Samara, E. Tsatsaroni, E. Darakas, Photocatalytic oxidation of cibacron yellow LS-R, *Journal of Hazardous Materials* 146 (2007) 680–685.
- [14] W. Yu, D. Xu, T. Peng, Enhanced photocatalytic activity of gC₃N₄ for selective CO₂ reduction to CH₃OH via facile coupling of ZnO: a direct Z-scheme mechanism, *Journal of Materials Chemistry A* 3 (2015) 19936–19947.
- [15] M. Ebrahimi, M. Samadi, S. Yousefzadeh, M. Soltani, A. Rahimi, T. Chou, L.-C. Chen, K.-H. Chen, A.Z. Moshfegh, Improved solar-driven photocatalytic activity of hybrid graphene quantum dots/ZnO nanowires: a direct Z-scheme mechanism, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 5 (2017) 367–375.
- [16] Y. Ma, Y. Bian, Y. Liu, A. Zhu, H. Wu, H. Cui, D. Chu, J. Pan, Construction of Z-scheme system for enhanced photocatalytic H₂ evolution based on CdS quantum dots/CeO₂ nanorods heterojunction, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 6 (2018) 2552–2562.
- [17] M. Haneda, T. Kaneko, N. Kamiuchi, M. Ozawa, Improved three-way catalytic activity of bimetallic Ir–Rh catalysts supported on CeO₂–ZrO₂, *Catalysis Science & Technology* 5 (2015) 1792–1800.
- [18] R. Li, S. Yabe, M. Yamashita, S. Momose, S. Yoshida, S. Yin, T. Sato, UV-shielding properties of zinc oxide-doped ceria fine powders derived via soft solution chemical routes, *Materials Chemistry and Physics* 75 (2002) 39–44.
- [19] Z. Xiong, Z. Lei, Z. Xu, X. Chen, B. Gong, Y. Zhao, H. Zhao, J. Zhang, C. Zheng, Flame spray pyrolysis synthesized ZnO/CeO₂ nanocomposites for enhanced CO₂ photocatalytic reduction under UV–Vis light irradiation, *Journal of CO₂ Utilization* 18 (2017) 53–61.
- [20] L. Zhu, H. Li, P. Xia, Z. Liu, D. Xiong, Hierarchical ZnO decorated with CeO₂ nanoparticles as the direct Z-scheme heterojunction for enhanced photocatalytic activity, *ACS Applied Materials & Interfaces* 10 (2018) 39679–39687.
- [21] I.-T. Liu, M.-H. Hon, L.G. Teoh, The preparation, characterization and photocatalytic activity of radical-shaped CeO₂/ZnO microstructures, *Ceramics International* 40 (2014) 4019–4024.
- [22] E. Cerrato, N.P.F. Gonçalves, P. Calza, M.C. Paganini, Comparison of the photocatalytic activity of ZnO/CeO₂ and ZnO/Yb₂O₃ mixed systems in the phenol removal from water: a mechanistic approach, *Catalysts* 10 (2020) 1222.

- [23] P. Caregnato, K.R.E. Jiménez, P.I. Villabrille, Ce-doped ZnO as photocatalyst for carbamazepine degradation, *Catalysis Today* 372 (2021) 183–190.
- [24] R. Al Abri, F. Al Marzouqi, A.T. Kuvarega, M.A. Meetani, S.M. Al Kindy, S. Karthikeyan, Y. Kim, R. Selvaraj, Nanostructured cerium-doped ZnO for photocatalytic degradation of pharmaceuticals in aqueous solution, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 384 (2019) 112065.
- [25] N. Nakada, H. Shinohara, A. Murata, K. Kiri, S. Managaki, N. Sato, H. Takada, Removal of selected pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) and endocrine-disrupting chemicals (EDCs) during sand filtration and ozonation at a municipal sewage treatment plant, *Water Research* 41 (2007) 4373–4382.
- [26] T.-Y. Ma, J.-L. Cao, G.-S. Shao, X.-J. Zhang, Z.-Y. Yuan, Hierarchically structured squama-like cerium-doped titania: synthesis, photoactivity, and catalytic CO oxidation, *The Journal of Physical Chemistry C* 113 (2009) 16658–16667.
- [27] M.A. Subhan, T. Ahmed, M.R. Awal, A.M.M. Fahim, Synthesis, structure and excitation wavelength dependent PL properties of novel nanocomposite $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3\text{CuOZnO}$, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 132 (2014) 550–554.
- [28] A. Mittal, B. Mari, S. Sharma, V. Kumari, S. Maken, K. Kumari, N. Kumar, Non-metal modified TiO_2 : A step towards visible light photocatalysis, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 30 (2019) 3186–3207.
- [29] M.A. Subhan, T. Ahmed, N. Uddin, Synthesis, structure, PL and photocatalytic activities of $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, CeO_2 , ZnO fabricated by co-precipitation method, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 138 (2015) 827–833.
- [30] C. Li, X. Zhang, W. Dong, Y. Liu, High photocatalytic activity material based on high porosity ZnO/CeO₂ nanofibers, *Materials Letters* 80 (2012) 145–147.
- [31] F.L. Carvalho, Y.J. Asencios, A.M. Rego, E.M. Assaf, Hydrogen production by steam reforming of ethanol over $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{La}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$ catalysts synthesized by one-step polymerization method, *Applied Catalysis A: General* 483 (2014) 52–62.
- [32] N. Mheidli, A. Malli, F. Mansour, M. Al-Hindi, Occurrence and risk assessment of pharmaceuticals in surface waters of the Middle East and North Africa: A review, *Science of The Total Environment* 851 (2022) 158302. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.158302>.

- [33] A.G. Ebele, A.N. Patience, Physicochemical properties of the effluents of Forcados Terminal in Warri, Delta State, *Journal of Environmental Chemistry and Ecotoxicology* 8 (2016) 9–13.
- [34] D. Robert, S. Malato, Solar photocatalysis : a clean process for water detoxification, *Science of the Total Environment* 291 (2002) 85–97.
- [35] M.C. Dlamini, M.S. Maubane-Nkadimeng, J.A. Moma, The use of TiO₂/clay heterostructures in the photocatalytic remediation of water containing organic pollutants: A review, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 9 (2021) 106546. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106546>.
- [36] 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>.
- [37] D. Ewis, M.M. Ba-Abbad, A. Benamor, M.H. El-Naas, Adsorption of organic water pollutants by clays and clay minerals composites: A comprehensive review, *Applied Clay Science* 229 (2022) 106686.
- [38] World Health Organization, *Guidelines for drinking-water quality*, World Health Organization, 2004.
- [39] Q. Zhou, N. Yang, Y. Li, B. Ren, X. Ding, H. Bian, X. Yao, Total concentrations and sources of heavy metal pollution in global river and lake water bodies from 1972 to 2017, *Global Ecology and Conservation* 22 (2020) e00925.
- [40] Y. Baloul, O. Aubry, H. Rabat, C. Colas, B. Maunit, D. Hong, Paracetamol degradation in aqueous solution by non-thermal plasma, *The European Physical Journal Applied Physics* 79 (2017) 30802.
- [41] France. Office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques, G. Miquel, *Rapport sur les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé*, Assemblée nationale, 2001.
- [42] M. La Farre, S. Pérez, L. Kantiani, D. Barceló, Fate and toxicity of emerging pollutants, their metabolites and transformation products in the aquatic environment, *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 27 (2008) 991–1007.
- [43] A.-V. Jung, P. Le Cann, B. Roig, O. Thomas, E. Baurès, M.-F. Thomas, Microbial contamination detection in water resources: interest of current optical methods, trends and needs in the context of climate change, *International Journal of Environmental Research and Public Health* 11 (2014) 4292–4310.

- [44] M. Koivusalo, T. Vartiainen, Drinking water chlorination by-products and cancer, *Reviews on Environmental Health* 12 (1997) 81–90.
- [45] E. Craswell, Fertilizers and nitrate pollution of surface and ground water: an increasingly pervasive global problem, *SN Applied Sciences* 3 (2021) 518.
- [46] J. Khatun, A. Intekhab, D. Dhak, Effect of uncontrolled fertilization and heavy metal toxicity associated with arsenic (As), lead (Pb) and cadmium (Cd), and possible remediation, *Toxicology* (2022) 153274.
- [47] M. Clara, N. Kreuzinger, B. Strenn, O. Gans, H. Kroiss, The solids retention time—a suitable design parameter to evaluate the capacity of wastewater treatment plants to remove micropollutants, *Water Research* 39 (2005) 97–106.
- [48] H. Dunpin, Contribution à l'étude du traitement de résidus médicamenteux dans les milieux aqueux par plasmas non thermiques. Application au paracétamol et à l'ésoméprazole, (2018).
- [49] N. Bolong, A. Ismail, M.R. Salim, T. Matsuura, A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal, *Desalination* 239 (2009) 229–246.
- [50] L. Lonappan, S.K. Brar, R.K. Das, M. Verma, R.Y. Surampalli, Diclofenac and its transformation products: environmental occurrence and toxicity-a review, *Environment International* 96 (2016) 127–138.
- [51] V. Acuña, A. Ginebreda, J. Mor, M. Petrovic, S. Sabater, J. Sumpter, D. Barceló, Balancing the health benefits and environmental risks of pharmaceuticals: Diclofenac as an example, *Environment International* 85 (2015) 327–333.
- [52] A. Amanullah, A. Upadhyay, R. Dhiman, S. Singh, A. Kumar, D.K. Ahirwar, R.K. Gutti, A. Mishra, Development and Challenges of Diclofenac-Based Novel Therapeutics: Targeting Cancer and Complex Diseases, *Cancers* 14 (2022) 4385.
- [53] R. Moreno-Opo, R. Carapeto, R. Casimiro, C. Rubio, B. Muñoz, I. Moreno, M. Aymerich, The veterinary use of diclofenac and vulture conservation in Spain: Updated evidence and socio-ecological implications, *Science of the Total Environment* 796 (2021) 148851.
- [54] J.S. Gamarra Jr, A.F.L. Godoi, E.C. de Vasconcelos, K.M.T. de Souza, C.M.R. de Oliveira, Environmental Risk Assessment (ERA) of diclofenac and ibuprofen: A public health perspective, *Chemosphere* 120 (2015) 462–469.

- [55] J.S. Gamarra Jr, A.F.L. Godoi, E.C. de Vasconcelos, K.M.T. de Souza, C.M.R. de Oliveira, Environmental Risk Assessment (ERA) of diclofenac and ibuprofen: A public health perspective, *Chemosphere* 120 (2015) 462–469.
- [56] P. Sathishkumar, R.A.A. Meena, T. Palanisami, V. Ashokkumar, T. Palvannan, F.L. Gu, Occurrence, interactive effects and ecological risk of diclofenac in environmental compartments and biota-a review, *Science of the Total Environment* 698 (2020) 134057.
- [57] P.B. Tchounwou, C.G. Yedjou, A.K. Patlolla, D.J. Sutton, Heavy metal toxicity and the environment, *Molecular, Clinical and Environmental Toxicology: Volume 3: Environmental Toxicology* (2012) 133–164.
- [58] S.Y. Wee, N.A.H. Ismail, D.E.M. Haron, F.M. Yusoff, S.M. Praveena, A.Z. Aris, Pharmaceuticals, hormones, plasticizers, and pesticides in drinking water, *Journal of Hazardous Materials* 424 (2022) 127327.
- [59] N. Taoufik, W. Boumya, M. Achak, M. Sillanpää, N. Barka, Comparative overview of advanced oxidation processes and biological approaches for the removal pharmaceuticals, *Journal of Environmental Management* 288 (2021) 112404.
- [60] M.I. Stefan, *Advanced oxidation processes for water treatment: fundamentals and applications*, IWA publishing, 2017.
- [61] S. Psaltou, E. Kaprara, M. Mitrakas, A.I. Zouboulis, Performance of heterogeneous catalytic ozonation with minerals in degradation of p-chlorobenzoic acid (p-CBA) from aqueous solutions, in: MDPI, 2019.
- [62] R. Andreozzi, V. Caprio, A. Insola, R. Marotta, Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery, *Catalysis Today* 53 (1999) 51–59.
- [63] L. Wang, Y. Chen, B. Chen, J. Yang, Generation of hydroxyl radicals during photodegradation of chloroacetic acids by 254 nm ultraviolet: A special degradation process revealed by a holistic radical determination methodology, *Journal of Hazardous Materials* 404 (2021) 124040. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124040>.
- [64] W.-L. Wang, Q.-Y. Wu, N. Huang, Z.-B. Xu, M.-Y. Lee, H.-Y. Hu, Potential risks from UV/H₂O₂ oxidation and UV photocatalysis: a review of toxic, assimilable, and sensory-unpleasant transformation products, *Water Research* 141 (2018) 109–125.
- [65] L. Rizzo, G. Lofrano, C. Gago, T. Bredneva, P. Iannece, M. Pazos, N. Krasnogorskaya, M. Carotenuto, Antibiotic contaminated water treated by photo driven advanced oxidation processes: Ultraviolet/H₂O₂ vs ultraviolet/peracetic acid, *Journal of Cleaner Production* 205 (2018) 67–75.

- [66] N.T. Hoang, F.M. Mwzighe, The various effects of hydrogen phosphate and bicarbonate in the degradation of some pollutants in the UV/chlorine and the UV/H₂O₂ processes, *Journal of Water Process Engineering* 57 (2024) 104646.
- [67] H.-Y. Shu, M.-C. Chang, Decolorization effects of six azo dyes by O₃, UV/O₃ and UV/H₂O₂ processes, *Dyes and Pigments* 65 (2005) 25–31.
- [68] S.A. Mandavgane, M. Yenkie, Degradation of salicylic acid by UV, UV/H₂O₂, UV/O₃, photofenton processes, *J Chem* 4 (2011) 640–7.
- [69] P. Asaithambi, E. Alemayehu, B. Sajjadi, A.R.A. Aziz, Electrical energy per order determination for the removal pollutant from industrial wastewater using UV/Fe²⁺/H₂O₂ process: optimization by response surface methodology, *Water Resources and Industry* 18 (2017) 17–32.
- [70] B.C. Faust, J. Hoigné, Photolysis of Fe (III)-hydroxy complexes as sources of OH radicals in clouds, fog and rain, *Atmospheric Environment. Part A. General Topics* 24 (1990) 79–89.
- [71] J. Scaria, A. Gopinath, P. Nidheesh, A versatile strategy to eliminate emerging contaminants from the aqueous environment: Heterogeneous Fenton process, *Journal of Cleaner Production* 278 (2021) 124014.
- [72] D. Gümüş, F. Akbal, Comparison of Fenton and electro-Fenton processes for oxidation of phenol, *Process Safety and Environmental Protection* 103 (2016) 252–258.
- [73] M.B. Martín, J.S. Pérez, J.C. López, I. Oller, S.M. Rodríguez, Degradation of a four-pesticide mixture by combined photo-Fenton and biological oxidation, *Water Research* 43 (2009) 653–660.
- [74] B. Kordestani, R.J. Yengejeh, A. Takdastan, A.K. Neisi, A new study on photocatalytic degradation of meropenem and ceftriaxone antibiotics based on sulfate radicals: Influential factors, biodegradability, mineralization approach, *Microchemical Journal* 146 (2019) 286–292.
- [75] G. Maniakova, I. Salmerón, M.I. Polo-López, I. Oller, L. Rizzo, S. Malato, Simultaneous removal of contaminants of emerging concern and pathogens from urban wastewater by homogeneous solar driven advanced oxidation processes, *Science of The Total Environment* 766 (2021) 144320.
- [76] A. Babuponnusami, K. Muthukumar, Advanced oxidation of phenol: a comparison between Fenton, electro-Fenton, sono-electro-Fenton and photo-electro-Fenton processes, *Chemical Engineering Journal* 183 (2012) 1–9.

- [77] A. Hassani, M. Malhotra, A.V. Karim, S. Krishnan, P. Nidheesh, Recent progress on ultrasound-assisted electrochemical processes: A review on mechanism, reactor strategies, and applications for wastewater treatment, *Environmental Research* 205 (2022) 112463.
- [78] A. Dirany, I. Sirés, N. Oturan, M.A. Oturan, Electrochemical abatement of the antibiotic sulfamethoxazole from water, *Chemosphere* 81 (2010) 594–602.
- [79] G. Chatel, J.C. Colmenares, Sonochemistry: from basic principles to innovative applications, *Topics in Current Chemistry* 375 (2017) 1–4.
- [80] C. Ferradini, J.-P. Jay-Gerin, La radiolyse de l'eau et des solutions aqueuses: historique et actualité, *Canadian Journal of Chemistry* 77 (1999) 1542–1575.
- [81] K. Nakata, T. Ochiai, T. Murakami, A. Fujishima, Photoenergy conversion with TiO₂ photocatalysis: New materials and recent applications, *Electrochimica Acta* 84 (2012) 103–111.
- [82] M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi, D.W. Bahnemann, Environmental applications of semiconductor photocatalysis, *Chemical Reviews* 95 (1995) 69–96.
- [83] R. Leary, A. Westwood, Carbonaceous nanomaterials for the enhancement of TiO₂ photocatalysis, *Carbon* 49 (2011) 741–772.
- [84] C.B. Ong, L.Y. Ng, A.W. Mohammad, A review of ZnO nanoparticles as solar photocatalysts: Synthesis, mechanisms and applications, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 81 (2018) 536–551. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.08.020>.
- [85] S. Malato, P. Fernández-Ibáñez, M.I. Maldonado, J. Blanco, W. Gernjak, Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: recent overview and trends, *Catalysis Today* 147 (2009) 1–59.
- [86] A.L. Linsebigler, G. Lu, J.T. Yates Jr, Photocatalysis on TiO₂ surfaces: principles, mechanisms, and selected results, *Chemical Reviews* 95 (1995) 735–758.
- [87] R. Ikram, Performance et Activité Photocatalytique de Catalyseurs Déposés sur Différents Supports-Application à la Dégradation du Paracétamol Présent dans les Effluents Aqueux, (2021).
- [88] S. Landi, I.R. Segundo, E. Freitas, M. Vasilevskiy, J. Carneiro, C.J. Tavares, Use and misuse of the Kubelka-Munk function to obtain the band gap energy from diffuse reflectance measurements, *Solid State Communications* 341 (2022) 114573. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2021.114573>.
- [89] J.-M. Herrmann, Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants, *Catalysis Today* 53 (1999) 115–129.

- [90] D.F. Ollis, Contaminant degradation in water, *Environmental Science & Technology* 19 (1985) 480–484.
- [91] A. Fernandez, G. Lassaletta, V. Jimenez, A. Justo, A. González-Elipe, J.-M. Herrmann, H. Tahiri, Y. Ait-Ichou, Preparation and characterization of TiO₂ photocatalysts supported on various rigid supports (glass, quartz and stainless steel). Comparative studies of photocatalytic activity in water purification, *Applied Catalysis B: Environmental* 7 (1995) 49–63.
- [92] I. Arslan, I.A. Balcioglu, D.W. Bahnemann, Heterogeneous photocatalytic treatment of simulated dyehouse effluents using novel TiO₂-photocatalysts, *Applied Catalysis B: Environmental* 26 (2000) 193–206.
- [93] I.J. Ochuma, R.P. Fishwick, J. Wood, J.M. Winterbottom, Optimisation of degradation conditions of 1, 8-diazabicyclo [5.4. 0] undec-7-ene in water and reaction kinetics analysis using a cocurrent downflow contactor photocatalytic reactor, *Applied Catalysis B: Environmental* 73 (2007) 259–268.
- [94] M.N. Chong, S. Lei, B. Jin, C. Saint, C.W. Chow, Optimisation of an annular photoreactor process for degradation of Congo Red using a newly synthesized titania impregnated kaolinite nano-photocatalyst, *Separation and Purification Technology* 67 (2009) 355–363.
- [95] G. Gogniat, M. Thyssen, M. Denis, C. Pulgarin, S. Dukan, The bactericidal effect of TiO₂ photocatalysis involves adsorption onto catalyst and the loss of membrane integrity, *FEMS Microbiology Letters* 258 (2006) 18–24.
- [96] A. Piscopo, D. Robert, J.V. Weber, Influence of pH and chloride anion on the photocatalytic degradation of organic compounds: Part I. Effect on the benzamide and para-hydroxybenzoic acid in TiO₂ aqueous solution, *Applied Catalysis B: Environmental* 35 (2001) 117–124.
- [97] Q. Chen, T. Li, M. Gui, S. Liu, M. Zheng, J. Ni, Effects of ZnO nanoparticles on aerobic denitrification by strain *Pseudomonas stutzeri* PCN-1, *Bioresource Technology* 239 (2017) 21–27.
- [98] N. Fettah, M. Derakhshandeh, U. Tezcan Un, L. Mahmoudi, Effect of light on growth of green microalgae *Scenedesmus quadricauda*: influence of light intensity, light wavelength and photoperiods, *International Journal of Energy and Environmental Engineering* (2022) 1–10.
- [99] N.N.M.A. Rehman, P.P. Dixit, Influence of light wavelengths, light intensity, temperature, and pH on biosynthesis of extracellular and intracellular pigment and

- biomass of *Pseudomonasaeruginosa* NR1, *Journal of King Saud University-Science* 32 (2020) 745–752.
- [100] S. Kaneco, M.A. Rahman, T. Suzuki, H. Katsumata, K. Ohta, Optimization of solar photocatalytic degradation conditions of bisphenol A in water using titanium dioxide, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 163 (2004) 419–424.
- [101] J. Leimbach, J. Sigg, H. Rupprecht, The existence of small surface aggregates—surface micelles on polar charged surfaces, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 94 (1995) 1–11.
- [102] B.O. Bica, J.V.S. de Melo, Concrete blocks nano-modified with zinc oxide (ZnO) for photocatalytic paving: Performance comparison with titanium dioxide (TiO₂), *Construction and Building Materials* 252 (2020) 119120.
- [103] A.T. Le, M. Ahmadipour, S.-Y. Pung, A review on ZnO-based piezoelectric nanogenerators: Synthesis, characterization techniques, performance enhancement and applications, *Journal of Alloys and Compounds* 844 (2020) 156172.
- [104] P. Miller Jr, The electrical conductivity of zinc oxide, *Physical Review* 60 (1941) 890.
- [105] C. Klingshirn, J. Fallert, H. Zhou, J. Sartor, C. Thiele, F. Maier □ Flaig, D. Schneider, H. Kalt, 65 years of ZnO research—old and very recent results, *Physica Status Solidi (b)* 247 (2010) 1424–1447.
- [106] C. Klingshirn, ZnO: From basics towards applications, *Physica Status Solidi (b)* 244 (2007) 3027–3073.
- [107] M. Rebien, W. Henrion, M. Bär, C.-H. Fischer, Optical properties of ZnO thin films: Ion layer gas reaction compared to sputter deposition, *Applied Physics Letters* 80 (2002) 3518–3520.
- [108] V. Saxena, A. Hasan, L.M. Pandey, Effect of Zn/ZnO integration with hydroxyapatite: a review, *Materials Technology* 33 (2018) 79–92.
- [109] V.A. Coleman, C. Jagadish, Basic properties and applications of ZnO, in: *Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures*, Elsevier, 2006: pp. 1–20.
- [110] F.-Z. Kherchaoui née Ghomrani, Elaboration et caractérisation de couches minces de ZnO: Al et ZnO: Al/TiO₂, (2012).
- [111] A. Mahroug, S. Boudjadar, Etude des couches minces d'Oxyde de Zinc dopé Aluminium et Cobalt élaborées par la technique sol gel-spin coating., (2015).
- [112] C.V. Manzano, D. Alegre, O. Caballero-Calero, B. Alén, M. Martín-González, Synthesis and luminescence properties of electrodeposited ZnO films, *Journal of Applied Physics* 110 (2011).

- [113] R.W. Boudiaf Yasmine, Elaboration et Caractérisation des nanopoudres de ZnO pure et dopées avec le Ga par la méthode sol-gel, (n.d.).
- [114] K. Bandopadhyay, J. Mitra, Zn interstitials and O vacancies responsible for n-type ZnO: what do the emission spectra reveal?, *Rsc Advances* 5 (2015) 23540–23547.
- [115] Y. Aditya Sumanth, R. Annie Sujatha, S. Mahalakshmi, P. Karthika, S. Nithiyanantham, S. Saravanan, M. Azagiri, Synthesis and characterization of nanophase zinc oxide materials, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 27 (2016) 1616–1621.
- [116] Z. MESSAI, «elaboration sur wafer si (100) et (111) de couches sensibles de (zno) par electrocristallisation en vue d’application dans les domaines de l’optoelectronique et des CAPTEURS». Doctorat thesis, Université de Batna 2.(2013), (2017).
- [117] A. El Hamidi, K. Meziane, A. El Hichou, T. Jannane, A. Liba, J. El Haskouri, P. Amorós, A. Almaggoussi, Refractive index controlled by film morphology and free carrier density in undoped ZnO through sol-pH variation, *Optik* 158 (2018) 1139–1146.
- [118] S. Benramache, Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO dopées cobalt et indium, (2012).
- [119] M. Aleksandrova, G. Kolev, Y. Vucheva, H. Pathan, K. Denishev, Characterization of piezoelectric microgenerator with nanobranched ZnO grown on a polymer coated flexible substrate, *Applied Sciences* 7 (2017) 890.
- [120] R. Nigon, Internal electric fields and electrode effects in ferroelectric thin films for piezoelectric energy harvesting, EPFL, 2017.
- [121] S. Sagadevan, K.P. Raj, F.A. Aziz, Z.Z. Chowdhury, M. Johan, R. Bin, J. Podder, Structure, Properties, Photocatalytic and Antibacterial Activity and Applications of Zinc Oxide Nanoparticles—An Overview, *Journal of Bionanoscience* 12 (2018) 457–468.
- [122] S. Onkar, S. Nagdeote, A. Wadatkar, P.B. Kharat, Gas sensing behavior of ZnO thick film sensor towards H₂S, NH₃, LPG and CO₂, in: IOP Publishing, 2020: p. 012060.
- [123] N. Chahmat, Traitement de l’oxyde de zinc et étude de ses propriétés physicochimiques superficielles, (2014).
- [124] P. Jongnavakit, P. Amornpitoksuk, S. Suwanboon, N. Ndiege, Preparation and photocatalytic activity of Cu-doped ZnO thin films prepared by the sol–gel method, *Applied Surface Science* 258 (2012) 8192–8198.
- [125] C. Worathitanon, K. Jangyubol, P. Ruengrung, W. Donphai, W. Klysubun, N. Chanlek, P. Prasitchoke, M. Chareonpanich, High performance visible-light responsive Chl-Cu/ZnO catalysts for photodegradation of rhodamine B, *Applied Catalysis B: Environmental* 241 (2019) 359–366.

- [126] G. Cheng, X. Wu, B. Liu, B. Li, X. Zhang, Z. Du, ZnO nanowire Schottky barrier ultraviolet photodetector with high sensitivity and fast recovery speed, *Applied Physics Letters* 99 (2011).
- [127] S. Bettini, E. Boutet-Robinet, C. Cartier, C. Coméra, E. Gaultier, J. Dupuy, N. Naud, S. Taché, P. Grysan, S. Reguer, Food-grade TiO₂ impairs intestinal and systemic immune homeostasis, initiates preneoplastic lesions and promotes aberrant crypt development in the rat colon, *Scientific Reports* 7 (2017) 40373.
- [128] A.B. Miller, L.L. Morgan, I. Udasin, D.L. Davis, Cancer epidemiology update, following the 2011 IARC evaluation of radiofrequency electromagnetic fields (Monograph 102), *Environmental Research* 167 (2018) 673–683.
- [129] F. Nessler, Point sur l’additif alimentaire e171, dioxyde de titane, *Year Book Santé et Environnement* 3 (2019).
- [130] S. Baruah, S. K Pal, J. Dutta, Nanostructured zinc oxide for water treatment, *Nanoscience & Nanotechnology-Asia* 2 (2012) 90–102.
- [131] Y. Li, W. Xie, X. Hu, G. Shen, X. Zhou, Y. Xiang, X. Zhao, P. Fang, Comparison of dye photodegradation and its coupling with light-to-electricity conversion over TiO₂ and ZnO, *Langmuir* 26 (2010) 591–597.
- [132] M. Bandeira, M. Giovanella, M. Roesch-Ely, D.M. Devine, J. da Silva Crespo, Green synthesis of zinc oxide nanoparticles: A review of the synthesis methodology and mechanism of formation, *Sustainable Chemistry and Pharmacy* 15 (2020) 100223.
- [133] C. Agrafiotis, A. Tsetsekou, C. Stournaras, A. Julbe, L. Dalmazio, C. Guizard, Deposition of nanophase doped-ceria systems on ceramic honeycombs for automotive catalytic applications, *Solid State Ionics* 136 (2000) 1301–1306.
- [134] D.G. Shchukin, R.A. Caruso, Template synthesis and photocatalytic properties of porous metal oxide spheres formed by nanoparticle infiltration, *Chemistry of Materials* 16 (2004) 2287–2292.
- [135] Y. Sun, Q. Liu, S. Gao, H. Cheng, F. Lei, Z. Sun, Y. Jiang, H. Su, S. Wei, Y. Xie, Pits confined in ultrathin cerium (IV) oxide for studying catalytic centers in carbon monoxide oxidation, *Nature Communications* 4 (2013) 2899.
- [136] D. Zhang, Z.-K. Han, G.E. Murgida, M.V. Ganduglia-Pirovano, Y. Gao, Oxygen-vacancy dynamics and entanglement with polaron hopping at the reduced CeO₂ (111) surface, *Physical Review Letters* 122 (2019) 096101.
- [137] T. Inoue, Y. Yamamoto, S. Koyama, S. Suzuki, Y. Ueda, Epitaxial growth of CeO₂ layers on silicon, *Applied Physics Letters* 56 (1990) 1332–1333.

- [138] E. Cordfunke, R. Konings, The enthalpies of formation of lanthanide compounds: III. Ln_2O_3 (cr), *Thermochimica Acta* 375 (2001) 65–79.
- [139] M. Zinkevich, D. Djurovic, F. Aldinger, Thermodynamic modelling of the cerium–oxygen system, *Solid State Ionics* 177 (2006) 989–1001.
- [140] M. Mogensen, N.M. Sammes, G.A. Tompsett, Physical, chemical and electrochemical properties of pure and doped ceria, *Solid State Ionics* 129 (2000) 63–94.
- [141] A. ELAZIOUTI, Elaboration et Caractérisation d’oxydes mixtes semiconducteurs à Jonctions Hétérogènes de type pn: application à la photocatalyse pour la dépollution, (2014).
- [142] S. Fabris, S. de Gironcoli, S. Baroni, G. Vicario, G. Balducci, Taming multiple valency with density functionals: A case study of defective ceria, *Physical Review B* 71 (2005) 041102.
- [143] Y. Namai, K. Fukui, Y. Iwasawa, Atom-resolved noncontact atomic force microscopic observations of CeO_2 (111) surfaces with different oxidation states: surface structure and behavior of surface oxygen atoms, *The Journal of Physical Chemistry B* 107 (2003) 11666–11673.
- [144] N. Skorodumova, S. Simak, B.I. Lundqvist, I. Abrikosov, B. Johansson, Quantum origin of the oxygen storage capability of ceria, *Physical Review Letters* 89 (2002) 166601.
- [145] A. Trovarelli, Catalytic properties of ceria and CeO_2 -containing materials, *Catalysis Reviews* 38 (1996) 439–520.
- [146] D.A. Andersson, S. Simak, B. Johansson, I. Abrikosov, N.V. Skorodumova, Modeling of CeO_2 , Ce_2O_3 , and CeO_{2-x} in the $\text{lda}^+ \text{u}$ formalism, *Physical Review B* 75 (2007) 035109.
- [147] F. Kröger, H. Vink, Relations between the concentrations of imperfections in crystalline solids, in: *Solid State Physics*, Elsevier, 1956: pp. 307–435.
- [148] J. Calvache-Muñoz, F.A. Prado, J.E. Rodríguez-Páez, Cerium oxide nanoparticles: Synthesis, characterization and tentative mechanism of particle formation, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 529 (2017) 146–159.
- [149] F. Cheviré, F. Muñoz, C.F. Baker, F. Tessier, O. Larcher, S. Boujday, C. Colbeau-Justin, R. Marchand, UV absorption properties of ceria-modified compositions within the fluorite-type solid solution $\text{CeO}_2\text{-Y}_6\text{WO}_{12}$, *Journal of Solid State Chemistry* 179 (2006) 3184–3190.

- [150] Y.-W. Zhang, R. Si, C.-S. Liao, C.-H. Yan, C.-X. Xiao, Y. Kou, Facile alcohothermal synthesis, size-dependent ultraviolet absorption, and enhanced CO conversion activity of ceria nanocrystals, *The Journal of Physical Chemistry B* 107 (2003) 10159–10167.
- [151] H.-I. Chen, H.-Y. Chang, Synthesis of nanocrystalline cerium oxide particles by the precipitation method, *Ceramics International* 31 (2005) 795–802.
- [152] X. Lu, X. Li, F. Chen, C. Ni, Z. Chen, Hydrothermal synthesis of prism-like mesocrystal CeO₂, *Journal of Alloys and Compounds* 476 (2009) 958–962.
- [153] H.-P. Zhou, R. Si, W.-G. Song, C.-H. Yan, General and facile synthesis of ceria-based solid solution nanocrystals and their catalytic properties, *Journal of Solid State Chemistry* 182 (2009) 2475–2485.
- [154] Y. Zhang, S. Andersson, M. Muhammed, Nanophase catalytic oxides: I. Synthesis of doped cerium oxides as oxygen storage promoters, *Applied Catalysis B: Environmental* 6 (1995) 325–337.
- [155] C. Li, Q. Xin, X. Gua, T. Onishi, Surface oxygen species and their reactivities in the oxidation of CH₄, C₂H₆ and C₂H₄ over cerium oxide at mild temperatures, in: *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier, 1993: pp. 1955–1958.
- [156] F. Bondioli, A.B. Corradi, C. Leonelli, T. Manfredini, Nanosized CeO₂ powders obtained by flux method, *Materials Research Bulletin* 34 (1999) 2159–2166.
- [157] H. Yoshida, K. Miura, T. Fukui, S. Ohara, T. Inagaki, Sintering behavior of Ln-doped ceria compounds containing gallia, *Journal of Power Sources* 106 (2002) 136–141.
- [158] S. Saitzek, Systèmes multifonctionnels à base de dioxydes de cérium nanostructurés. Nanocomposites catalytiques CeO₂-CuO_x et bicouches CeO₂-VO₂ pour commutation en optoélectronique IR, (2005).
- [159] A.V. Chadwick, S.L. Savin, EXAFS study of nanocrystalline CeO₂ samples prepared by sol–gel and ball-milling routes, *Journal of Alloys and Compounds* 488 (2009) 1–4.
- [160] F. Ye, T. Mori, D.R. Ou, J. Zou, J. Drennan, Microstructural characterization of terbium-doped ceria, *Materials Research Bulletin* 42 (2007) 943–949.
- [161] C. Kitiwiang, S. Phanichphant, Synthesis of silver-doped cerium dioxide nanoparticles by the homogeneous precipitation, *Journal of Microscopy Society of Thailand* 23 (2009) 83–86.
- [162] Y.-P. Fu, S.-H. Chen, Preparation and characterization of neodymium-doped ceria electrolyte materials for solid oxide fuel cells, *Ceramics International* 36 (2010) 483–490.

- [163] X.-S. Huang, H. Sun, L.-C. Wang, Y.-M. Liu, K.-N. Fan, Y. Cao, Morphology effects of nanoscale ceria on the activity of Au/CeO₂ catalysts for low-temperature CO oxidation, *Applied Catalysis B: Environmental* 90 (2009) 224–232.
- [164] Y.-P. Fu, Ionic conductivity and mechanical properties of Y₂O₃-doped CeO₂ ceramics synthesis by microwave-induced combustion, *Ceramics International* 35 (2009) 653–659.
- [165] P. Duran, F. Capel, D. Gutierrez, J. Tartaj, C. Moure, Cerium (IV) oxide synthesis and sinterable powders prepared by the polymeric organic complex solution method, *Journal of the European Ceramic Society* 22 (2002) 1711–1721.
- [166] V. Rogé, Etude, fabrication et caractérisation de nanostructures catalytiques de type ZnO/SnO₂ intégrées à des membranes modèles pour la dépollution de l'eau, (2015).
- [167] A.B. Djurišić, Y.H. Leung, A.M.C. Ng, Strategies for improving the efficiency of semiconductor metal oxide photocatalysis, *Materials Horizons* 1 (2014) 400–410.
- [168] A.-J. Cheng, One dimensional zinc oxide nanostructures for optoelectronic applications: solar cells and photodiodes, Auburn University, 2008.
- [169] M. Liu, X. Jin, S. Li, J.-B. Billeau, T. Peng, H. Li, L. Zhao, Z. Zhang, J.P. Claverie, L. Razzari, Enhancement of Scattering and Near Field of TiO₂-Au Nanohybrids Using a Silver Resonator for Efficient Plasmonic Photocatalysis, *ACS Applied Materials & Interfaces* 13 (2021) 34714–34723.
- [170] T. Mahardika, N.A. Putri, A.E. Putri, V. Fauzia, L. Roza, I. Sugihartono, Y. Herbani, Rapid and low temperature synthesis of Ag nanoparticles on the ZnO nanorods for photocatalytic activity improvement, *Results in Physics* 13 (2019) 102209.
- [171] F. Zhang, Z. Cheng, L. Cui, T. Duan, A. Anan, C. Zhang, L. Kang, Controllable synthesis of Ag@ TiO₂ heterostructures with enhanced photocatalytic activities under UV and visible excitation, *RSC Advances* 6 (2016) 1844–1850.
- [172] S. Sun, W. Wang, S. Zeng, M. Shang, L. Zhang, Preparation of ordered mesoporous Ag/WO₃ and its highly efficient degradation of acetaldehyde under visible-light irradiation, *Journal of Hazardous Materials* 178 (2010) 427–433.
- [173] Y.-C. Liang, W.-C. Zhao, Morphology-dependent photocatalytic and gas-sensing functions of three-dimensional TiO₂-ZnO nanoarchitectures, *CrystEngComm* 22 (2020) 7575–7589.
- [174] C. Wu, Y. Sun, Z. Cui, F. Song, J. Wang, Fabrication of CuS/CuO nanowire heterostructures on copper mesh with improved visible light photocatalytic properties, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 140 (2020) 109355.

- [175] M.T. Uddin, M.E. Hoque, M.C. Bhoumick, Facile one-pot synthesis of heterostructure SnO₂/ZnO photocatalyst for enhanced photocatalytic degradation of organic dye, *RSC Advances* 10 (2020) 23554–23565.
- [176] A. Das, M. Patra, M. Bhagavathiachari, R.G. Nair, Defect-induced visible-light-driven photocatalytic and photoelectrochemical performance of ZnO–CeO₂ nanoheterojunctions, *Journal of Alloys and Compounds* 858 (2021) 157730.
- [177] S. Saraf, NSAIDs Non-Steroidal Anti-Inflammatory Drugs: An Overview, PharmaMed Press, 2008.
- [178] S. Mehta, N. Bala, S. Sharma, Thermodynamics of aggregation of Tweens in the presence of diclofenac sodium, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 268 (2005) 90–98.
- [179] L. Wolski, K. Grzelak, M. Muńko, M. Frankowski, T. Grzyb, G. Nowaczyk, Insight into photocatalytic degradation of ciprofloxacin over CeO₂/ZnO nanocomposites: Unravelling the synergy between the metal oxides and analysis of reaction pathways, *Applied Surface Science* 563 (2021) 150338.
- [180] Q. Zhang, X. Zhao, L. Duan, H. Shen, R. Liu, Controlling oxygen vacancies and enhanced visible light photocatalysis of CeO₂/ZnO nanocomposites, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 392 (2020) 112156.
- [181] N.D. Dien, Preparation of various morphologies of ZnO nanostructure through wet chemical methods, *Adv. Mater. Sci* 4 (2019) 1–5.
- [182] Z. Wang, P. Zhao, D. He, Y. Cheng, L. Liao, S. Li, Y. Luo, Z. Peng, P. Li, Cerium oxide immobilized reduced graphene oxide hybrids with excellent microwave absorbing performance, *Physical Chemistry Chemical Physics* 20 (2018) 14155–14165.
- [183] M. Wilkes, P. Hayden, A. Bhattacharya, Surface segregation of lanthanum and cerium ions in ceria/lanthana solid solutions: comparison between experimental results and a statistical–mechanical model, *Applied Surface Science* 206 (2003) 12–19.
- [184] B. Zhang, D. Li, X. Wang, Catalytic performance of La–Ce–O mixed oxide for combustion of methane, *Catalysis Today* 158 (2010) 348–353.
- [185] W. Joe, H.J. Lee, U.G. Hong, Y.S. Ahn, C.J. Song, B.J. Kwon, I.K. Song, Urea methanolysis to dimethyl carbonate over ZnO–CeO₂–MO (MO: La₂O₃, Y₂O₃, Co₂O₃, Ga₂O₃, and ZrO₂) catalysts, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 18 (2012) 1730–1735.

- [186] E. Cerrato, C. Gionco, M.C. Paganini, E. Giamello, E. Albanese, G. Pacchioni, Origin of visible light photoactivity of the CeO₂/ZnO heterojunction, *ACS Applied Energy Materials* 1 (2018) 4247–4260.
- [187] R. Saravanan, S. Agarwal, V.K. Gupta, M.M. Khan, F. Gracia, E. Mosquera, V. Narayanan, A. Stephen, Line defect Ce³⁺ induced Ag/CeO₂/ZnO nanostructure for visible-light photocatalytic activity, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 353 (2018) 499–506.
- [188] N. Kulal, R. Vetrivel, N. Ganesh Krishna, G.V. Shanbhag, Zn-doped CeO₂ nanorods for glycerol carbonylation with CO₂, *ACS Applied Nano Materials* 4 (2021) 4388–4397.
- [189] S. Soni, V. Vats, S. Kumar, B. Dalela, M. Mishra, R. Meena, G. Gupta, P. Alvi, S. Dalela, Structural, optical and magnetic properties of Fe-doped CeO₂ samples probed using X-ray photoelectron spectroscopy, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 29 (2018) 10141–10153.
- [190] S. Gorduk, O. Avciata, U. Avciata, Photocatalytic degradation of methylene blue under visible light irradiation by non-peripherally tetra substituted phthalocyanine-TiO₂ nanocomposites, *Inorganica Chimica Acta* 471 (2018) 137–147.
- [191] Z. Abou-Gamra, M. Ahmed, Synthesis of mesoporous TiO₂–curcumin nanoparticles for photocatalytic degradation of methylene blue dye, *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology* 160 (2016) 134–141.
- [192] J.P.S. Valente, P.M. Padilha, A.O. Florentino, Studies on the adsorption and kinetics of photodegradation of a model compound for heterogeneous photocatalysis onto TiO₂, *Chemosphere* 64 (2006) 1128–1133.
- [193] J. Simon, B. Dauby, S. Nonet, Evaluation de l'efficacité de l'oxydation avancée par photocatalyse hétérogène UV/TiO₂ sur un effluent industriel contaminé par des composés organiques non biodégradables (colorants), *Revue Scientifique Des ISILF* 22 (2008) 18–20.
- [194] M. Rezaei, A. Habibi-Yangjeh, Simple and large scale refluxing method for preparation of Ce-doped ZnO nanostructures as highly efficient photocatalyst, *Applied Surface Science* 265 (2013) 591–596.
- [195] C. Wu, L. Shen, H. Yu, Q. Huang, Y.C. Zhang, Synthesis of Sn-doped ZnO nanorods and their photocatalytic properties, *Materials Research Bulletin* 46 (2011) 1107–1112.
- [196] S. Chakrabarti, B.K. Dutta, Photocatalytic degradation of model textile dyes in wastewater using ZnO as semiconductor catalyst, *Journal of Hazardous Materials* 112 (2004) 269–278.

- [197] J. Sun, L. Qiao, S. Sun, G. Wang, Photocatalytic degradation of Orange G on nitrogen-doped TiO₂ catalysts under visible light and sunlight irradiation, *Journal of Hazardous Materials* 155 (2008) 312–319.
- [198] K.M. Reza, A. Kurny, F. Gulshan, Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂: a review, *Applied Water Science* 7 (2017) 1569–1578.
- [199] S. Kansal, M. Singh, D. Sud, Studies on photodegradation of two commercial dyes in aqueous phase using different photocatalysts, *Journal of Hazardous Materials* 141 (2007) 581–590.
- [200] O. Carp, C.L. Huisman, A. Reller, Photoinduced reactivity of titanium dioxide, *Progress in Solid State Chemistry* 32 (2004) 33–177.
- [201] A.P. Toor, A. Verma, C. Jotshi, P. Bajpai, V. Singh, Photocatalytic degradation of Direct Yellow 12 dye using UV/TiO₂ in a shallow pond slurry reactor, *Dyes and Pigments* 68 (2006) 53–60.
- [202] S. Prabhu, T. Viswanathan, K. Jothivenkatachalam, K. Jeganathan, Visible light photocatalytic activity of CeO₂-ZnO-TiO₂ composites for the degradation of rhodamine B, *Indian Journal of Materials Science* 2014 (2014).
- [203] Z. Lv, Q. Zhong, M. Ou, Utilizing peroxide as precursor for the synthesis of CeO₂/ZnO composite oxide with enhanced photocatalytic activity, *Applied Surface Science* 376 (2016) 91–96.
- [204] T. Sauer, G.C. Neto, H. Jose, R. Moreira, Kinetics of photocatalytic degradation of reactive dyes in a TiO₂ slurry reactor, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 149 (2002) 147–154.

ANNEXES

Tableau A-1 : Variation de la teneur en oxyde de zinc sur le binaire (Dégradation)

t(min)	abs.10%	abs.20%	abs.30%	abs.40%	abs.ZnO	Abs.CeO ₂
-30	0,316	0,318	0,316	0,316	0,316	0,318
0	0,315	0,318	0,311	0,311	0,304	0,303
15	0,199	0,22	0,223	0,247	0,172	0,121
30	0,179	0,195	0,219	0,244	0,129	0,083
45	0,158	0,186	0,215	0,238	0,083	0,066
60	0,144	0,169	0,206	0,233	0,042	0,061
75	0,132	0,162	0,198	0,227	0,02	0,045
90	0,119	0,151	0,186	0,214	0,02	0,036
105	0,11	0,14	0,175	0,197	0,018	0,036
120	0,1	0,128	0,169	0,178	0,018	0,028

Tableau A-2 : Variation de la teneur en oxyde de zinc sur le binaire (Minéralisation)

t(min)	TOC 10%	TOC 20%	TOC 30%	TOC 40%	TOC ZnO	TOC CeO ₂
-30	6,461	6,753	6,684	6,664	6,975	6,303
0	6,733	6,804	7,192	6,749	6,811	6,564
15	4,463	4,519	5,36	5,713	6,544	6,489
30	3,413	3,842	5,209	5,62	6,434	6,377
45	2,8	3,527	5,199	5,592	6,336	6,208
60	2,583	3,376	5,159	5,182	6,293	6,042
75	2,5	3,122	4,902	5,176	6,287	5,884
90	2,48	3,219	4,616	5,158	6,169	5,392
105	2,34	2,831	4,487	5,13	6,161	5,282
120	2,1	2,501	4,405	5,108	6,158	5,129

Tableau A-3 : Variation de la température sur le binaire (Dégradation)

t(min)	abs B 500 °C	abs B 600 °C	abs B 700 °C	abs B 800 °C
-30	0,314	0,32	0,316	0,316
0	0,31	0,32	0,315	0,27
15	0,181	0,233	0,199	0,194
30	0,139	0,216	0,179	0,157
45	0,134	0,208	0,158	0,142
60	0,129	0,194	0,144	0,132
75	0,122	0,185	0,132	0,123
90	0,118	0,169	0,119	0,123
105	0,108	0,161	0,11	0,123
120	0,101	0,141	0,1	0,117

Tableau A-4 : Variation de la température sur le binaire (Minéralisation)

t(min)	TOC 500 °C	TOC 600 °C	TOC 700 °C	TOC 800 °C
-30	6,351	6,503	6,461	6,737
0	6,571	7,169	6,733	6,738
15	4,073	4,651	4,463	4,647
30	3,092	3,97	3,413	3,88
45	2,853	3,738	2,8	3,483
60	2,743	3,558	2,583	3,547
75	2,718	3,663	2,5	3,543
90	2,908	3,888	2,48	3,642
105	2,867	3,969	2,34	3,756
120	2,853	3,863	2,1	3,9

Tableau A-5 : Variation de la masse sur le ternaire (Dégradation)

t(min)	abs.10%	abs.20%	Abs.30%	abs.40%
-30	0,32	0,319	0,32	0,314
0	0,271	0,272	0,275	0,282
15	0,168	0,17	0,18	0,187
30	0,116	0,125	0,133	0,152
45	0,073	0,08	0,085	0,09
60	0,032	0,04	0,05	0,055
75	0,012	0,018	0,037	0,041
90	0,007	0,01	0,033	0,038
105	0,004	0,01	0,025	0,033
120	0,003	0,01	0,025	0,03

Tableau A-6 : Variation de la masse sur le ternaire (Minéralisation)

t(min)	TOC 10%	TOC 20%	TOC 30%	TOC 40%
-30	7,225	6,764	6,612	6,642
0	6,733	6,733	6,733	6,733
15	4,143	4,389	4,463	4,551
30	3,3	3,302	3,796	3,985
45	2,5	2,555	3,411	3,639
60	2,205	2,228	2,406	2,864
75	2,058	2,215	2,362	2,787
90	1,856	2,158	2,292	2,568
105	1,652	2,139	2,094	2,343
120	1,209	1,546	2,017	2,281

Tableau A-7 : Variation de la température sur le ternaire (Dégradation)

t(min)	abs 500 °C	abs 600 °C	abs 700 °C	abs 800 °C
-30	0,318	0,32	0,313	0,316
0	0,293	0,271	0,299	0,299
15	0,186	0,168	0,174	0,127
30	0,122	0,116	0,113	0,092
45	0,092	0,073	0,09	0,078
60	0,074	0,032	0,065	0,069
75	0,063	0,012	0,052	0,057
90	0,05	0,007	0,04	0,04
105	0,045	0,004	0,032	0,035
120	0,045	0,003	0,022	0,032

Tableau A-8 : Variation de la température sur le ternaire (Minéralisation)

t(min)	TOC 500 °C	TOC 600 °C	TOC 700 °C	abs 800 °C
-30	6,845	7,225	6,431	0,316
0	5,998	6,733	5,668	0,299
15	5,315	4,143	5,157	0,127
30	3,083	3,3	2,754	0,092
45	2,923	2,5	2,409	0,078
60	2,894	2,205	2,154	0,069
75	2,818	2,058	2,059	0,057
90	2,669	1,856	1,958	0,04
105	2,66	1,652	1,902	0,035
120	2,62	1,209	1,83	0,032

Tableau A-9 : Influence du pH sur le binaire (Dégradation)

t(min)	Abs pH 2	Abs pH 4	Abs pH 6	Abs pH 8
-30	0,283	0,283	0,316	0,321
0	0,191	0,191	0,315	0,32
15	0,17	0,17	0,199	0,235
30	0,162	0,162	0,179	0,229
45	0,16	0,16	0,158	0,203
60	0,16	0,16	0,144	0,196
75	0,159	0,159	0,132	0,181
90	0,158	0,158	0,119	0,169
105	0,154	0,154	0,11	0,151
120	0,151	0,151	0,1	0,131

Tableau A-10 : Influence du pH sur le binaire (Minéralisation)

t(min)	TOC pH 2	TOC pH 4	TOC pH 6	TOC pH 8
-30	4,932	5,683	6,461	6,458
0	2,739	5,177	6,733	6,404
15	2,279	4,31	4,463	4,837
30	2,113	3,662	3,413	4,143
45	2,017	3,491	2,8	3,822
60	1,972	3,398	2,583	3,643
75	1,938	3,352	2,5	3,399
90	1,921	3,319	2,48	3,164
105	1,918	3,31	2,34	2,928
120	1,918	3,001	2,1	2,715

Tableau A-11 : Influence de la masse du catalyseur sur le binaire (Dégradation)

t(min)	Abs 0,25 g/L	Abs 0,5 g/L	Abs 0,75 g/L	Abs 1 g/L	Abs 1,5 g/L
-30	0,315	0,316	0,317	0,317	0,317
0	0,301	0,315	0,302	0,299	0,311
15	0,242	0,199	0,219	0,187	0,146
30	0,194	0,179	0,161	0,136	0,112
45	0,163	0,158	0,133	0,107	0,099
60	0,155	0,144	0,113	0,086	0,092
75	0,153	0,132	0,108	0,08	0,088
90	0,142	0,119	0,098	0,077	0,085
105	0,139	0,11	0,093	0,072	0,083
120	0,136	0,1	0,087	0,07	0,082

Tableau A-12 : Influence de la masse du catalyseur sur le binaire (Minéralisation)

t(min)	TOC 0,25 g/L	TOC 0,5 g/L	TOC 0,75 g/L	TOC 1 g/L	TOC 1,5 g/L
-30	6,458	6,461	6,458	6,458	6,458
0	6,147	6,733	6,077	6,005	6,425
15	4,996	4,463	4,731	3,033	4,782
30	4,392	3,413	3,339	2,509	3,809
45	4,088	2,8	2,907	2,108	3,411
60	3,932	2,583	2,493	2,193	3,113
75	3,988	2,5	2,286	2,062	3,08
90	3,843	2,48	2,153	2,008	3,043
105	3,802	2,34	2,1	2,002	3,009
120	3,789	2,1	2,002	1,621	3,007

Tableau A-13 : Influence de la concentration du DCF sur le binaire (Dégradation)

t(min)	Abs 5 ppm	abs 10 ppm	Abs 15 ppm	Abs 20 ppm	Abs 25 ppm
-30	0,154	0,316	0,466	0,572	0,701
0	0,152	0,315	0,4	0,499	0,696
15	0,11	0,199	0,347	0,453	0,664
30	0,066	0,179	0,327	0,411	0,518
45	0,039	0,158	0,284	0,369	0,493
60	0,022	0,144	0,253	0,324	0,465
75	0,014	0,132	0,233	0,292	0,413
90	0,007	0,119	0,218	0,286	0,405
105	0,002	0,11	0,201	0,264	0,381
120	0,003	0,1	0,171	0,243	0,363

Tableau A-14 : Influence de la concentration du DCF sur le binaire (Minéralisation)

t(min)	TOC 5 ppm	TOC 10 ppm	TOC 15 ppm	TOC 20 ppm	TOC 25 ppm
-30	4,428	6,461	8,235	11,4	14,36
0	4,326	6,733	6,743	8,052	12,83
15	3,426	4,463	5,09	7,307	10,696
30	2,928	3,413	4,208	7,295	9,736
45	2,235	2,8	3,457	6,926	9,575
60	1,743	2,583	3,021	6,296	8,628
75	1,437	2,5	2,867	5,592	8,327
90	1,303	2,48	2,676	5,26	7,204
105	1,244	2,34	2,504	4,021	7,134
120	1,191	2,1	2,483	3,883	7,034

Tableau A-15 : Influence du pH sur le tertiaire (Dégradation)

t(min)	AbspH=2	AbspH=4	AbspH=6	AbspH=8
-30	0,249	0,29	0,32	0,319
0	0,078	0,165	0,271	0,255
15	0,077	0,105	0,168	0,2
30	0,073	0,095	0,116	0,136
45	0,069	0,085	0,073	0,102
60	0,072	0,063	0,032	0,083
75	0,07	0,06	0,012	0,061
90	0,069	0,058	0,007	0,056
105	0,067	0,056	0,004	0,05
120	0,067	0,055	0,003	0,045

Tableau A-16 : Influence du pH sur le tertiaire (Minéralisation)

t(min)	TOCpH=2	TOCpH=4	TOCpH=6	TOCpH=8
-30	3,394	4,895	7,225	7,102
0	2,252	4,629	6,733	5,384
15	1,797	3,88	4,143	4,579
30	1,686	2,848	3,3	3,306
45	1,662	2,699	2,5	2,556
60	1,467	2,566	2,205	2,209
75	1,512	2,377	2,058	2,051
90	1,623	2,201	1,856	1,97
105	1,614	2,1	1,652	1,951
120	1,61	2,09	1,209	1,942

Tableau A-17 : Influence de la masse du catalyseur sur le tertiaire (Dégradation)

t(min)	Abs 0,25 g/L	abs 0,5 g/L	Abs 0,75 g/L	Abs 1 g/L	Abs 1,5 g/L
-30	0,319	0,32	0,317	0,318	0,317
0	0,298	0,271	0,246	0,266	0,246
15	0,252	0,168	0,138	0,15	0,138
30	0,21	0,116	0,131	0,128	0,131
45	0,188	0,073	0,078	0,112	0,117
60	0,157	0,032	0,052	0,09	0,109
75	0,124	0,012	0,024	0,073	0,089
90	0,115	0,007	0,015	0,059	0,069
105	0,103	0,004	-0,006	0,053	0,056
120	0,097	0,003	-0,005	0,045	0,055

Tableau A-18 : Influence de la masse du catalyseur sur le tertiaire (Minéralisation)

t(min)	TOC 0,25 g/L	TOC 0,5 g/L	TOC 0,75 g/L	TOC 1 g/L	TOC 1,5 g/L
-30	6,701	7,225	6,603	6,751	6,603
0	5,845	6,733	3,571	3,872	3,571
15	4,731	4,143	2,646	3,66	3,546
30	3,67	3,3	2,031	3,497	3,431
45	3,05	2,5	1,858	3,175	3,258
60	2,951	2,205	1,069	2,792	3,069
75	2,665	2,058	0,948	2,452	2,648
90	2,528	1,856	0,843	2,31	2,343
105	2,422	1,652	0,755	2,045	2,355
120	1,941	1,209	0,516	1,988	2,216

Tableau A-19 : Influence de la concentration du DCF sur le tertiaire (Dégradation)

t(min)	Abs 5 ppm	abs 10 ppm	Abs 15 ppm	Abs 20 ppm	Abs 25 ppm
-30	0,159	0,32	0,472	0,639	0,794
0	0,123	0,271	0,341	0,483	0,652
15	0,099	0,168	0,225	0,331	0,545
30	0,057	0,116	0,154	0,307	0,461
45	0,028	0,073	0,139	0,285	0,477
60	0,007	0,032	0,108	0,225	0,438
75	-0,004	0,012	0,095	0,201	0,408
90	-0,004	0,007	0,089	0,192	0,405
105	-0,005	0,004	0,079	0,183	0,383
120	-0,006	0,003	0,072	0,171	0,361

Tableau A-20 : Influence de la concentration du DCF sur le tertiaire (Minéralisation)

t(min)	TOC 5 ppm	TOC 10 ppm	TOC 15 ppm	TOC 20 ppm	TOC 25 ppm
-30	3,831	7,225	9,45	12,38	14,99
0	3,157	6,733	6,656	9,333	11,93
15	2,503	4,143	5,065	8,693	10,147
30	2,209	3,3	3,829	6,549	9,512
45	1,177	2,5	2,924	5,666	8,961
60	1,009	2,205	2,63	5,119	7,188
75	0,912	2,058	2,378	4,769	6,765
90	0,401	1,856	2,369	4,64	6,676
105	0,304	1,652	2,251	4,448	6,515
120	0,304	1,209	2,202	4,216	6,39

ANNEXES B : Appareils de caractérisation

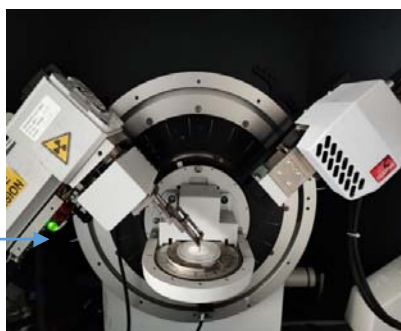


Figure B-1 : Diffractomètre des rayons X

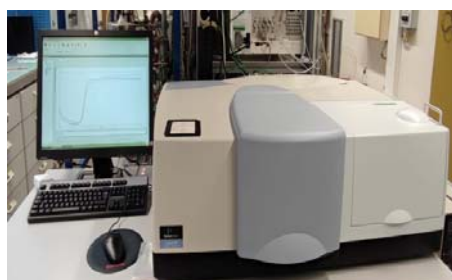


Figure B-2 : Spectromètre UV-Visible (200-700) nm

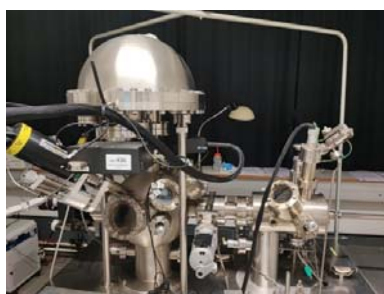


Figure B-4 : Spectromètre de photoélectrons X (XPS)



Figure B-3 : Analyseur de surface spécifique et de porosité

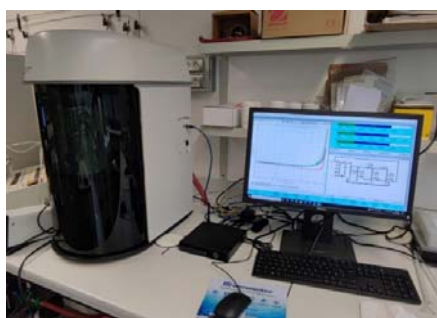


Figure-5 : Microscope électronique à balayage (MEB)



Figure B-6 : Analyseur de Carbone Organique Total (COT)



Figure B-7 : Spectrophotomètre UV-Visible

« Articles dans des revues disposant d'un comité de lecture »

First Author

1) **Abadi, M.**, Abega, A. V., Dantio Nguela, C. B., Laghzizil, A., and Robert, D. (2023). Enhanced Diclofenac Photomineralization under Solar Light Using $Ce_{1-x}Zn_xO_{2-x}$ Solid Solution Catalysts: Synergistic Effect of Photoexcited Electrons and Oxygen Vacancies. *Catalysts*, 13(8), 1181.

2) **Abadi, M.**, Laghzizil, A., and Robert, D., La- CeO_2/ZnO nanocomposites for photocatalytic mineralization of diclofenac under solar irradiation. *Journal of Photobiology and Photochemistry A: Chemistry*. 457 (2023) 115861 doi: [10.1016/j.jphotochem.2024.115861](https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2024.115861)

Co-Author

1) Labrag, J., **Abadi, M.**, Hnini, M., Bekkali, C. E., Bouziani, A. S. M. A. E., Robert, D., Nunzi, J. M. (2023). Antibiotic photocatalysis and antimicrobial activity of low-cost multifunctional $Fe_3O_4@HAp$ nanocomposites. *Journal of Environmental Health Science and Engineering*, 21(2), 429-440.

2) Labrag, J., **Abadi, M.**, Oulguidoum, A., Laghzizil, A., Nunzi, J. M., and Sauv e, S. (2023). Magnetic Fe_3O_4 -Hydroxyapatite materials as adsorbents for the removal of metals from water. *Nanotechnology for Environmental Engineering*, 8(1), 167-175.

2) Oulguidoum, A., Labrag, J., **Abadi, M.**, Essaidi, I., El Bekkali, C., and Laghzizil, A. (2022). Synthesis and properties of Ag_2S -Hydroxyapatite nanocomposite materials. *Materials Today: Proceedings*, 66, 58-62.

Communication orale

1) **Abadi, M.**, Laghzizil, A., and Robert, D. "Attendance to the "8th International Conference on Semiconductor Photochemistry (SP8) and the Thematic school for PhDs and Young Researcher" Strasbourg (09/2023).

2) **Abadi, M.**, Laghzizil, A., and Robert, D. "Photocatalytic degradation of non-steroidal anti-inflammatory drugs in water" At the 5th Catalysis and Materials department meeting organized the 14 of November at the Institute of Chemistry and Processes for Energy, Environment and Health (ICPEES) Strasbourg (2022).

3) **Abadi, M.**, Laghzizil, A., and Robert, D. “An efficient $Ce_{1-x}Zn_xO_{2-x}$ solid solution catalysts for the mineralization of diclofenac under solar light”.

Communications par affiche

4) **Abadi, M.**, Abega, A. V., Dantio Nguela, C. B., Laghzizil, A., and Robert, D. “Effective photomineralization of diclofenac using $Ce_{1-x}Zn_xO_{2-x}$ solid solution catalysts under solar light”. During the SP8 Conference hold in Strasbourg from September 11-15th 2023

5) **Abadi, M.**, Laghzizil, A., and Robert, D “La-CeO₂/ZnO semiconductor for photocatalytic mineralization of diclofenac under solar irradiation” SPEA12, Juin 2024, Belfast (UK).