

Ministère de l'enseignement Supérieur et de la recherche Scientifique

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Badji Mokhtar Annaba University  
Université Badji Mokhtar – Annaba  
Faculté de Technologie



جامعة باجي مختار – عنابة

كلية التكنولوجيا

قسم هندسة الطرائق

Département Génie des Procédés

## Thèse

Présentée pour obtenir le diplôme de

## Doctorat Troisième Cycle

Filière : Génie des procédés

Spécialité : Génie des procédés

Par :

**BAHRI Zakaria**

Thème :

**Synthèse de catalyseurs à base de zinc et leur application  
dans la dépollution des eaux**

Thèse soutenue le 23/12/2023 devant le jury composé de :

N°	Nom et prénom	Grade	Etablissement	Qualité
01	DERADJI Ahmed	Prof.	Université Badji Mokhtar -Annaba	Président
02	DJERAD Souad	Prof.	Université Badji Mokhtar -Annaba	Rapporteur
03	ZOUGAR Saida	Prof.	Université Badji Mokhtar -Annaba	Examineur
04	MESSIKH Nabil	Prof.	Université de Skikda	Examineur

2023/2024

*Synthèse de catalyseurs à base de zinc et leur application dans la  
dépollution des eaux.*

*Thèse de Doctorat 3<sup>ème</sup> cycle*

***BAHRI ZAKARIA***

*Master en Génie Chimique*

*Licence en Génie des procédés*

**Abstract:**

This study focused on the synthesis and characterization of zinc-based catalysts using different zinc salt precursors, reducing agents, and pH conditions. The catalyst compositions varied depending on these three parameters resulting in different proportions of zinc species.

The synthesized catalysts were evaluated for their efficiency in degrading the azo dye BR29 in the presence of persulfate. The addition of these catalysts significantly increased the degradation yields of Basic Red 29 BR29 compared to persulfate alone. Catalysts containing multiple zinc species exhibited superior activity compared to commercial zinc oxide or single-species catalysts.

Operational parameters influenced the persulfate activation process, but catalysts with multiple species showed reduced dependence on these conditions. The study also investigated the degradation mechanism and identified the main reactive species responsible for BR29 degradation. The synergistic effects of persulfate activation with hydrogen peroxide and ultrasonic irradiation were explored, leading to reduced reaction times for complete dye degradation.

Additionally, the efficiency of catalysts synthesized from zinc acetate was evaluated in the photodegradation of a basic Fuchsine dye. The catalyst synthesized in a basic medium using sodium sulfite exhibited the highest effectiveness compared to others catalysts.

Furthermore, the study investigated the impact of external magnetic fields on persulfate activation for the removal of azo dyes. The results demonstrated that the application of magnetic fields significantly increased the efficiency of dye oxidation, even at lower temperatures. Both homogeneous and heterogeneous systems showed improved removal efficiencies with the addition of a magnetic field.

**Keywords:** Zinc reduction; Sodium sulfite, Sodium thiosulfate, Zinc multi species, Persulfate activation, AOPs, Photocatalyst, Magnetic fields.

---

## Résumé

Cette étude est consacrée à la synthèse et la caractérisation de catalyseurs à base de zinc en utilisant différents précurseurs de zinc, agents réducteurs et conditions de pH. La variation de ces trois paramètres a donné lieu à des catalyseurs avec différentes compositions d'espèces de zinc.

Les catalyseurs synthétisés ont été évalués pour leur efficacité dans la dégradation du colorant azoïque BR29 en présence de persulfate. L'ajout de ces catalyseurs a considérablement augmenté les rendements de dégradation de Basic Red 29 BR29 par rapport au persulfate seul. Les catalyseurs contenant plusieurs espèces de zinc ont présenté une activité supérieure par rapport à l'oxyde de zinc commercial ou aux catalyseurs à une seule espèce. Les paramètres opératoires ont influencé le processus d'activation du persulfate, mais les catalyseurs à plusieurs espèces ont montré une dépendance réduite à ces conditions. L'étude a également examiné le mécanisme de dégradation et identifié les principales espèces réactives responsables de la dégradation de BR29. Les effets synergiques de l'activation du persulfate avec le peroxyde d'hydrogène et l'irradiation ultrasonique ont été explorés, ce qui a permis de réduire les temps de réaction pour une dégradation complète du colorant.

De plus, l'efficacité des catalyseurs synthétisés à partir d'acétate de zinc a été évaluée dans la photodégradation de la Fuchsine basique. Le catalyseur synthétisé dans un milieu alcalin avec le sulfite de sodium a présenté la plus grande efficacité par rapport aux autres catalyseurs.

Par ailleurs, l'étude a examiné l'impact des champs magnétiques externes sur l'activation du persulfate pour l'élimination des colorants azoïques. Les résultats ont montré que l'application de champs magnétiques augmente significativement l'efficacité de l'oxydation des colorants, même aux basses températures. Les systèmes homogènes et hétérogènes ont tous les deux montré des efficacités améliorées d'élimination avec l'ajout d'un champ magnétique.

**Mots clés :** Réduction du zinc ; Sulfite de sodium, Thiosulfate de Sodium, Espèces multiples de zinc, Activation du persulfate, AOPs, Photocatalyseur, Champs magnétique

---

## المخلص

ركزت هذه الدراسة على توليف وتوصيف المحفزات القائمة على الزنك باستخدام سلائف ملح الزنك المختلفة ، و العوامل الاختزال وظروف الأس الهيدروجيني مختلفة. اختلفت تركيبات الحفاز باختزال العوامل ومستويات الأس الهيدروجيني ، مما أدى إلى نسب مختلفة من أنواع الزنك. أثر الأس الهيدروجيني على حجم البلورات والنسب النسبية لمكونات المحفز.

تم تقييم المحفزات المركبة لكفاءتها في تحلل صبغة الأزو BR29 في وجود بيرسلفات. أدت إضافة هذه المحفزات إلى زيادة كبيرة في كفاءة تحلل BR29 مقارنةً بيرسلفات وحده. أظهرت المحفزات التي تحتوي على أنواع متعددة من الزنك نشاطاً فائقاً مقارنةً بأكسيد الزنك التجاري أو محفزات النوع الواحد. أثرت المعلمات التشغيلية على عملية تنشيط بيرسلفات ، لكن المحفزات متعددة الأنواع أظهرت اعتماداً منخفضاً على هذه الظروف. بحثت الدراسة أيضاً في آلية التحلل وحددت الأنواع التفاعلية الرئيسية المسؤولة عن تدهور BR29. تم استكشاف التأثيرات التآزرية لتنشيط بيرسلفات مع بيروكسيد الهيدروجين والتشعيع بالموجات فوق الصوتية ، مما أدى إلى تقليل أوقات التفاعل لتحلل الصبغة بالكامل.

بالإضافة إلى ذلك ، تم تقييم كفاءة المحفزات المصنعة من أسيتات الزنك في التحلل الضوئي لصبغة Fuchsin القاعدية. المحفز المركب في وسط قاعدي مع كبريتات الصوديوم أظهر أعلى كفاءة مقارنةً بالمحفزات الأخرى.

علاوة على ذلك ، بحثت الدراسة في تأثير المجالات المغناطيسية الخارجية على تنشيط بيرسلفات لإزالة أصباغ الأزوتية. أظهرت النتائج أن تطبيق المجالات المغناطيسية زاد بشكل كبير من كفاءة أكسدة الصبغة ، حتى في درجات الحرارة المنخفضة. أظهر كل من الأنظمة المتجانسة وغير المتجانسة كفاءة إزالة متزايدة مع إضافة مجال مغناطيسي.

**الكلمات المفتاحية:** تقليل الزنك؛ كبريتات الصوديوم ، ثيوسلفات الصوديوم ، الزنك متعدد الأنواع ، تنشيط بيرسلفات ، AOPs ، محفز ضوئي ، المجالات المغناطيسية.

## Publication est communications liées à cette thèse

### Publication internationale :

- 1- **Bahri, Z.**, Djerad, S., & Nouri, L. (2023). Oxidative degradation of Basic Red 29 by persulfate activated by sulfur composite zinc. *physica status solidi (a)*, 2022, 2200565.

### Communications:

- 1- **Bahri, Z.**, Djerad, S. L'oxydation avancée du Basic Red 29 avec persulfate catalysé par l'oxide de zinc. 1<sup>er</sup> journée nationale sur « analyse de Cycle de vie, Eco-conception, Eco-Education, Eco-innovation au service du développement durable. 11 Février 2020, université de Boumerdes.
- 2- **Bahri, Z.**, Djerad, S. Utilisation du persulfate catalysé par le zinc dans l'oxydation du Basic Red 29. XIII Journée Maghrébines des Sciences des Matériaux **JMSM'2020**. 9-11 Mars 2020, université d'Oran1 Ahmed Ben Bella.
- 3- **Bahri, Z.**, Djerad, S. Synthesis and characterization of ZnO nanoparticles in order to uses it as excellent catalyst with potassium peroxydisulfate for dye decomposition. 2<sup>ed</sup> international Symposium on Materials Chemistry **ISyMC'2021**. 16-20 Mai 2022, université de Boumerdes.
- 4- **Bahri, Z.**, Djerad, S. Zinc oxide synthesis and its use in advanced oxidation of organic water pollutant. The first International Seminar on Materials Synthesis and Environmental Monitoring **ISMSEM'2022**. 7-9 Février 2022, université Kasdi Merbah Ouargla.
- 5- **Bahri, Z.**, Djerad, S. Zinc-base catalyst properties and their effectiveness for dye removal by sulfate radical-base advanced oxidation process: effect of synthetics parameters. 2<sup>ed</sup> International Workshop on Environmental Engeneering **IWEE 2022**. 3-4 Décembre 2022, université Farhat Abbas Sétif 1.
- 6- **Bahri, Z.**, Djerad, S. The effectiveness of zinc multicomponent catalyst in persulfate's activation for oxidative degradation of azo dyes. 1<sup>st</sup> international conference on Innovative Materials for Sustaible Development **Inno-MDS 2022**. 13-14 Décembre 2022, université Badji Mokhtar Annaba.

## *Dédicaces*

*Je dédie ce Modeste travail à L'âme de mon père  
Qui nous a quittés il y'a trois mois. Qu'allah ait  
pitié de lui*

## *Remerciements*

Tout d'abord, j'exprime ma profonde gratitude envers mon encadreuse, la Prof. Souad Djerad, la directrice du Laboratoire de Génie de l'Environnement à l'Université Badji Mokhtar - Annaba. Son exceptionnelles guidance, son expertise et son soutien indéfectible ont été inestimables tout au long de cette recherche. Je lui suis sincèrement reconnaissant pour son mentorat dévoué, nos innombrables heures de discussions et ses précieux commentaires, qui m'ont constamment inspiré à repousser les limites de ma recherche.

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements aux membres du jury qui ont généreusement consacré leur temps et accepté d'évaluer ce travail. J'ai l'honneur d'avoir eu l'opportunité de bénéficier de leur profonde connaissance et de leurs critiques constructives. Un merci spécial au Prof. Ahmed Derradji de l'Université Badji Mokhtar - Annaba, qui a gracieusement accepté de présider la soutenance de thèse. Je suis également reconnaissant au Prof. Saida Zougar de l'Université Badji Mokhtar - Annaba et au Prof. Nabil Messikh de l'Université de Skikda d'avoir accepté de faire partie du jury pour cette recherche.

Enfin, je tiens à exprimer ma profonde gratitude envers tous mes amis, proches et lointains, qui m'ont apporté un soutien constant, des moments de rire et un soutien émotionnel tout au long des hauts et des bas de ce parcours académique. Votre présence dans ma vie a rendu la poursuite du savoir une expérience joyeuse et épanouissante.

Bien que j'aie cherché à reconnaître tous ceux qui ont joué des rôles importants dans la réalisation de cette thèse, je m'excuse si j'ai omis involontairement certaines personnes. Sachez que vos contributions sont sincèrement appréciées et ont joué un rôle essentiel dans la réussite de cette recherche.

---

 Table de matière

Liste des Tableaux

Liste des Figures

Introduction générale ..... 1

Chapitre I :

Revue Bibliographique

Introduction..... 6

I.1 Pollution de l'eau par les colorants..... 6

I.1.1 Colorants et pigments : définition, structure et propriétés ..... 7

I.1.2 Classification des colorants textiles ..... 8

a- Classification basée sur la nature ionique ..... 8

b- Classification basée sur la structure chimique..... 9

I.1.3 Effet des colorants sur la santé et l'environnement ..... 11

I.2 Généralité sur le Zinc ..... 12

I.2.1 Propriétés du ZnO et ZnS..... 13

I.2.2 Les méthodes de synthèse ..... 16

I.2.2.1 Synthèse physique :..... 17

I.2.2.2 Synthèse biologique (verte) : ..... 17

I.2.2.3 Synthèse chimique..... 17

I.2.3 Caractérisation des poudres à base de zinc ..... 22

I.2.3.1 Analyse spectroscopique (UV- visible) : ..... 22

I.2.3.2 Diffraction des rayons X : ..... 22

I.2.3.3 Microscope électronique à balayage..... 23

I.2.3.4 Microscope électronique à transmission..... 23

---

I.2.2.3.5 Mesures de la surface spécifique.....	23
I.2.4 Applications du Zn dans le traitement des eaux usées : .....	24
I.3 Procédés d'oxydation avancés (PAOs) pour le traitement des eaux .....	25
I.3.1 Procédé d'oxydation photocatalytique : .....	28
I.3.1.1 Principes de la photocatalyse.....	28
I.3.1.2 Classification des photocatalyseurs .....	31
I.3.1.3 Paramètres influençant la photocatalyse : .....	33
I.3.1.4 Photocatalyseur à base d'oxyde : Cas du ZnO : .....	40
I.3.1.5 Photocatalyseur à base sulfide : Cas du ZnS : .....	44
I.3.2 Procédés d'oxydation avancés basés sur les radicaux sulfates : .....	46
I.3.2.1 Les méthodes d'activation du PS et PMS : .....	48
I.3.2.2 Activation thermique (Activation par la température) : .....	48
I.3.2.3 Activation par une source d'énergie : .....	49
I.3.2.4 Activation par les métaux de transition et les oxydes métalliques : .....	55
I.3.2.5 Activation alcaline.....	59
I.3.2.6 Activation par les systèmes hybrides .....	60
I.3.2.7 Les facteurs influençant l'oxydation des composés organiques par le persulfate	61
I.3.2.8 Identification des radicaux sulfates.....	63
I.4 Élimination des polluants organiques assistée par le champ magnétique.....	65
I.4.1 Mécanismes du traitement des eaux usées amélioré par les champs magnétiques.....	66
I.4.1.1 Effets physico-chimiques du champ magnétique sur le traitement des eaux usées	66
I.4.2 Méthodes de réalisation du champ magnétique .....	70
I.4.3 Application du champ magnétique dans le traitement des eaux usées.....	72
I.4.4 Conclusion .....	75
Références.....	77

## Chapitre II :

*Dégradation du Basic Red 29 par le persulfate activé par des catalyseurs à base zinc*

<i>Introduction</i> .....	94
<i>II.1 Matériels et méthodes</i> .....	94
<i>II.1.1 Réactifs chimiques utilisé</i> .....	94
<i>II.1.2 Synthèse du Zinc</i> .....	95
<i>A- Réduction avec le sulfite de sodium</i> .....	96
<i>B- Réduction avec thiosulfate de sodium</i> .....	96
<i>II.1.3 Méthodes de Caractérisation</i> .....	96
<i>II.1.4 Etude de la dégradation de BR29 par le persulfate activé par le zinc</i> .....	97
<i>II.2 Résultats et Discussion</i> .....	98
<i>II.2.1 Caractérisation des échantillons de Zn synthétisés</i> .....	98
<i>II.2.1.1 Analyses par diffraction des rayons X (DRX) :</i> .....	98
<i>II.2.1.2 Analyses par microscopie électronique à balayage (MEB)</i> .....	103
<i>II.2.1.3 Analyses Par fluorescence X</i> .....	104
<i>II.2.1.4 Analyses de surface spécifique :</i> .....	105
<i>II.2.2 Oxydation du Basic Red 29 par persulfate on milieu homogène :</i> .....	106
<i>II.2.2.1 Effet de concentration initial de persulfate :</i> .....	106
<i>Effet de la température de réaction :</i> .....	108
<i>Effet de pH :</i> .....	109
<i>II.2.3 Oxydation du Basic Red 29 par persulfate en milieux hétérogènes :</i> .....	111
<i>II.2.3.2 Effet des paramètres opératoires sur la réaction de dégradation du BR29 par le système PS/Zn</i> .....	111
<i>II.2.3.1 Analyse comparative entre les catalyseurs à l'activer du PS dans des conditions optimales</i> .....	124

---

<i>II.2.4 Vérification de la durabilité des catalyseurs et les mécanismes possibles de dégradation du BR29</i> .....	129
<i>II.2.5 Identification des espèces réactives</i> .....	135
<i>II.2.6 Effet de la combinaison d'ultrasons et de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> avec SR-POA</i> .....	137
<i>II.2.6.1 combinaison d'ultrasons avec SR-POA</i> .....	137
<i>II.2.6.2 Combinaison d'ultrasons et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> avec SR-POA</i> .....	141
<i>II.3 Conclusion</i> .....	144
<i>Références</i> .....	146

### Chapitre III :

#### *Amélioration de la performance d'oxydation des systèmes Zinc/Persulfate par des champs magnétiques externes (CME)*

<i>Introduction</i> .....	153
<i>III.1 Matériels et méthodes</i> .....	154
<i>III.1.1 Réactifs chimiques utilisés</i> .....	154
<i>III.1.2 Mode opératoire</i> .....	154
<i>III.2 Résultats et Discussion</i> .....	156
<i>III.2.1 Effet de l'orientation du champ magnétique</i> .....	156
<i>III.2.2 Effet de l'intensité du champ magnétique</i> .....	160
<i>III.2.3 Effet de la température</i> .....	162
<i>III.2.4 Effet du pH initial de la solution du colorant</i> .....	165
<i>III.2.5 Vérification du phénomène de la mémorisation magnétique</i> .....	166
<i>III.2.6 Effet de champs magnétique sur le système Persulfate/Zinc</i> .....	167
<i>III.3 Conclusion</i> .....	172
<i>References</i> .....	174

## Chapitre IV :

*Etude des performances photocatalytiques des catalyseurs synthétisés*

<i>Introduction</i> .....	176
<i>IV.1 Matériels et méthodes</i> .....	177
<i>IV.1.1 Produits chimiques utilisés</i> .....	177
<i>IV.1.2 Méthodes de synthèse des catalyseurs</i> .....	177
<i>IV.1.3 Caractérisation des produits obtenus</i> .....	177
<i>IV.1.4 Mode opératoire pour la réaction d'oxydation photocatalytique de la Fuchsine basique (FB)</i> .....	178
<i>IV.2 Résultat et Discussions</i> .....	178
<i>IV.2.1 Caractérisation des échantillons de zinc synthétisés</i> .....	178
<i>III.2.1.1 Analyses par DRX</i> :.....	178
<i>III.3.3 Paramètres influençant la dégradation photocatalytique de la Fuchsine basique</i> 182	
A- <i>Effet de la concentration initiale du colorant</i> .....	182
B- <i>Effet de la masse du catalyseur</i> .....	185
C- <i>Effet de la température de réaction</i> :.....	187
D- <i>Effet du pH de la solution du colorant</i> : .....	191
<i>IV.3.1 Études de la dégradation photocatalytique de la FB en présence de différents catalyseurs à base de zinc</i> .....	193
<i>III.3.4 Effet de l'addition de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></i> .....	200
<i>III.3.4.1 Procédé UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (homogène)</i> .....	200
<i>III.3.4.2 Procédé UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Zn (milieu hétérogène)</i> .....	202
<i>III.3.5 Effet de l'addition de K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>2</sub></i> :.....	204
<i>III.3.5.1 Procédé UV/K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (homogène)</i> .....	204
<i>III.3.5.2 Procédé UV/K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Zn (hétérogène)</i> .....	205

<i>III.3.6 Évaluation comparative de différents procédés de traitement sur l'élimination du colorant BF.</i> .....	208
<i>III.3.7 études de la recyclabilité des catalyseurs</i> .....	209
<i>III.4 Conclusion</i> .....	215
<i>References</i> .....	217

**Liste des tableaux**

*Chapitre I : Revue Bibliographique*

Tableau I. 1 Les différents groupes chromophores et auxochromes sont classifiés par intensité croissante .-----	8
Tableau I. 2 Classification selon Colleur Index et Propriétés physico-chimiques du Basic Red 29,et Basic Fushing .-----	9
Tableau I. 3 Résumé de quelques articles synthétisant la ZnO et ZnS.-----	20
Tableau I. 4 Le potentiel d'oxydation des radicaux lors des processus d'oxydation. -----	28
Tableau I. 5 bande de valence ; CB, bande de conduction ; et Eg, énergie de la bande interdite de quelque semiconducteurs . -----	34
Tableau I. 6 des exemples sur la dégradation photocatalytique des colorant par ZnO -----	43
Tableau I. 7 des exemples sur la dégradation photocatalytique des colorant par ZnS -----	46
Tableau I. 8 quelque différences entre H2O2 et PS,PMS -----	48
Tableau I. 9 Résumé de quelques études ayant utilisé l'activation thermique de PS et PMS -----	51
Tableau I. 10 Résumé de quelques études ayant utilisé l'activation par US de PS et PMS -----	53
Tableau I. 11 Résumé de quelques études ayant utilisé l'activation par rayonnement UV-C de PS et PMS -----	56
Tableau I. 12 Résumé de quelques études ayant utilisé l'activation par les métaux de transition de PS et PMS. -----	61
Tableau I. 13 Résumé de quelques études ayant utilisé l'activation hybride de PS et PMS -----	63
Tableau I. 14 Constances de vitesse de réaction de différent agent de piéger des radicaux -----	67
Tableau I. 15 Résumé de quelques études sur l'impact des champs magnétiques sur le traitement des eaux usées et l'élimination des colorants -----	78

*Chapitre II :*

*Dégradation du Basic Red 29 par le persulfate activé par des catalyseurs à base zinc*

Tableaux II. 1 Les propriétés caractéristiques des différents échantillons produits -----	103
Tableaux II. 2 Résultats de caractérisation des échantillons obtenus par FRX. -----	106
Tableaux II. 3 Résultat de caractérisation des échantillons obtenus par BET -----	107

Tableaux II. 4 Valeurs des constantes de vitesses en fonction de dosage massique des différents catalyseurs----- 116

Tableaux II. 5 Valeurs des constantes de vitesses en fonction de différentes températures de fonctionnement ----- 118

Tableaux II. 6 Les propriétés caractéristiques des différents échantillons produits après réaction d'oxydation du BR29 à 0,2 mM PS à une concentration de 2 mM en présence de 5 mg de catalyseurs à 40 °C et 100 tpm ----- 135

*Chapitre III :*

*Amélioration de la performance d'oxydation des systèmes Zinc/Persulfate par des champs magnétiques externes (CME)*

Tableaux III. 1 Variation de la constante de vitesse de réaction d'oxydation en fonction de différents systèmes, assistée par des champs magnétiques d'intensités variables. .... 173

*Chapitre IV :*

*Etude des performances photocatalytiques des catalyseurs synthétisés*

Tableaux IV. 1 Les propriétés des différents échantillons produits----- 185

Tableaux IV. 2 Variation de la cinétique de la réaction de décoloration du BF pour différentes concentrations initiales.----- 188

Tableaux IV. 3 Variation de la cinétique de la réaction de dégradation du BF pour différentes masses de photocatalyseurs ----- 191

Tableaux IV. 4 Variation de la cinétique de la réaction de dégradation du BF en fonction de la température ----- 194

Tableaux IV. 5 Variation de la cinétique de dégradation du BF pour différents pH de solution 197

Tableaux IV. 6 Comparaison de nos échantillons synthétisés au laboratoire à des photocatalyseurs multi-composants trouvés dans la littérature. ----- 204

Tableaux IV. 7 Les effets synergiques du peroxyde d'hydrogène (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) et du persulfate (K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) ----- 214

Tableaux IV. 8 Les caractéristiques des différents échantillons produits après la réaction de photooxydation du BF ----- 219

---

**Liste des figures**
*Chapitre I :**Revue Bibliographique*

Figure I. 1 Le spectre électromagnétique -----	8
Figure I. 2 Classification basé sur la nature ionique : Propriétés, Toxicité, et Classification Chimique -----	9
Figure I. 3 Classification basée sur la structure chimique -----	10
Figure I. 4 Différentes structures de particules à base de Zn : 1- roche rocheuse cubique, 2- blende de zinc cubique, 3- wurtzite hexagonale. -----	16
Figure I. 5 Différentes dimensions de nanoparticules à base de zinc -----	16
Figure I. 6 Des Exemples de différents procédés POA -----	27
Figure I. 7 Bandes de valence et de conduction pour différents types de matériaux -----	30
Figure I. 8 Graphique montrant le fonctionnement de base du photocatalyseur photocatalyse. --	31
Figure I. 9 Classification des semiconducteurs : (a) différents types de semiconducteurs binaires, (b) relation entre les différents types de semiconducteurs binaires, ternaires et quaternaires. -----	33
Figure I. 10 Les étapes d'oxydation photocatalytique hétérogène par ZnO. -----	41
Figure I. 11 La structure du PS et du PMS.-----	50
Figure I. 12 schémas représentative l'activation : (a) Alcaline et (b) Rayonnement UV -----	55
Figure I. 13 Activation du peroxymonosulfate (PMS) et du peroxydisulfate (PS) par des processus de transfert d'électrons et d'énergie. -----	58
Figure I. 14 Représentation schématique de l'activation du PMS dans (a) un système homogène et (b) un système hétérogène.-----	59
Figure I. 15 Activation des mécanismes de PMS et PS par les métaux de transition.-----	59
Figure I. 16 le phénomène de réarrangement des particules chargées par intensité du champ magnétique -----	71
Figure I. 17 schématique de l'expérience de Huang et al, sur l'effet de champ magnétique externe pour améliorer la dégradation photocatalytique de l'orange de méthyle (MO)-----	73
Figure I. 18 différents modes d'existence de champs magnétiques : a) champ magnétique statique, b) champ magnétique tournant et c) champ magnétique pulsé -----	75

Figure I. 19 mécanisme simplifié de la façon dont le champ magnétique assiste à la décomposition des contaminants organiques : cas d'absorption (a), cas photocatalyse (b) et cas d'oxydation catalytique -----77

Chapitre II :

*Dégradation du Basic Red 29 par le persulfate activé par des catalyseurs à base zinc*

Figure II. 1 Résultat de la caractérisation des échantillons obtenus par DRX, (a) Zn<sub>1</sub>, (b) Zn<sub>2</sub> (c) Zn<sub>3</sub> et (d) Zn<sub>4</sub>----- 100

Figure II. 2 Résultat de la caractérisation des échantillons obtenus par MEB, (a) Zn<sub>1</sub>, (b) Zn<sub>2</sub> (c) Zn<sub>3</sub> et (d) Zn<sub>4</sub>----- 104

Figure II. 3 Résultat de caractérisation des échantillons obtenus par BET, (a) Zn<sub>1</sub>, (b) Zn<sub>2</sub> et (c) Zn<sub>3</sub> ----- 106

Figure II. 4 Effet de la concentration initiale du PS (a), de la température (b), variation des constantes de vitesse en fonction de concentration initiale du PS (c) et variation de constantes de vitesse en fonction de températures de réaction (d) ----- 108

Figure II. 5 Effet du pH initial (a) et variation des constantes de vitesse en fonction du pH initial (d).----- 111

Figure II. 6 Effet de dosage massique de différents catalyseurs en efficacité de dégradation de BR29 : Zn<sub>1</sub>(a), Zn<sub>2</sub>(b) Zn<sub>3</sub>(c) et Zn<sub>4</sub>(d)----- 114

Figure II. 7 Effet de température de réaction en efficacité de dégradation de BR29 : Zn<sub>1</sub>(a), Zn<sub>2</sub>(b) Zn<sub>3</sub>(c) et Zn<sub>4</sub>(d)----- 117

Figure II. 8 Effet de pH initial de solution sur l'efficacité de décoloration du BR29 en utilisant, Zn<sub>1</sub> (a), Zn<sub>2</sub> (b), Zn<sub>3</sub> (c) et Zn<sub>4</sub> (d).----- 119

Figure II. 9 L'effet des cations lié à persulfate (a) et Effet de l'ajout de l'échantillon de zinc sur l'efficacité de de dégradation de BR29 par persulfate d'ammonium (b)----- 121

Figure II. 10 Effet de température de réaction en avec l'échantillon Zn<sub>1</sub> (a), Zn<sub>2</sub>(b),Zn<sub>2</sub>(c) et Zn<sub>4</sub>(d) sur l'oxydation du BR29 par persulfate d'ammonium----- 123

Figure II. 11 Effet de la masse du catalyseur Zn<sub>1</sub> (a), Zn<sub>2</sub>(b),Zn<sub>3</sub> (c) et Zn<sub>4</sub> (d) sur l'oxydation du BR29 par persulfate d'ammonium ----- 124

---

Figure II. 12 Effet de pH initial de réaction en avec l'échantillon Zn <sub>1</sub> (a), Zn <sub>2</sub> (b), Zn <sub>3</sub> (c) et Zn <sub>4</sub> (d) sur l'oxydation du BR29 par persulfate d'ammonium-----	125
Figure II. 13 Effet de l'ajout de l'échantillons de zinc sur l'efficacité de de dégradation de BR29 (a) et Effet de l'ajout de l'échantillons de zinc sur la variation de constantes de vitesses de réactions (b).-----	126
Figure II. 14 Variation du spectre d'absorption UV-Visible au cours de réaction d'oxydation du BR29 : PS seul (a), PS/Zn <sub>1</sub> (b), PS/Zn <sub>2</sub> (c), PS/Zn <sub>3</sub> (d) et PS/Zn <sub>4</sub> (e).-----	128
Figure II. 15 Caractérisation par DRX du zinc multi-composé Zn <sub>1</sub> après réaction oxydation du BR29 à 0,2 mM PS à une concentration de 2 mM en présence de 5 mg de catalyseurs à 40 °C et 100 tr/min-----	131
Figure II. 16 Caractérisation par DRX du zinc multi-composé Zn <sub>2</sub> après réaction oxydation du BR29 à 0,2 mM PS à une concentration de 2 mM en présence de 5 mg de catalyseurs à 40 °C et 100 tr/min-----	132
Figure II. 17 Caractérisation par DRX du zinc multi-composé Zn <sub>3</sub> après réaction oxydation du BR29 à 0,2 mM PS à une concentration de 2 mM en présence de 5 mg de catalyseurs à 40 °C et 100 tr/min-----	133
Figure II. 18 Caractérisation par DRX du zinc multi-composé Zn <sub>4</sub> après réaction oxydation du BR29 à 0,2 mM PS à une concentration de 2 mM en présence de 5 mg de catalyseurs à 40 °C et 100 tpm -----	134
Figure II. 19 Addition de scavengers à 0,1 M aux systèmes RS-POA contenant 5 mg de Zn <sub>2</sub> (a), ou 5 mg de Zn <sub>4</sub> (b) et de PS seul (c).-----	138
Figure II. 20 effet de combinaison d'ultrasons avec les systèmes SR-POA: US et PS seuls (a), effet d'addition des catalyseurs au système PS/US (b) effet d'agitation au système US/PS/Zn <sub>2</sub> (c) et effet d'agitation au système US/PS/Zn <sub>4</sub> (d)-----	141
Figure II. 21 Effet de l'US à 40 kHz et de l'ajout de 1 mM H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> sur la dégradation du BR29 :effet de différents systèmes (a) et effet de différents catalyseurs (b).-----	143
Figure II. 22 Variation du spectre d'absorption UV-Visible au cours de réaction d'oxydation du BR29 : US/PS/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> seul (a), US/PS/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Zn <sub>2</sub> (b), US/PS/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Zn <sub>2</sub> (c).-----	145

---

Chapitre III :

*Amélioration de la performance d'oxydation des systèmes Zinc/Persulfate par des champs magnétiques externes (CME)*

Figure III. 1 Schéma d'un aimant annulaire avec les illustrations des diamètres extérieurs (Ra) et intérieurs (Ri) (photo depuis internet)----- 157

Figure III. 2 Montage schématique de l'expérience de l'effet d'orientation du champ magnétique : champ magnétique (CM) généré par un aimant situé en bas (a) et sur les côtés (b) du bécher de réaction de décoloration du BR29.----- 159

Figure III. 3 Effet de l'orientation du champ magnétique sur la dégradation du colorant Basic Red 29 (BR29) : comparaison entre le CM généré par un aimant situé en bas et sur les côtés d'une fiole de 250 ml (a), la cinétique de la dégradation du CM en bas et sur les côtés (b), l'effet de la répulsion ou de l'attraction bipolaire (c) et la comparaison entre la réaction réalisée dans une fiole de 100 ml et une fiole de 250 ml. ----- 161

Figure III. 4 Effet de l'intensité du champ magnétique: réaction d'oxydation menée en bécher 250 ml (a), menée en bécher 100 ml (b), la cinétique de dégradation réaction d'oxydation menée en bécher 250 ml (c) et cinétique de dégradation réaction d'oxydation menée en bécher 100 ml (d). ----- 163

Figure III. 5 Effet de dépendance à la température: réaction menée en bécher 100 ml (a) et réaction menée en bécher 250 ml (b).----- 165

Figure III. 6 Variation du spectre d'absorption UV-Visible au cours de réaction d'oxydation menée dans un bécher 100mL du BR29 par PS exposé à un CM généré par un aimant 2,5 à une température de : 20°C (a) et 50°C (b) ----- 166

Figure III. 7 Effet de pH de la solution du colorant ----- 168

Figure III. 8 Effet de la mémorisation magnétique (a), cinétique de dégradation réaction d'oxydation avant et après retraitement d'CM.----- 169

Figure III. 9 Effet des champs magnétiques externes (CM) avec différentes intensités sur l'amélioration de l'activation du PS pour l'oxydation de BR29 : cas de Zn<sub>2</sub> (a), Zn<sub>3</sub> (b) et Zn<sub>4</sub> (c) à 20°C. ----- 171

---

Figure III. 10 Spectres d'absorption UV-Visible au cours de réaction d'oxydation des différents systèmes: $Zn_2/CM$ (2,5cm) (a), PS seul, $PS/Zn_2$ , et $PS/Zn/CM$ (2,5cm) à 20°C. -----	172
Figure III. 11 Effet de la masse de catalyseur et des intensités de champ magnétique sur l'efficacité de la dégradation de BR29 : $Zn_2$ (a), $Zn_3$ (b) et $Zn_4$ (c). -----	174

#### *Chapitre IV :*

##### *Etude des performances photocatalytiques des catalyseurs synthétisés*

Figure IV. 1 Diagrammes de diffraction des rayons X (DRX) des échantillons obtenus $Zn_1'$ (a), $Zn_2'$ (b) et $Zn_3'$ (c). -----	183
Figure IV. 2 Effet de la concentration initiale de BF sur l'efficacité de décoloration en utilisant, $Zn_1'$ (a), $Zn_2'$ (b), $Zn_3'$ (c) et $Zn_4$ (d). -----	187
Figure IV. 3 Effet de la masse du catalyseur sur l'efficacité de décoloration du BF en utilisant, $Zn_1'$ (a), $Zn_2'$ (b), $Zn_3'$ (c) et $Zn_4$ (d). -----	190
Figure IV. 4 Effet de température sur l'efficacité de décoloration du BF en utilisant, $Zn_1'$ (a), $Zn_2'$ (b), $Zn_3'$ (c) et $Zn_4$ (d). -----	193
Figure IV. 5 Effet du pH initial de la solution du colorant sur la dégradation du BF en utilisant $Zn_1'$ (a), $Zn_2'$ (b), $Zn_3'$ (c) et $Zn_4$ (d). -----	196
Figure IV. 6 Dégradation de BF sous différents échantillons de photocatalyseurs (a) et la cinétique de dégradation (b). -----	199
Figure IV. 7 Variation du spectre d'absorption UV-Visible au cours de réaction d'oxydation du BF en présence de $Zn_1'$ (a), $Zn_2'$ (b) et $Zn_3'$ (c) -----	200
Figure IV. 8 Schéma d'un catalyseur composé de 2 espèces de zinc $ZnO-ZnS$ explique le mécanisme de transport des électrons et des trous [31]. -----	202
Figure IV. 9 La Photodégradation de BF sous différentes concentrations de $H_2O_2$ (a) et sa cinétique de dégradation (b). -----	206
Figure IV. 10 Effet de l'ajout de peroxyde d'hydrogène sur la dégradation photocatalytique du BF en utilisant les échantillons fabriqués au laboratoire $Zn_1'$ (a), $Zn_2'$ (b), $Zn_3'$ (c) et $Zn_4$ (d). -----	208
Figure IV. 11 La Photodégradation de BF sous différentes concentrations de PS (a) et sa cinétique de dégradation (b). -----	210

---

Figure IV. 12 L'impact de l'ajout externe de persulfate (PS) sur la dégradation photocatalytique du BF en utilisant les échantillons fabriqués en laboratoire, Zn<sub>1</sub>' (a), Zn<sub>2</sub>' (b), Zn<sub>3</sub>' (c) et Zn<sub>4</sub> (d). 212

Figure IV. 13 Spectres XRD concernant l'échantillon Zn<sub>1</sub>' après son utilisation pour la photodégradation du BF----- 215

Figure IV. 14 Schémas XRD concernant l'échantillon Zn<sub>2</sub>' après son utilisation dans la photodégradation du BF----- 216

Figure IV. 15 Schémas XRD concernant l'échantillon Zn<sub>3</sub>' après son utilisation dans la photodégradation du BF----- 217

Figure IV. 16 Schémas XRD concernant l'échantillon Zn<sub>4</sub> après son utilisation pour la photodégradation du BF----- 218

# *Introduction Générale*

## **Introduction Générale**

La pollution de l'eau résultant de rejets d'effluents colorés de divers procédés industriels représente un défi environnemental majeur [1-3]. La présence de ces colorants dans les cours d'eau non seulement diminue leur attrait esthétique, mais présente également des risques potentiels pour la santé des organismes aquatiques et des êtres humains [3]. Par conséquent, le développement de méthodes efficaces, durables et respectueuses de l'environnement pour éliminer ce type de polluants des eaux usées est essentiel [4]. Les procédés d'oxydation avancés (POAs) se sont révélés être des stratégies efficaces pour éliminer divers contaminants des eaux. Ces procédés utilisent des espèces radicalaires oxydantes et non sélectives pour dégrader les polluants organiques. Parmi les différents POAs, les procédés basés sur les radicaux sulfates (RS-POA) et la dégradation photocatalytique ont suscité une attention considérable en raison de leur grande efficacité et de leur polyvalence [5, 6].

Ces dernières années, l'activation des persulfates (PS) pour l'oxydation des polluants organiques a suscité beaucoup d'intérêt en raison de sa capacité à produire des radicaux sulfates hautement efficaces dans des conditions modérées [7]. Les catalyseurs à base de métaux de transition ont montré un potentiel remarquable pour accélérer la dégradation des polluants en activant le persulfate [7]. Les catalyseurs à base de zinc ont montré une activité prometteuse dans les processus d'activation. Cependant, comme tout processus chimique, l'efficacité de l'activation est influencée par différents facteurs, notamment la composition du catalyseur, les conditions de réaction, le pH, la température, les conditions hydrodynamiques, etc.

Pour surmonter certaines limitations de l'activation du persulfate et améliorer son activité catalytique, l'intégration de champs magnétiques aux procédés d'activation s'est révélée être une approche prometteuse [8, 9]. Les champs magnétiques peuvent manipuler le mouvement et l'arrangement des particules chargées et des ions, améliorant leur probabilité de collision et accélérant les réactions d'oxydation [10].

Parallèlement, la dégradation photocatalytique, qui utilise l'énergie lumineuse pour initier des réactions d'oxydation et dégrader les colorants, a également connu des avancées remarquables

[11, 12]. Les photocatalyseurs traditionnels à composant unique présentent des limitations, notamment une plage d'absorption étroite, de faibles rendements quantiques et une recombinaison des porteurs de charge, ce qui affecte l'efficacité globale [13]. Pour résoudre ces problèmes, il est possible d'utiliser des photocatalyseurs composés de plusieurs espèces d'un même métal au lieu d'une seule espèce [13]. En incorporant ces différentes espèces avec des énergies de bandes interdites variables, il est possible d'obtenir une meilleure absorption de la lumière, une séparation et un transfert améliorés des porteurs de charge, ainsi qu'une activité photocatalytique supérieure par rapport aux photocatalyseurs composés d'une seule espèce métallique.

Cette thèse a pour objectif de montrer l'importance de la présence de plusieurs espèces d'un même métal (le zinc) dans l'activation du persulfate et dans la photocatalyse, ainsi que d'explorer l'amélioration potentielle des réactions d'oxydation grâce à l'utilisation de champs magnétiques externes. La thèse est divisée en quatre chapitres ;

Le premier chapitre est une revue de la littérature qui offre un aperçu sur l'élimination des contaminants environnementaux. Il aborde la pollution par les colorants en soulignant l'importance du traitement des eaux usées. La revue rapporte les différents catalyseurs à base de zinc, leurs méthodes de synthèse et leurs applications dans le traitement des eaux. Elle décrit les procédés d'oxydation avancés (POA) et leurs mécanismes, y compris les systèmes d'oxydation photocatalytiques. De plus, la revue met en évidence le rôle des champs magnétiques dans l'amélioration des performances du traitement des eaux usées.

Le deuxième chapitre rapporte les résultats de la synthèse et la caractérisation des catalyseurs à base de zinc préparés au laboratoire. La synthèse a été réalisée en utilisant des réducteurs soufrés (le sulfite et le thiosulfate de sodium). Les produits obtenus ont été caractérisés et utilisés pour activer le persulfate (PS) dans la dégradation du Basic Red 29 sous différentes conditions opératoires. Le but étant de comparer les catalyseurs synthétisés qui sont formés de plusieurs espèces de zinc au catalyseur composé d'une seule espèce comme le ZnO.

Le troisième chapitre explore l'utilisation de champs magnétiques externes pour l'activation du persulfate [14] et l'amélioration des résultats obtenus au chapitre 2. Pour cela différents champs ont été appliqués en présence et en l'absence des catalyseurs synthétisés. Des résultats très

prometteurs ont été obtenus notamment ceux démontrant la possibilité d'activer le persulfate à basse température.

Le quatrième chapitre rapporte l'application des catalyseurs synthétisés par un précurseur de zinc organique dans la photocatalyse de la Fuchsine Basique. Différentes conditions opératoires ont été testées. Les produits obtenus composés de l'oxyde de zinc (ZnO) et du sulfure de zinc (ZnS) se sont révélés être des photocatalyseurs prometteurs capables de générer des espèces réactives de l'oxygène (ROS) sous irradiation lumineuse [15].

Une conclusion générale termine ce manuscrit où les principaux résultats ont été regroupés.

---

**Références**

1. Tkaczyk, A., K. Mitrowska, and A. Posyniak, *Synthetic organic dyes as contaminants of the aquatic environment and their implications for ecosystems: A review*. Science of the total environment, 2020. **717**: p. 137222.
2. Maheshwari, K., M. Agrawal, and A. Gupta, *Dye pollution in water and wastewater*. Novel Materials for Dye-containing Wastewater Treatment, 2021: p. 1-25.
3. Lellis, B., et al., *Effects of textile dyes on health and the environment and bioremediation potential of living organisms*. Biotechnology Research and Innovation, 2019. **3**(2): p. 275-290.
4. Liu, Q. *Pollution and treatment of dye waste-water*. in *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. 2020. IOP Publishing.
5. Tijani, J.O., et al., *A review of combined advanced oxidation technologies for the removal of organic pollutants from water*. Water, Air, & Soil Pollution, 2014. **225**: p. 1-30.
6. Oh, W.-D., Z. Dong, and T.-T. Lim, *Generation of sulfate radical through heterogeneous catalysis for organic contaminants removal: current development, challenges and prospects*. Applied Catalysis B: Environmental, 2016. **194**: p. 169-201.
7. Yang, Q., et al., *Recent advances in photo-activated sulfate radical-advanced oxidation process (SR-AOP) for refractory organic pollutants removal in water*. Chemical Engineering Journal, 2019. **378**: p. 122149.
8. Du, J., et al., *Weak magnetic field for enhanced oxidation of sulfamethoxazole by Fe<sup>0</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and Fe<sup>0</sup>/persulfate: performance, mechanisms, and degradation pathways*. Chemical Engineering Journal, 2018. **351**: p. 532-539.
9. Zhao, H., et al., *Weak magnetic field enhances the activation of peroxymonosulfate by ZnO@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>*. RSC advances, 2018. **8**(31): p. 17462-17470.
10. Fu, X., et al., *Enhanced peroxymonosulfate activation by coupling zeolite-supported nano-zero-valent iron with weak magnetic field*. Separation and Purification Technology, 2020. **230**: p. 115886.
11. Zandsalimi, Y., et al., *Photocatalytic removal of Acid Red 88 dye using zinc oxide nanoparticles fixed on glass plates*.
12. Chan, S.H.S., et al., *Recent developments of metal oxide semiconductors as photocatalysts in advanced oxidation processes (AOPs) for treatment of dye waste-water*. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 2011. **86**(9): p. 1130-1158.

13. Liu, W., et al., *Synergistic adsorption-photocatalytic degradation effect and norfloxacin mechanism of ZnO/ZnS@ BC under UV-light irradiation*. Scientific Reports, 2020. **10**(1): p. 11903.
14. Duan, X., et al., *Limitations and prospects of sulfate-radical based advanced oxidation processes*. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2020. **8**(4): p. 103849.
15. Chen, X., et al., *Preparation of ZnO photocatalyst for the efficient and rapid photocatalytic degradation of azo dyes*. Nanoscale research letters, 2017. **12**: p. 1-10.

*Chapitre I*  
*Revue Bibliographique*

## **Chapitre I**

### **Revue Bibliographique**

#### **Introduction**

Cette revue bibliographique sera consacrée à la présentation de plusieurs points liés à la problématique environnementale de la pollution des eaux et les différentes solutions existantes.

Dans un premier temps, nous présenterons les concepts de la pollution de l'eau, les principales définitions et classifications des colorants, leurs effets nocifs, et expliquerons l'importance du traitement des eaux usées pour l'homme et l'environnement.

Dans un deuxième temps, il s'agit de faire une introduction générale aux catalyseurs à base de zinc, à leur chimie, à leurs propriétés fondamentales, aux diverses méthodes de synthèse, quelques-uns des effets des paramètres de synthèse sur les propriétés de ZnO et ZnS et leurs applications dans le traitement des eaux. Dans un troisième temps, les procédés d'oxydation avancés (POAs) seront présentés, les différents types d'POAs seront décrits. Cette partie présentera aussi une vue d'ensemble des mécanismes régissant les POAs et de leurs effets synergiques potentiels pour améliorer l'efficacité des traitements. Dans un quatrième temps, les POAs à base de radicaux sulfates (RS-POA) générés par les persulfates (PS) ou peroxymonosulfates (PMS) seront présentés ainsi que les méthodes d'activation et les différentes applications [1]. Dans la dernière partie, nous présenterons les champs magnétiques externes (CME) et leur application dans la catalyse homogène et hétérogène, en mettant l'accent sur leurs effets physiques, chimiques sur les réactions chimiques, notamment la magnétorésistance, la force de Lorentz et les mécanismes de paires de radicaux intracellulaires. Enfin, nous examinerons les possibilités de leur utilisation dans le traitement des eaux usées.

#### **I.1 Pollution de l'eau par les colorants**

La contamination de l'eau est devenue un problème mondial ayant un impact à court terme sur les êtres humains et les écosystèmes, les modifications apportées à un seul de ces segments peuvent entraîner des modifications de l'écosystème dans son ensemble. Ces problèmes sont principalement dus à la croissance démographique et à l'augmentation de l'activité industrielle [2]. Selon le rapport de la Banque mondiale, environ 17 à 20 % de la pollution industrielle de l'eau provient de la teinture et du traitement des textiles, [3]. Ces polluants sont connus pour être toxiques et difficiles à éliminer par un simple traitement

biologique et la composition d'effluents des colorants varie et peut avoir des caractéristiques extrêmement compliquées et dangereuses en fonction des matières premières utilisées dans la fabrication [4].

### I.1.1 Colorants et pigments : définition, structure et propriétés

Un colorant est une espèce chimique soluble colorée qui se divise en deux catégories : les colorants naturels (extraits de sources minérales ou organiques) et les colorants synthétisés chimiquement. Les structures chimiques des colorants prédefinisent leurs propriétés colorées, contrairement aux pigments, pour lesquels les propriétés physiques des particules (telles que la taille et la forme des particules) correspondent aux couleurs des pigments [5, 6]. Une autre différence entre les deux est que les colorants sont solubles dans le substrat et se dispersent donc au niveau moléculaire, tandis que les pigments sont insolubles et se dispersent sous forme de particules. Les colorants offrent une couleur plus vive que les pigments classiques, mais ils sont moins stables à la lumière et moins permanents [5]. Les substances colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (380 à 750 nm). La couleur est donnée par la fraction de la lumière non absorbée par le colorant illustré dans la Figure I.1 [5, 6].

En général, les colorants consistent en un assemblage de groupements chromophores, auxochromes et de structures aromatiques. L'absorption sélective de l'énergie par les chromophores, entraîne la transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, l'intensité de la couleur est proportionnelle à la facilité avec laquelle le groupe chromophore libère un électron (groupes chromophores énumérés par intensité décroissante dans le Tableau I.1). Les groupements auxochromes sont d'autres groupements d'atomes chromogènes qui peuvent augmenter ou modifier la couleur due au chromophore [5, 6].

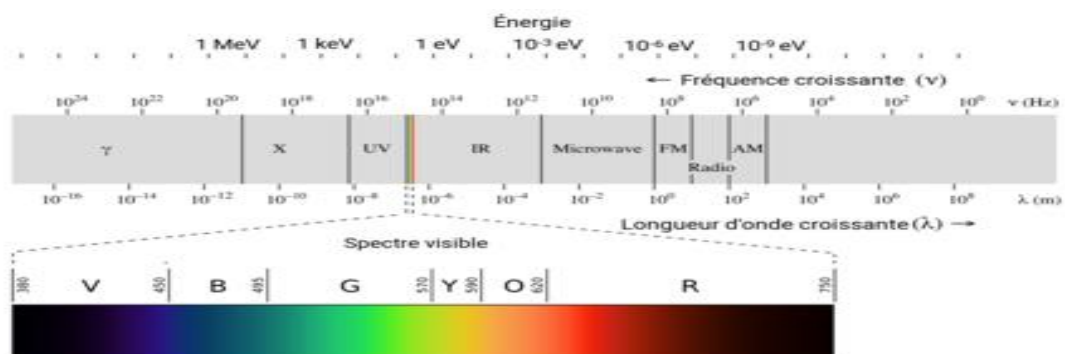


Figure I. 1 Le spectre électromagnétique de la lumière [5]

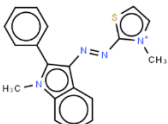
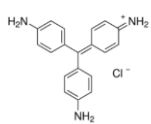
Lors de la réalisation de cette thèse, il a été choisi de travailler avec des colorants azoïques Basic Red 29 et le colorant cationique Basic Fushine, qui appartiennent à la classe la plus importante des colorants textiles. Le colorant synthétique Basic Red 29 qui possède une fonction azoïque (N=N) et un groupement chromophore C=C est fréquemment utilisé dans les industries textiles, il est très toxique et se décompose difficilement dans l'eau [7].

Tableau I. 1 Les différents groupements chromophores et auxochromes [6].

Groupes auxochromes	Groupes chromophores
Groupes donneurs d'électrons	Azo (-N=N-)
Amino (-NH <sub>2</sub> )	Nitroso (-N=O)
Méthylamino (-NHCH <sub>3</sub> )	Carbonyle (>C=O)
Diméthylamino (-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )	Vinyle (-C=CH <sub>2</sub> ) ou méthine (>C=)
Hydroxyle (-OH)	Nitro (-NO <sub>2</sub> )
Alkoxy (-OR)	Thiocarbonyle (>C=S)

Le colorant Basic Fuchine aussi connu sous le nom de Basic Red 9 est un colorant cationique rouge qui peut parfois devenir violet (fuchsia). Il est utilisé dans la coloration de Gram, une coloration qui fournit des informations sur les bactéries présentes dans une substance [8]. Les propriétés physico-chimiques du Basic Red 29 et du Basic Fuchine sont résumées dans le tableau I.2.

Tableau I. 2 Classification selon Colleur Index et les Propriétés physico-chimiques du Basic Red 29 et Basic Fushine [7,8].

Type d'application	CI Basic Red 29 Couleur	Numéro d'identification		
				
Nom chimique			Chlorure 3-méthyl-2-[(1-méthyl-phényl-1H-indol-3-yl)azo]thiazolium	4-[bis(4-aminophenyl)methylidene] cyclohexa-2,5-dien-1-iminium chloride
Formule chimique			C <sub>19</sub> H <sub>17</sub> C <sub>1</sub> N <sub>4</sub> S	C <sub>20</sub> H <sub>20</sub> ClN <sub>3</sub>
Masse moléculaire			368,89	337,84
λ <sub>max</sub>			512 nm	543 nm
Numéro CAS			42373-04-6	569-61-9
Numéro CI			11460	

### I.1.2 Classification des colorants textiles

Les colorants sont classés en fonction de leur structure, de leur source, de leur couleur, de leur solubilité et de leur méthode d'application [5].

#### a- Classification basée sur la nature ionique

En fonction de leur solubilité dans l'eau, les colorants peuvent être divisés en deux catégories principales : les colorants solubles et insolubles, comme illustré dans la Figure I.2. Les colorants solubles comprennent les colorants acides ou anioniques, les colorants basiques ou cationiques et les colorants réactifs ou directs. En revanche, les colorants insolubles sont appelés pigments [9-11].

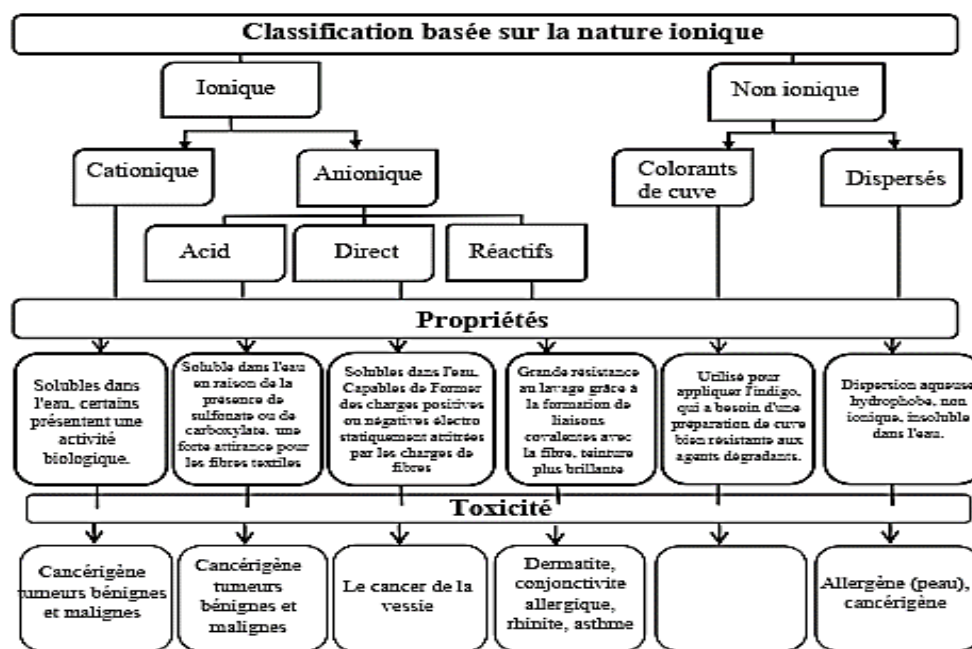


Figure I. 2 Classification basé sur la nature ionique : Propriétés, Toxicité, et Classification Chimique [5,6,9,10]

### b- Classification basée sur la structure chimique

Les structures chimiques constituent le système de classification le plus approprié pour les colorants. Ce système présente de nombreux avantages. En premier lieu, il permet de regrouper les colorants en fonction de leurs propriétés caractéristiques, c'est-à-dire que les colorants azoïques sont à la fois rentables et puissants, alors que les colorants anthraquinoniques sont faibles et coûteux. Le deuxième avantage est qu'elle produit un nombre gérable de groupes. Enfin, et c'est peut-être le plus important, les chimistes et les technologues des colorants synthétiques l'utilisent le plus souvent. Par conséquent, facilement capables d'identifier des termes tels que jaune azoïque, rouge anthraquinone. La nature du groupe chromophore est utilisée pour classer les colorants en fonction de leur structure chimique (Figure I.3) [5, 12].

**Les colorants azoïques (CI 11,000–39,999) :** Les colorants azoïques sont les colorants les plus utilisés et représentent plus de 60 % du total des colorants [5]. Le terme "azoïque" se réfère à des composés avec le groupe fonctionnel (-N = N-) reliant deux groupes alkyle ou aryle identiques ou non identiques (azo symétrique et aryl azo), groupes alkyle ou aryle (azo

symétrique et asymétrique). Les systèmes aromatiques ou pseudo-aromatiques sont reliés par un groupement chromophore azoïque ( $-N = N-$ ) dans ces structures, qui sont généralement basées sur le squelette azobenzène [11, 13]. colorants textiles (après les colorants azoïques). Ils constituent 20 à 25% du marché de la coloration textile. La structure fondamentale est le groupe de chromophores hydroxylés classés comme anthraquinone [12, 13].

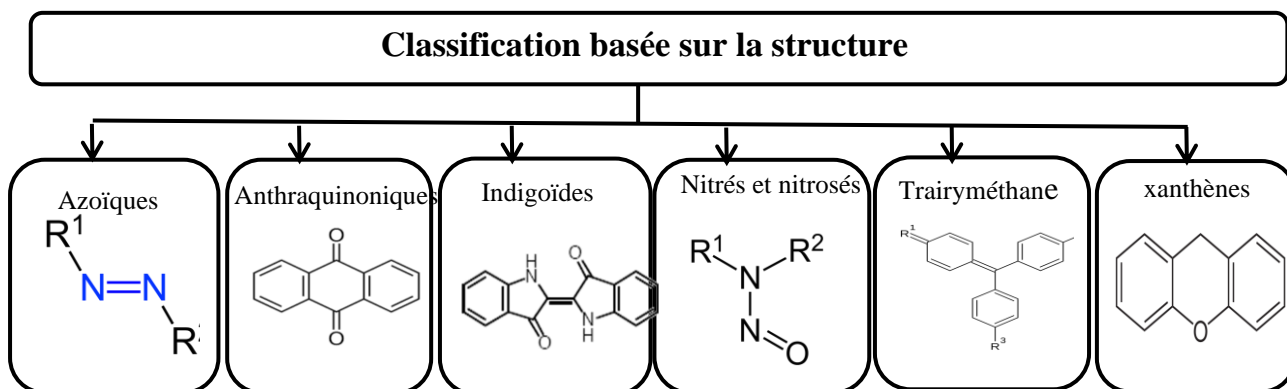


Figure I. 3 Classification basée sur la structure chimique [9,10,11]

**Colorants indigoïdes (CI 73000-73999)** : "Pigments de cuve" est un autre nom pour eux [11]. Ils sont des dérivés de l'indigo. Ils présentent une remarquable résistance aux traitements de lavage mais une faible stabilité à la lumière [13, 14].

**Les colorants xanthènes (CI 45000-45510)** : Ces colorants sont très brillants. La fluorescéine est la substance la plus connue. Bien qu'ils ne soient pas couramment employés comme colorants, on sait qu'ils peuvent servir de marqueurs lors d'accidents maritimes ou de traceurs de flux pour les rivières souterraines [11, 13].

**Les colorants nitrés et nitrosés (CI 10000-10300)** : Ces colorants appartiennent à un petit groupe de colorants qui sont également très anciens. Ils sont encore utilisés aujourd'hui en raison de leur faible coût et de la simplicité de leur structure chimique, qui est définie par la présence d'un groupe nitro ( $-NO_2$ ) en position ortho par rapport à un groupement donneur d'électrons (groupes hydroxyle ou amino). Les colorants nitrés sont beaucoup moins courants et leur utilisation commerciale est limitée. Les complexes métalliques de dérivées du nitrosophénol en position ortho sont les plus courants [13].

**Les colorants triphénylméthanes (CI 42000-42999)** : Les triphénylméthanes sont des dérivés du méthane avec des groupements phényles substitués, dont au moins un a un atome d'oxygène ou d'azote en position para par rapport au carbone du méthane. Le triphénylméthane et ses

homologues sont les hydrocarbures fondamentaux qui sont utilisés pour fabriquer une variété de composés colorants, le vert de malachite est l'exemple le plus connu [8, 13].

### **I.1.3 Effet des colorants sur la santé et l'environnement**

La présence de colorants dans les eaux entraîne des effets non négligeables sur la vie en générale. Au cours de la seconde moitié du XXe siècle, il a été constaté que de nombreux contaminants organiques ayant des effets secondaires nocifs existent dans les eaux [13, 15]. Parce qu'elles rejettent d'énormes volumes d'effluents dans la nature, les opérations industrielles de coloration sont devenues posent de véritables problèmes. La composition des effluents de teinture varie, et elle peut être assez complexe et dangereuse [16, 17].

L'industrie textile est notamment la principale source d'effluents colorés. Les matières cellulosiques qui sont teintées contiennent 10 à 40 % de colorants au soufre dans le flux rejeté et de 10 à 50 % de colorants réactifs [15]. La présence de colorants dans les effluents textiles sans épuration ni traitement pose de graves problèmes et nuit à la qualité de l'environnement aquatique. Elle modifie l'équilibre aquatique en raison de sa nature non biodégradable et crée de graves dangers, notamment l'eutrophisation, la turbidité et les odeurs, et les effets à long terme sont la persistance, la bioaccumulation cancérigène et la mutagénicité [15, 17, 18].

Des essais cliniques sur des organismes modèles ont révélé que les colorants azoïques sont responsables de la formation de nodules hépatiques. Ils provoquent également des fractures chromosomiques, une mutagenèse, une carcinogenèse et une toxicité respiratoire. Ils peuvent également être nocifs pour l'homme, entraînant des dysfonctionnements des reins, de la reproduction, du foie, du cerveau et du système nerveux central [17, 19].

Les eaux usées déversées par certaines industries dans des conditions non contrôlées et inadaptées sont à l'origine de nombreux problèmes environnementaux importants telles que [13, 17-19]:

- ✓ Des impacts aigus et/ou chroniques sur les organismes exposés peuvent se produire en fonction de l'exposition et de la concentration de colorant.
- ✓ En raison de leur couleur vive, la présence de quantités extrêmement faibles de colorants dans l'eau (moins de 1 mg/L) est très apparente.
- ✓ L'absorption de la lumière réduit l'activité photosynthétique des algues et a un impact important sur la chaîne alimentaire.

- ✓ En raison de leur grande stabilité thermique, les colorants peuvent durer longtemps dans l'environnement. À pH 7 et 25 °C, la demi-vie du Réactive Blue 19 hydrolysé est d'environ 46 ans.
- ✓ De nombreux colorants, ainsi que leurs produits de dégradation, sont cancérigènes, mutagènes et/ou toxiques pour les organismes vivants. Les preuves de leurs conséquences négatives sont nombreuses. On a constaté que les travailleurs du secteur de la teinture développaient des tumeurs primaires triples au niveau des reins, de la vessie et du foie.
- ✓ Les colorants textiles peuvent provoquer des allergies, notamment des dermatites de contact et des maladies respiratoires, ainsi que des réactions allergiques oculaires, des irritations cutanées et des irritations des muqueuses et des voies respiratoires supérieures.

Le traitement des eaux usées a été un défi exceptionnel ces dernières années en raison de l'augmentation de la population et de l'industrialisation qui contribuent à la pollution de l'environnement [20]. Différentes techniques ont été étudiées afin de minimiser ces impacts, comme l'adsorption, l'absorption, l'oxydation thermique et catalytique [21]. Actuellement, les catalyseurs à base de métaux nobles (par exemple, Pt, Pd, Rh, etc.) sont utilisés pour oxyder les composés organiques à l'échelle industrielle, mais en raison de leur prix élevé, de leur taux de frittage et de leur sensibilité à l'empoisonnement, de nombreux efforts ont été consacrés à l'élaboration des catalyseurs à base d'oxydes métalliques qui pourraient les remplacer à l'avenir [21, 22].

Les catalyseurs métalliques à base de zinc présentent un certain nombre de caractéristiques souhaitables, telles qu'une capacité photocatalytique élevée, l'absence de pollution secondaire, la sécurité chimique et la rentabilité. En plus, le zinc est facile à synthétiser [23].

## **I.2 Généralité sur le Zinc**

Les métaux des éléments du bloc-d du tableau périodique dont la sous-couche-d est partiellement remplie sont connus sous le nom de métaux de transition. Leurs caractéristiques exceptionnelles, notamment magnétiques, optiques et électrochimiques, ont attiré l'attention de la communauté scientifique. De nombreuses applications ont été envisagées, notamment le stockage d'énergie (supercondensateurs, batteries lithium-ion, etc.), les systèmes de mémoire non volatile, les capteurs, les cellules solaires et la catalyse chimique [24].

Dans le tableau périodique, le groupe IIB ne comprend que trois éléments naturels : le zinc, le cadmium et le mercure. Selon les définitions strictes, le zinc, le cadmium et le mercure ne sont pas considérés comme des métaux de transition, car ils n'occupent qu'une partie de leurs sous couche-d. Ainsi, le zinc, le cadmium et le mercure ont des configurations électroniques  $nd^{10}$ , le zinc ayant  $n = 3$ , le cadmium ayant  $n = 4$  et le mercure ayant  $n = 5$ . Les couches-d ne peuvent contenir que dix électrons, elles sont donc toujours occupées. Mais plusieurs auteurs incluent le zinc, le cadmium et le mercure dans ce groupe en raison de leur similitude avec les métaux de transition [24, 25].

Comparé à des métaux voisins comme le fer (0 à +5) et le cuivre (0 à +3), le zinc présente un éventail plus restreint d'états d'oxydation. Le cation divalent  $Zn^{2+}$  se forme lorsque le Zn métallique est facilement oxydé et perd deux de ces quatre électrons ( $3d^{10}$ ). Par conséquent, les principaux états d'oxydation du Zn sont 0 et +2, alors que des complexes  $Zn^{+1}$  ont récemment été établis [26]. La chimie simple et "attendue" du zinc a parfois conduit à la question "le zinc est-il un élément ennuyeux ? Les caractéristiques physiques n'ont pas empêché son utilisation dans les processus d'oxydation catalytique. Mais, L'activité catalytique des catalyseurs à base de zinc était souvent comparable ou même supérieure à celle de plusieurs autres métaux de transition de la première rangée [26, 27].

Des études récentes sur les nano et microparticules ont montré qu'elles étaient prometteuses pour le traitement des eaux usées, notamment dans le domaine des procédés d'oxydation avancés. La catalyse à base de métaux, comme les oxydes métalliques et métaux de transition, est souvent utilisée pour améliorer le traitement des eaux usées. Cela est dû au fait que ces matériaux sont censés avoir des performances catalytiques supérieures à celles des matériaux conventionnels. Les composés comme le ZnS et ZnO peuvent éliminer différents polluants et sont peu coûteux, non toxiques et facilement disponibles [28, 29]. Dans le domaine des sciences des matériaux, ces substances font parties des semi-conducteurs les plus importants, avec une variété d'utilisations. Les caractéristiques des matériau à base de zinc et leurs applications sont toutefois fortement influencées par un certain nombre de variables, notamment le pH du mélange réactionnel, la température de calcination, le temps de réaction, la vitesse d'agitation, et la concentration des précurseurs métalliques [30].

### **I.2.1 Propriétés du ZnO et ZnS**

Le zinc, métal de transition de numéro atomique 30, est également amphotère, ce qui signifie qu'il peut réagir à la fois avec les acides et les bases. Lorsque l'air humide réagit avec

le zinc, il forme de l'oxyde de zinc [27]. Le ZnO est utilisé depuis au moins 2000 ans avant J.C, n'est donc pas "un semi-conducteur développé récemment". Les études sur ses processus de développement et d'application ont une longue histoire, qui remonte jusqu'en 1912 [31, 32]. Par rapport à d'autres oxydes métalliques comme le TiO<sub>2</sub>, le WO<sub>3</sub>, le SiO<sub>2</sub> et le Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, le ZnO est meilleur à plusieurs égards, notamment en raison de son exceptionnelle stabilité chimique et thermique, de sa durabilité et de sa longue durée de conservation. Cela a entraîné une forte augmentation des publications scientifiques qui lui sont dédiées, ce qui témoigne d'un intérêt marqué pour cet élément [30].

L'élément <sup>30</sup>Zn du groupe IIB et l'élément <sup>8</sup>O du groupe VI se combinent pour former le matériau semi-conducteur ZnO. Alors qu'il existe cinq isotopes stables du zinc, les trois plus courants étant le <sup>64</sup>Zn (48,89 %), le <sup>66</sup>Zn (27,81 %) et le <sup>68</sup>Zn (18,57 %), l'oxygène est presque entièrement constitué de l'isotope <sup>16</sup>O (99,76 %) [33]. Les configurations électroniques du zinc sont [Ar]3d<sup>10</sup>4s<sup>2</sup>, tandis que celles de l'oxygène sont [He]2s<sup>2</sup>2p<sup>4</sup>. Lorsqu'une orbitale s et trois orbitales p se combinent pour générer quatre orbitales sp<sup>3</sup>, dont chacune possède un caractère s à 25 % et un caractère p à 75 %. Ce processus est connu sous le nom d'hybridation sp<sup>3</sup>. Chaque fois qu'un atome est entouré de quatre groupes d'électrons, cette forme d'hybridation est nécessaire. Donc, quatre orbitales analogues à géométrie tétraédrique sont produites par l'hybridation sp<sup>3</sup> des états électroniques qui lient le ZnO à son réseau cristallin. Les états sp<sup>3</sup> de liaison constituent la bande de valence dans le cristal semi-conducteur qui en résulte, tandis que sa contrepartie antiliante est à l'origine de la bande de conduction. En raison de l'écart énergétique de 3,4 eV qui en résulte et qui se situe dans le domaine spectral UV, le ZnO a attiré l'attention en tant que matériau potentiel pour l'électronique transparente. L'énergie cohésive de 7,52 eV par liaison entraîne une très grande stabilité thermique [31, 33].

Le dioxyde de zinc (ZnO) est une poudre blanche et insoluble. Bien qu'il se produise naturellement sous la forme minérale de la zincite, qui contient souvent des impuretés rouges ou oranges du manganèse, la plupart du ZnO utilisé aujourd'hui est synthétisé chimiquement en laboratoire. La structure cristalline du ZnO est déterminée par la géométrie de liaison de coordination tétraédrique. Il existe trois types différents de structures cristallines de ZnO : la structure hexagonale-wurtzite, la structure cubique zincblende et la structure cubique rocksalt. [30, 34].

En raison de son ionicité, précisément à l'intersection des liaisons covalentes et ioniques, la ZnO cristallise selon le modèle wurtzite à pression et température ambiantes,

comme le montre la figure II.4. Les paramètres de maille  $a$  et  $c$  de la structure cristalline sont respectivement de 3,2495 et 5,2062Å [34]. Dans une structure wurtzite idéale, la cellule unitaire hexagonale a deux paramètres de réseau,  $a$  et  $c$ , dans le rapport  $c/a = \sqrt{8/3} = 1,633$ , et elle appartient aux groupes d'espace  $P6_3mc$  dans la notation Hermann-Mauguin et  $C_{6v}^4$  dans la notation Schoenflies. Ce réseau hexagonal appartenant au groupe d'espace  $P6_3mc$  possède deux sous-réseaux interconnectés de  $Zn^{2+}$  et  $O_2$ , ce qui signifie qu'un tétraèdre O et vice versa entourent chaque ion Zn [35, 36].

La structure zinc blende, doit son nom au minéral de la blende de zinc (sphalérite), une sorte de sulfure de zinc (ZnS). Parmi les semi-conducteurs II-VI les plus importants, on trouve le ZnS, qui a fait l'objet de nombreuses recherches en raison de ses nombreuses possibilités. ZnS est accessible dans deux allotropies différentes, l'une ayant la structure d'un mélange de zinc et l'autre d'une wurtzite [37]. Les paramètres de maille de la wurtzite sont  $a=b = 3,82$  Å,  $c = 6,26$  Å, (groupe spatial =  $P6_3mc$ ), tandis que ceux du zinc blende sont  $a=b = c = 5,41$  Å,  $Z = 4$  (groupe spatial  $F4-3m$ ). Les caractéristiques de ces matériaux, telles que leurs structures électriques et leurs bandes interdites, changent considérablement en raison des différences infimes entre les configurations atomiques [37]. Alors que la structure zinc blende a une bande interdite de 3,72 eV [38], la phase wurtzite a une bande interdite plus large de 3,77 eV [39]. Pour cette raison, le sulfure de zinc (ZnS) est un photocatalyseur potentiel avec plusieurs utilisations dans le domaine de l'environnement, en particulier dans la dégradation des contaminants organiques et la purification de l'eau [30, 31]. Le ZnS a attiré une attention accrue en tant que semi-conducteur de type n typique en raison de son potentiel de réduction négatif plus élevé lorsqu'il est exposé à un rayonnement [37].

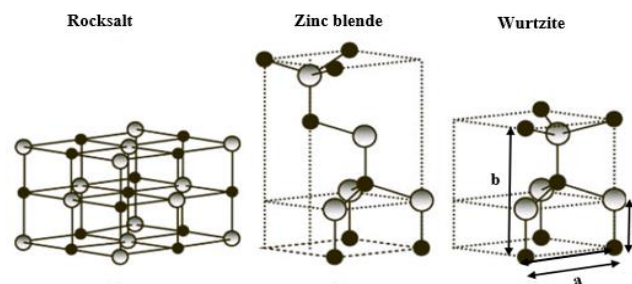


Figure I. 4 Différentes structures de particules à base de Zn : 1- roche rocheuse cubique, 2- blende de zinc cubique, 3- wurtzite hexagonale [30].

La structure cubique (sel de roche) peut être obtenue à des pressions élevées, environ 10 GPa [40]. Le Zinc peut être classé comme l'un des matériaux ayant des utilisations

potentielles dans plusieurs domaines de la nanotechnologie en raison de la gamme de structures observées dans la forme oxyde nanométrique [30].

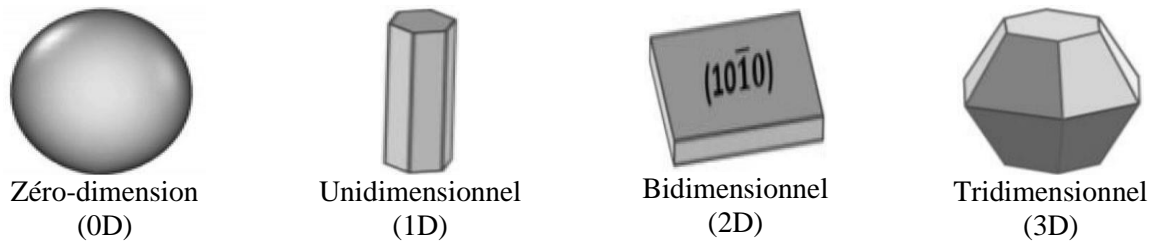


Figure I. 5 Différentes dimensions de nanoparticules à base de zinc [30]

La classification des nanoparticules à base de Zn est basée sur le nombre de dimensions, qui ne sont pas limitées à l'échelle nanométrique (<100 nm). En fonction de leurs dimensions et de leurs structures, les quatre catégories de base de nanomatériaux sont : zéro-dimension (0D), unidimensionnel (1D), bidimensionnel (2D) et tridimensionnel (3D).

- Zéro-dimension (0D) ou les nanostructures de dimension zéro (0D) sont les éléments de base qui peuvent être utilisés pour développer et construire des nanostructures 1D, 2D et des nanostructures 3D complexes, puisque les trois dimensions (longueur, largeur et hauteur) sont présentes à l'échelle nanométrique (<100 nm) [30, 40].
- La majorité des formes nanométriques du ZnO et ZnS sont unidimensionnelles (1D), ainsi que lorsqu'une dimension est à l'échelle macroscopique (>100 nm) et deux dimensions sont à l'échelle nanométrique (1-100 nm). Les nanostructures peuvent avoir différentes formes, telles que des nanotiges, aiguilles, hélices, ressorts, anneaux, rubans, tubes, ou fils [40].
- L'oxyde de zinc peut être formé dans des structures bidimensionnelles (2D), où deux des trois paramètres (longueur, largeur et hauteur) des matériaux nanostructures sont au niveau microscopique (>100 nm). Les nano-films, les nano-plaques, les nano-couches et les nano revêtement sont des exemples de matériaux qui présentent des morphologies de type plaque [30, 40].
- Les structures tridimensionnelles (3D) n'ont pas de composants à l'échelle nanométrique, et toutes les dimensions sont à l'échelle micro. Il s'agit notamment des structures en forme de pissenlit, flocons de neige et fleurs trouvées dans l'oxyde de zinc [30, 40].

### I.2.2 Les méthodes de synthèse

Diverses conditions et méthodes de synthèse ont été employées en laboratoire pour obtenir des particules à base de Zn. En général, elles se répartissent en trois catégories :

### **I.2.2.1 Synthèse physique :**

La synthèse physique de matériaux nano ou microstructures implique généralement un processus appelé bottom-up (de bas en haut) qui comprend deux étapes principales. La première étape est un processus d'évaporation, suivi d'une condensation rapide et contrôlée pour obtenir la taille de particules désirée. Les méthodes de synthèse physique peuvent être classées en trois catégories : le broyage à haute énergie, la synthèse physique à l'état solide et par dépôt chimique en phase vapeur, et l'ablation laser. Chacune de ces méthodes implique des procédures et des mécanismes uniques pour atteindre la taille et la morphologie de particules souhaitées. Le broyage à haute énergie implique le broyage mécanique de matériaux dans un broyeur à boulets pour créer de petites particules par des impacts et des compressions répétés. Les méthodes de synthèse physique à l'état solide et par dépôt chimique en phase vapeur impliquent le dépôt d'atomes ou de molécules sur un substrat pour créer des films minces ou des revêtements.

L'ablation laser implique l'utilisation d'un laser haute puissance pour vaporiser un matériau cible, qui se condense ensuite sur un substrat pour former des nanoparticules. Ces méthodes offrent un moyen polyvalent de synthétiser des matériaux nano ou microstructurés avec une taille, une morphologie et une composition contrôlées, qui peuvent être adaptées à une large gamme d'applications dans divers domaines [29].

### **I.2.2.2 Synthèse biologique (verte) :**

Grâce à leur caractère réducteur, les plantes, les parties de plantes et/ou les huiles végétales peuvent être utilisées pour créer des nanoparticules métalliques [41, 42]. Un grand nombre de scientifiques ont réussi à synthétiser des matériaux à base de Zn en utilisant des méthodes biologiques.

Par exemple, Doan et al. [43], ont utilisé des pelures d'orange pour synthétiser du ZnO sphérique d'une taille de 10-20 nm. Wassan et al. [44] ont utilisé un extrait aqueux de pelure de grenade pour préparer des nanoparticules de ZnO de forme cristalline-hexagonale et d'une taille de 42,82 nm. De même Chen et al. [45] ont présenté un rapport sur la production écologique de nanoparticules de ZnS en utilisant une approche écologique et peu coûteuse avec un extrait de feuille de *Corymbium citiodora* comme agent réducteur et stabilisateur. Ils ont synthétisé des nanoparticules de ZnS avec une taille de 45 nm.

### **I.2.2.3 Synthèse chimique**

La synthèse chimique du zinc peut être réalisée en phase gaz et liquide. En phase gazeuse on retrouve la pyrolyse et la condensation des gaz, tandis qu'en phase liquide on

retrouve la précipitation, la réduction chimique, le sol-gel, la microémulsion huileuse, et la synthèse hydrothermale [29, 46].

La réduction chimique est l'une des méthodes les plus utilisées pour synthétiser des particules métalliques. La réduction chimique est essentiellement une procédure en deux étapes qui commence par la réduction des sels métalliques à l'aide d'agents réducteurs dans certaines conditions opératoires, puis la récupération de précipité après avoir été lavé avec de l'eau distillée ou de l'alcool [30]. Le tableau I.3 rapporté quelques méthodes de synthèse de ZnO et ZnS utilisant différentes méthodes. Les paramètres opératoires tels que le pH, la vitesse d'agitation, la durée de la réaction, la température de réaction, le rapport de mélange, la température de calcination et la concentration des précurseurs, jouent un rôle important sur de la forme des particules obtenues [29, 30, 40]. Voici quelques-uns des effets des paramètres de synthèse sur les propriétés de ZnO et ZnS :

#### **a- Effet de pH :**

La nature des particules de zinc métallique générées dépend du pH du mélange réactionnel est principalement de la quantité d'ions chargés positivement et négativement contenus dans la solution lors de leur formation en termes de taille de cristallite, de forme, de phases et de surfaces [30]. Ceci est dû au fait que les changements de pH de la solution auront un impact sur l'abaissement des charges électriques des molécules. Dans une solution acide ( $\text{pH} < 7$ ), il y a une faible quantité d'ion hydroxyle ( $\text{OH}^-$ ) dans la solution, ce qui entrave les processus d'hydrolyse et de condensation et conduit à la formation d'agrégats plus petits à la fin du processus de polycondensation. La corrosion préférentielle de la structure cristalline de ZnO a été suggérée comme la cause de la réduction de la taille des cristallites des nanoparticules de zinc dans une solution acide. Comme les concentrations de l'ion hydrogène ( $\text{H}^+$ ) et de l'ion hydroxyle ( $\text{OH}^-$ ) sont identiques à  $\text{pH} = 7$  (neutre), la solution n'a que peu ou pas d'impact sur les surfaces des cristaux d'oxyde de zinc. Lorsque le pH du mélange réactionnel est supérieur à 7, il y a souvent plus d'ions ( $\text{OH}^-$ ) présents, ce qui entraîne une forte attraction entre l'ion  $\text{Zn}^{2+}$  chargé positivement et l'ion  $\text{OH}^-$ , augmentant la cristallisation et conduisant à la formation de particules de ZnO de plus grande taille [30, 40]. Dans une solution à forte concentration d'ions hydroxyle, on obtient des produits intermédiaires comprenant des ions tétrahydroxozincate contenant des sels ( $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ ) et de l'hydroxyde de zinc ( $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ). De nombreuses études ont noté l'impact du pH sur la synthèse de Zn. Par exemple, Chithra et al. [47], ont observé que la taille des particules augmentait de 13,8 nm à 33 nm lorsque la valeur du pH a augmenté de 6 à 13. Ikono et al. [48] ont également utilisé  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  comme précurseur, avec

NaOH et le mélange a été agité pendant 2 h à 25 °C pour créer des nanoparticules de ZnO. Les précipités ont été lavés et séchés pendant 15 min à 80 °C. La taille des cristaux générés était directement proportionnelle au pH de la solution. Lorsque le pH de la solution a augmenté à 7, 8, 10 et 12 la taille des cristallites est passée à 10,94 - 17,44 - 38,27 et 74,04 nm, respectivement. De plus, la phase minéralogique des nanoparticules de ZnO préparées a été examinée par DRX, et les auteurs ont constaté que lorsque le pH de la solution augmente de 7, 8 et 10 à 12, la pureté des nanoparticules de ZnO augmente également, et le pourcentage de rendement augmente de 42,9% - 62,2% - 64,7% à 100%, respectivement.

#### b- Effet de la température de calcination :

La calcination augmente la taille des cristaux primaires en fusionnant les particules [30]. Dans une étude de Yujun Wang et al. [49], du sulfate de zinc, du bicarbonate d'ammonium et de l'éthanol ont été utilisés pour synthétiser des particules de ZnO afin d'examiner comment la température de calcination affecte les surfaces, les tailles des cristaux et leur puretés. En augmentant la température de calcination de 300°C à 500°C, ils ont constaté que la surface BET a diminué de 75,22 m<sup>2</sup>/g à 30,85 m<sup>2</sup>/g, la taille des cristaux des particules a augmenté de 9,4 à 19,45 nm, et la pureté de ZnO a augmenté de 96 à 99%.

Tableau I. 3 Résumé de quelques articles synthétisant ZnO et ZnS.

Les réactifs		Mode opératoire		Propriétés résultantes		
Précurseur de Zinc	Agent utilisé	Condition opératoire	Zn-base	Morphologie	Taille cristalline et BET	Réf.
Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO, Ethanol	Température : ambiante Lavage avec l'eau Séchage à 100°C/6h Calcination : 250-400 °C/4h	ZnO	Hexagonal Wurzite	(250°C 8,34 nm) (400°C 27,59 nm) 5,60 g/cm <sup>3</sup>	[50]
Zn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> S	Temps de manip : 20 min Lavage avec l'eau et l'éthanol Séchage sous vide à T° ambiante/nuit	ZnS	Zincblende	2,36-2,54 nm	[51]
ZnSO <sub>4</sub>	Na <sub>2</sub> S	Température : 80°C Temps de manip : 20 min Lavage avec l'eau et l'éthanol Séchage à 100°C/4h	ZnS	Zinc blende	17 nm	[52]
Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NaOH	Température : 60 °C pH=8,5, Temps de manip : 60 min, Séchage à 90°C/5h Calcination : 200 à 600°C	ZnO	Hexagonal- Wurzite, Particules sphériques	90°C = 15,5 nm 600°C= 23 nm	[53]

Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ,	NH <sub>4</sub> OH, PVP	Température : 60°C pH=7,5, Temps de manip : 90 min, Lavage avec l'eau Séchage à 60°C/12h	ZnO	Hexagonal- Wurzite forme sphériques avec surface lisse.	6,5 nm 10 m <sup>2</sup> /g	[54]
Zn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	KOH, etOH	Température : faible T°C Lavage avec méthanol	ZnO	Hexagonal- Wurzite Particules sphériques	22,04 nm	[55]
Zn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>	Temps de manip : 3 à 65 min Température : 85°C pH=11, Lavage avec l'eau Séchage à 60°C/10h	ZnO	Hexagonal flower-like.	8 à 12 µm En fonction de Temps de manip	[56]
ZnSO <sub>4</sub>	HOOC(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> COOH, NaOH	Température : ambiante Temps de manip : quelque min Lavage avec l'eau Séchage à T° ambiante/quelque heurs	ZnO	Hexagonal Wurzite Feuille 2D	23,22 nm	[57]
Zn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub> N <sub>2</sub> S	Température : 80°C Temps de manip : 2h Lavage avec l'eau et éthanol Séchage à 80°C/2h sous Vide Calcination : 200-800 °C	ZnS- ZnO	80°C à 200°C Zinc blende  300 à 800°C Wurzite, Forme sphérique à 2D.	200°C= 5,96 nm 500°C=22,82 nm 600°C=32,60 nm 800°C=66,49nm	[58]
ZnSO <sub>4</sub>	MnSO <sub>4</sub> ;NaO H, EDTA	Température : ambiante Temps de manip : apparition de particules, Lavage avec l'eau et éthanol, Séchage à T° ambiante Calcination : 300 à 900°C	ZnS- Mn	Hexagonal- Wurzite ZnS En 700°C ZnS convertir en ZnO	Amb 6 nm 300°C 20 nm 500°C 26 nm 700°C 32 nm 900°C 36 nm	[59]
ZnSO <sub>4</sub> ,	NaOH	Température : ambiante Lavage avec éthanol et BaCl <sub>2</sub> Séchage à 100°C/une nuit Calcination : 300–500 °C	ZnO	Wurzite presque sphériques	300°C=9,4 nm 350°C=11,3nm 400°C=13,2 nm 500°C=19,4nm (300°C=75,22 m <sup>2</sup> /g) (350°C=55,71 m <sup>2</sup> /g) (400°C=48,20m <sup>2</sup> /g) (500°C=30,85m <sup>2</sup> /g)	[49]
ZnSO <sub>4</sub> ,	NaOH	Température : ambiante Lavage avec éthanol et BaCl <sub>2</sub> Séchage à 100°C/une nuit Calcination : 300–500 °C	ZnO	Wurzite presque sphériques	300°C=9,4 nm 350°C=11,3nm 400°C=13,2 nm 500°C=19,4nm (300°C=75,22 m <sup>2</sup> /g) (350°C=55,71 m <sup>2</sup> /g) (400°C=48,20m <sup>2</sup> /g) (500°C=30,85m <sup>2</sup> /g)	[49]
Zn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	KOH	Agitation : 1200tr/min Température : 20 à 80°C Temps de manip : 60 min Lavage avec l'eau Séchage à 120°C/10h	ZnO	Hexagonale Forme sphérique	220-460 nm 4-16 m <sup>2</sup> /g	[60]

**c- Effet du précurseur de zinc :**

De nombreuses études ont été menées sur la fabrication de particules de Zinc en utilisant divers sels de zinc comme précurseurs, notamment l'acétate de zinc  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ , le nitrate de zinc  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ , le sulfate de zinc  $\text{ZnSO}_4$  et le chlorure de zinc  $\text{ZnCl}_2$ . Mayekar et al. [61], ont préparé des particules de ZnO en utilisant du nitrate de zinc, du chlorure de zinc et de l'acétate de zinc avec l'hydroxyde de sodium. Les résultats ont montré que les particules de ZnO produites avec l'acétate de zinc avaient la plus grande pureté. Selon les résultats de la caractérisation, la taille moyenne des cristallites obtenus avec nitrate de zinc, chlorure de zinc et de l'acétate de zinc est respectivement de 36,06nm, 38,90nm et 39,91nm. Gusatti et al. [62], ont utilisé du nitrate de zinc, de l'acétate de zinc et du sulfate de zinc pour préparer des particules de ZnO en présence d'hydroxyde de sodium comme agent de précipitation. Le mélange a été chauffé à 120 °C pendant 3 h, puis séché à 70 °C, des nanoparticules sous forme de fleurs (nanoflowers) de ZnO de 100 nm, de nanoflocons de 125 nm et des nanoprismes de zinc de 100 nm ont été obtenus avec le nitrate de zinc, le d'acétate de zinc et le sulfate de zinc, respectivement.

#### **d- Effet de la Concentration des réactifs**

La concentration des réactifs joue un rôle crucial sur la forme des particules de ZnO et ZnS obtenus [30]. De nombreux chercheurs ont rapporté que l'augmentation de concentration du précurseur du sel métallique généralement mène à une diminution de la taille des particules. Pour étudier l'effet la concentration de  $\text{ZnSO}_4$  sur la surface BET, le taille et la pureté des produits obtenus, Yujun Wang et al. [54], ont synthétisé des particules de ZnO avec du sulfate de zinc, du bicarbonate d'ammonium et de l'éthanol. En variant la concentration de  $\text{ZnSO}_4$  de 0,2 à 1,2 M, ils ont constaté une augmentation de la surface BET de 35,96  $\text{m}^2/\text{g}$  à 65,89  $\text{m}^2/\text{g}$ , une diminution de la taille des particules de 14,4 à 9,6 nm, et une augmentation de la pureté du ZnO de 97,21% à 99%. Aussi il a été suggéré qu'un rapport plus élevé d'agent réducteur/précurseur de sel de zinc a entraîné la formation de cristallites de plus grande taille de Zn. Par exemple Moazzen et al. [63], ont mélangé de l'acétate de zinc dihydraté, de l'hydroxyde de sodium et de l'éthanol, puis ont séché les particules à 100 °C pendant 5 heures, suivie d'une calcination à 250 °C pendant 3 heures pour obtenir des nanoparticules de ZnO avec des tailles de 20, 27, 30 à 36 nm correspondant aux rapports NaOH/précurseurs (1:1, 1:2, 1:3 et 1:4) d'hydroxyde de sodium aux précurseurs de sels de zinc.

#### **e- Effet de la température de réaction**

Une synthèse chimique peut être utilisée pour synthétiser des particules à température ambiante au lieu des méthodes physiques, qui demandent des températures plus élevées, supérieures à

350°C [64]. C'est pourquoi la méthode chimique est le moyen le plus facile de synthétiser des particules à base de Zn [46]. Par exemple Pushpanathan et al. [65] ont constaté que la taille des particules diminuait de 26 à 17 nm lorsque la température de réaction était portée à 50 °C par rapport à la température ambiante. Ils ont constaté que l'augmentation de la température de réaction provoquait une réduction rapide des ions  $Zn^{2+}$  et par la suite la formation de plus petites particules de ZnO. Cependant, d'autres chercheurs ont rapporté des tailles de particules de Zn plus petites même lorsque les températures étaient plus basses [30, 66]. Les particules de ZnO ont été produites dans une étude par la précipitation de l'acétate de zinc dihydraté en utilisant l'éthanol, le sulfoxyde de diméthyle, l'hydroxyde de tétraméthyle et d'ammonium comme solvants et agents de précipitation et le résultat a montré que lorsque la température de réaction augmente (26 °C, 40 °C, 60 °C et 80 °C), la taille des particules augmente (4,72 nm, 5,24 nm, 6,70nm et 7,61 nm) respectivement [68].

### **I.2.3 Caractérisation des poudres à base de zinc**

#### **I.2.3.1 Analyse spectroscopique (UV- visible) :**

Cette méthode permet de mesurer l'absorbance maximale d'une particule à une longueur d'onde donnée. L'absorption de la lumière par les particules montre que les électrons sont passés de leur état fondamental à leur état excité [29]. La bonne absorption des particules d'oxyde de zinc dans la région ultraviolette (200-400 nm) peut être attribuée à l'absorption intrinsèque de la bande interdite de ZnO résultant des transitions des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction ( $O2p \rightarrow Zn 3d$ ) [67]. Également, un fort pic d'absorption est observé dans la gamme de longueur d'onde 200-340 nm pour le sulfure de zinc [68].

#### **I.2.3.2 Diffraction des rayons X :**

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique d'analyse rapide utilisée principalement pour identifier les phases, les structures cristallines et les tailles moyennes des matériaux cristallins. L'équation de Bragg, peut être expliquée en termes de réflexion d'une incidence d'un faisceau de rayons X sur un plan cristallin de l'échantillon qui doit être caractérisé. La diffusion élastique aux grands angles est la base de la DRX. Les atomes situés sur le trajet des rayons X analysés diffusent ou diffractent un faisceau de rayons X lorsqu'il traverse le matériau. En utilisant la loi de Bragg et un détecteur correctement positionné, on mesure les interférences causées par la diffusion des rayons X et on découvre les caractéristiques de la structure cristalline du matériau. Toutes les mesures sont effectuées en angströms. Pour confirmer les résultats obtenus par XRD, on peut les comparer avec des techniques de microscopie ou d'autres techniques de caractérisation de l'état solide [30, 69].

### **I.2.3.3 Microscope électronique à balayage**

Le microscope électronique à balayage (MEB) est l'une des méthodes les plus utilisées pour visualiser la microstructure et la morphologie des matériaux. Un faisceau d'électrons de faible énergie est dirigé vers le matériau et balayé sur sa surface [70]. Lorsque le faisceau atteint et pénètre dans le matériau, diverses interactions se produisent, entraînant l'émission de photons et d'électrons depuis la surface [71]. Les MEB utilisent différents types de détecteurs pour détecter les signaux de réception générés par les interactions électron-échantillon afin de former des images. Pour la caractérisation des matériaux, le MEB est utilisé dans une variété de modes, y compris la cartographie par rayons X, l'imagerie par électrons secondaires, l'imagerie par électrons rétrodiffusés, la canalisation des électrons et la microscopie électronique Auger [70, 71].

### **I.2.3.4 Microscope électronique à transmission**

Un MET peut-être utiliser pour acquérir des informations directes sur la morphologie, la structure cristalline et la composition des matériaux à une résolution plus élevée que ce qui est généralement possible avec un microscope électronique à balayage (SEM). Cette méthode consiste à tirer des électrons à partir d'un canon à électrons situés dans une chambre à vide et utiliser des lentilles électrostatiques pour les diriger sur l'échantillon [70]. Les électrons interagissent avec l'échantillon, et selon sa densité, certains sont diffusés ou absorbés, et d'autres le traversent. Pour l'imagerie, l'échantillon doit être suffisamment fin pour permettre la transmission d'un nombre suffisant d'électrons. Après avoir traversé l'échantillon, les électrons frappent un détecteur situé au bas du microscope, tel qu'un écran fluorescent. L'intensité de l'image augmente avec la densité de l'échantillon. Lorsque l'échantillon est plus dense, moins d'électrons passent à travers, ce qui donne une image plus sombre [70, 71]. L'avantage le plus important du MET est sa capacité à produire des images à une résolution nanométrique ou plus petite.

Outre les limites du MET, il existe certains inconvénients, notamment l'endommagement de l'échantillon en raison de l'énergie du faisceau d'électrons, le faible contraste des matériaux à faible numéro atomique et une faible profondeur de résolution, ce qui donne des images bidimensionnelles [70].

### **I.2.2.3.5 Mesures de la surface spécifique**

Les mesures BET ont été conçues pour mesurer directement les surfaces des poudres et la taille des pores dans des conditions sous vide. Cette méthode est le plus souvent utilisée pour

déterminer la surface d'un matériau [72]. Dans la théorie de Brunauer-Emmett-Teller (BET), les molécules de gaz sont adsorbées sur des surfaces solides et servent de base à une technique importante pour déterminer l'aire de surface. En général, la théorie BET s'applique à l'adsorption multicouche et utilise des gaz de sonde comme adsorbats qui ne réagissent pas chimiquement avec les matériaux. La plupart des méthodes BET utilisent l'azote comme adsorbat pour sonder les surfaces. Par conséquent, l'analyse BET standard est généralement réalisée à la température d'ébullition de  $N_2$  [72, 73].

#### **I.2.4 Applications du Zn dans le traitement des eaux usées :**

Le processus de pollution de l'eau se produit lorsque des matières indésirables pénètrent dans les masses d'eau, en modifiant la qualité et deviennent ensuite nocives pour l'environnement et la santé humaine. Une grande variété de contaminants organiques et inorganiques est déversée dans les eaux de surface et les eaux souterraines dans de nombreuses régions [3, 74]. Il a été démontré que les particules minérales, en particulier les matériaux à base de métaux, peuvent être utilisées pour le traitement de l'eau. Ces matériaux comprennent le dioxyde de titane, l'oxyde de fer, l'oxyde de cuivre, l'oxyde de zinc, etc. L'oxyde de zinc s'est révélé être un bon photocatalyseur pour l'élimination des polluants dans les eaux usées en raison de sa grande capacité photocatalytique, de sa non-toxicité, de sa facilité de synthèse, de sa disponibilité et de ses propriétés antimicrobiennes [3, 30].

Le procédé photocatalytique est une méthode économe en énergie pour éliminer les polluants des eaux usées qui est améliorée par la lumière et un catalyseur. Pour éliminer les polluants organiques des eaux usées, il est considéré comme l'un des procédés d'oxydation avancés les plus couramment utilisés [27, 75]. La dégradation photocatalytique des polluants à l'aide de ZnO entraîne la formation de radicaux hautement réactifs, tels que les radicaux hydroxyles et les anions superoxydes qui entraînent la décomposition des polluants organiques en  $CO_2$  et  $H_2O$ . Par exemple Ganapathy et al. [76] ont étudié la synthèse et l'effet photocatalytique de ZnO sur le traitement des eaux usées domestiques. La DCO des eaux usées a été réduite de 750 mg/l à 50 mg/l après avoir ajouté la ZnO synthétisé aux eaux usées collectées dans une station d'épuration pendant une demi-heure sous la lumière du soleil.

Il semble que le ZnO soit un bon catalyseur pour l'élimination des polluants dans les eaux usées domestiques, d'après la diminution de la DCO. Selon les auteurs, les eaux usées domestiques ne se minéralisent pas de manière significative lorsqu'elles sont exposées à la lumière du soleil, mais lorsque de ZnO est ajoutée, l'efficacité de l'élimination augmente à

93,75 %. En tant que générateur de radicaux à haute réactivité qui présente à la fois des propriétés d'oxydation et de réduction, les ultrasons constituent un autre procédé d'oxydation avancé performant. Les ondes ultrasoniques génèrent des bulles (bulles de cavitation) qui entrent en collision les unes avec les autres à haute température, générant des radicaux hydroxyles capables de réduire la taille des polluants et de les minéraliser en dioxyde de carbone et en eau [27].

Les particules à base de Zn peuvent être utilisées pour catalyser le procédé ultrasonique. Par exemple, les particules de ZnO en combinaison avec l'oxydation avancée US et US/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ont été utilisées pour éliminer le colorant Blue Cat 41 des solutions aqueuses par Mohammadi et al. [77]. Le résultat montre que la dégradation de la solution de colorant Blue Cat 41 n'est pas significativement affectée par H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, mais l'utilisation de bains à ultrasons avec le colorant et les solutions de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> atteignent une efficacité de dégradation maximale de 65%. US/ZnO maintient une dégradation de 55%, tandis que la combinaison de US/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/ZnO peut atteindre un pourcentage de dégradation maximal de 73%.

Les POAs permettent généralement d'obtenir un niveau plus élevé de dégradation de la pollution en raison de leur effet synergique. Il est bien connu que les métaux de transition et les oxydes métalliques sont d'excellents catalyseurs en raison de leurs excellentes propriétés optiques, électriques et catalytiques. Dans le domaine de la purification de l'eau, il a été démontré que ces catalyseurs hétérogènes sont capables de mettre en œuvre des procédés d'oxydation avancés et de s'y adapter. Lorsqu'il s'agit de traiter les eaux usées organiques, les procédés d'oxydation avancés (POAs) ont fait l'objet d'une grande attention. En comparaison avec d'autres méthodes chimiques, les POAs produisent moins de pollution secondaire et sont plus efficaces pour oxyder les composés. Les mécanismes, les avantages et les limites des procédés d'oxydation avancés sont abordés dans la partie suivante de ce chapitre.

### **I.3 Procédés d'oxydation avancés (PAOs) pour le traitement des eaux**

Avec la croissance rapide de l'industrialisation et de la mondialisation ces dernières années, des quantités croissantes d'eaux usées de teintures textiles et d'eaux usées pharmaceutiques ont été rejetées dans l'environnement. La technologie actuelle de traitement des eaux usées a du mal à répondre à tous les critères pratiques de rejets respectant les normes environnementales. Les procédés d'oxydation avancés (POAs) présentent les avantages d'une capacité d'oxydation élevée, d'une dégradation complète des polluants organiques et d'une absence de pollution secondaire. Les scientifiques ont découvert que l'insertion des catalyseurs

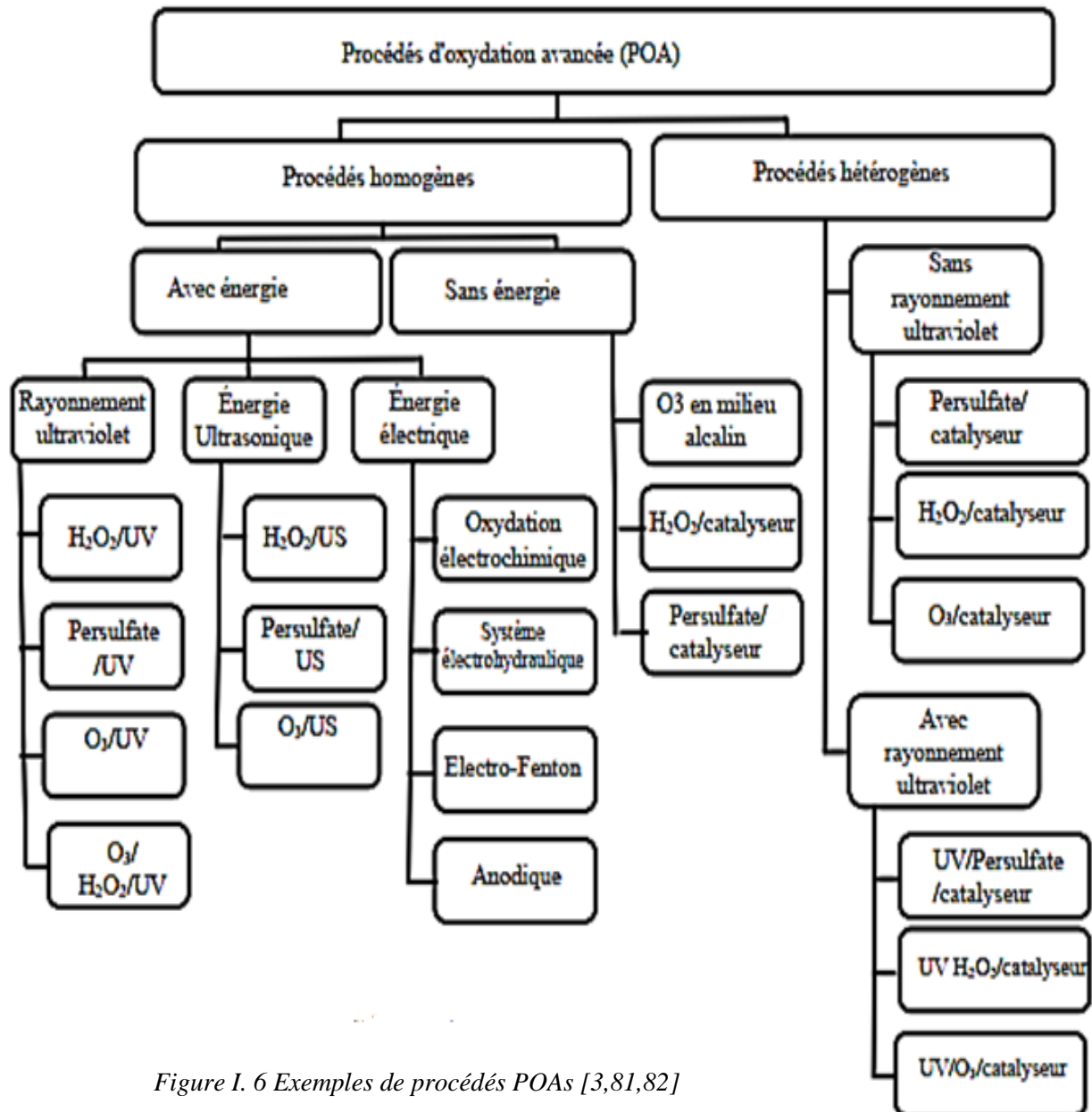


Figure I. 6 Exemples de procédés POAs [3,81,82]

aux performances supérieures dans les POAs peut produire des résultats de traitement exceptionnels [78, 79].

En 1987, Glaze et al. ont utilisé des radicaux hydroxyles (HO<sup>•</sup>) pour proposer le concept des procédés d'oxydation avancés d'POAs [80]. Un POA est un procédé de traitement qui génère des radicaux très actifs tels que le radical hydroxyle (HO<sup>•</sup>), il peut être généré à partir de l'eau de plusieurs façons, notamment par l'énergie comme l'énergie solaire, rayonnement UV, l'électricité comme électro-fenton ou électro-fenton-like, l'énergie sonore US, aussi de façon chimique avec des produits chimiques telles que H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, persulfate S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> avec ou sans catalyseur [81].

La figure I.6 montre des exemples de différents procédés (POAs) allant de méthodes bien établies à des techniques testées uniquement à l'échelle du laboratoire. Un autre type des radicaux générés dans les POA sont les anions superoxyde ( $O_2^{\bullet-}$ ) les radicaux hydroperoxydes ( $HO_2^{\bullet-}$ ), les radicaux sulfate ( $SO_4^{\bullet-}$ ) et les radicaux peroxyde organiques ( $ROO^{\bullet}$ ) [3]. Tous les POAs sont caractérisés par leur potentiel d'oxydation des radicaux lors des processus d'oxydation, ( $HO^{\bullet}$ ) a un fort pouvoir oxydant avec un potentiel d'oxydation de 2,80 eV, juste derrière le fluor à 2,87 eV, (voir tableau I.4). Les radicaux ( $HO^{\bullet}$ ), ( $HO_2^{\bullet-}$ ), et ( $SO_4^{\bullet-}$ ) sont des espèces très réactives, et peuvent détruire et même minéraliser la plupart des molécules organiques [3, 82].

Tableau I. 4 Les potentiels d'oxydation des radicaux lors des procédés d'oxydation.

L'oxydant	Réaction Redox	E <sup>0</sup> (V)	Réf.
Fluor (F <sup>2</sup> )	$F_2 + 2e^- \rightarrow 2F^-$	2,87	[83]
Radical hydroxyle ( $HO^{\bullet}$ )	$OH^{\bullet} + e^- \rightarrow OH^-$	2,80	[84]
	$SO_4^{\bullet-} + e^- \rightarrow SO_4^{2-}$	2,60	[85]
	$SO_5^{\bullet-} + e^- \rightarrow SO_5^{2-}$	1,10	[85]
Sulfate radical ( $SO_4^{\bullet-}$ )	$HSO_5^- + 2H^+ + 2e^- \leftrightarrow HSO_4^{2-} + H_2O$	1,82	[86]
	$HSO_5^- + H^+ + 2e^- \leftrightarrow SO_4^{2-} + H_2O$	1,75	[86]
	$SO_5^- + e^- + H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + OH^-$	1,22	[86]
	$S_2O_8^{2-} + 2e^- \leftrightarrow 2SO_4^{2-}$	2,01	[86]
Persulfate ( $S_2O_8^{2-}$ )	$S_2O_8^{2-} + 2e^- + 2H^+ \leftrightarrow 2HSO_4^-$	2,12	[86]
Peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$ )	$H_2O_2 + 2e^- + 2H^+ \leftrightarrow 2H_2O$	1,78	[86]
Ozone ( $O_3$ )	$O_3 + 2e^- + 2H^+ \leftrightarrow H_2O + O_2$	2,08	[86]

D'après ces données, le fluor, le radical hydroxyle, et le radical sulfate sont des radicaux très puissants. La minéralisation des contaminants organiques se produit lorsque les radicaux hydroxydes réagissent avec les contaminants dissous dans l'eau, initiant une série de réactions d'oxydation qui convertissent ces contaminants en CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, et en ions inorganiques [87]. Dans ce cas, les radicaux hydroxydes interagissent avec la matière organique H-R-H pour produire HR<sup>•</sup> en éliminant un H<sup>•</sup>. En réagissant avec l'oxygène dissous, ce radical forme le radical peroxoradical organique RHO<sub>2</sub><sup>•</sup>, très instable. Les peroxoradicaux se dégradent en R<sup>•</sup>, qui réagissent avec l'oxygène ou d'autres radicaux libres pour produire un composé organique dégradé R [88].



Par rapport aux autres méthodes traditionnelles de traitement des eaux usées, les POAs présentent de nombreux avantages :

- En raison du fait que leur chimie peut être adaptée à une application particulière, leur coût d'installation est relativement faible.
- Contrairement aux procédés physiques, chimiques ou biologiques, ils ne créent pas de boue.
- Contrairement aux membranes ou à l'absorption par charbon actif, ils ne concentrent pas les déchets pour un traitement ultérieur.
- En raison de leur voie non sélective, différents composés organiques peuvent être traités simultanément.
- La minéralisation des contaminants organiques peut réduire leur toxicité et les minéraliser complètement.

Les POAs ont fait l'objet d'études approfondies et les scientifiques ont fait des progrès considérables dans leur compréhension. Au fur et à mesure que les principes de réaction expliquant les POA ont été révélés, de nouveaux catalyseurs ont été développés pour surmonter les défaillances des catalyseurs traditionnels dans les applications des POAs. Parmi tous les traitements oxydatifs avancés, les procédés photocatalytiques pour le traitement de l'eau ont fait l'objet d'une attention considérable. Ils sont devenus un sujet de recherche essentiel en raison de leur potentiel en tant que technologie écologique, peu coûteuse et durable.

### **I.3.1 Procédé d'oxydation photocatalytique :**

#### **I.3.1.1 Principes de la photocatalyse**

Depuis les années 1970, lorsque les premières preuves de l'élimination des contaminants de l'eau par photocatalyse ont été établies, les photocatalyseurs sont devenus de plus en plus populaires dans le domaine de la purification de l'eau. Dans une réaction photocatalytique, la lumière et un photocatalyseur agissent ensemble pour réaliser une réaction chimique. Comme son nom l'indique, un photocatalyseur combine deux mots : photo-liés aux photons et catalyseurs [89]. Il existe deux types de photocatalyse : homogène et hétérogène.

- Photocatalyse homogène : Les réactifs et le photocatalyseur coexistent dans la même phase en photocatalyse homogène. Les différents composants les plus fréquemment utilisés en photocatalyse homogène sont le persulfate, l'hydrogène peroxyde, l'ozone et les oxydes des métaux de transition comme les systèmes photo-Fenton ( $\text{Fe}^+$  et  $\text{Fe}^+/\text{H}_2\text{O}_2$ ), où  $\cdot\text{OH}$  fonctionne comme l'espèce réactive qui raccourcit le temps de réaction.

- Photocatalyse hétérogène : dans ce type, le réactif et le photocatalyseur existent dans des phases différentes. Les métaux de transition, les oxydes métalliques et les semi-conducteurs sont les exemples les plus courants de photocatalyseurs hétérogènes, qui présentent certaines caractéristiques uniques.

Bien que la technique photocatalytique homogène ait été largement explorée et qu'elle soit considérée comme une technique prometteuse pour le traitement de l'eau, les ions restent dans l'eau une fois la réaction terminée. Par conséquent, l'élimination des boues à la fin du traitement des eaux usées devient essentielle et augmente le coût car elle nécessite beaucoup de produits chimiques et de main-d'œuvre. En employant un photocatalyseur approprié dans un procédé photocatalytique hétérogène, cet inconvénient des systèmes catalytiques homogènes peut être résolu. Lorsqu'ils sont activés par des photons lumineux, les matériaux solides ou les semi-conducteurs dans l'eau (comme le ZnO, le TiO<sub>2</sub>, le ZrO<sub>2</sub>, le CdS et le ZnS) catalysent la génération de radicaux réactifs et l'élimination de polluants organiques et inorganiques [90].

La photocatalyse implique le transfert d'électrons et la création de paires électron-trou par la lumière entrante sur la surface d'un photocatalyseur, comme un oxyde métallique ou un semi-conducteur [88]. Un photocatalyseur semi-conducteur est constitué de deux types de bande : la bande de valence (VB) et la bande de conduction (CB). Aussi il existe une région appelée la bande interdite (forbidden band) entre la bande de conduction et la bande de valence [91]. La bande interdite ( $E_g$ ) désigne la différence d'énergie entre la bande de valence (VB) et la bande de conduction (CB). Les substances sont divisées en trois groupes fondamentaux en fonction de la bande interdite, ils sont montrés sur la figure I.7.

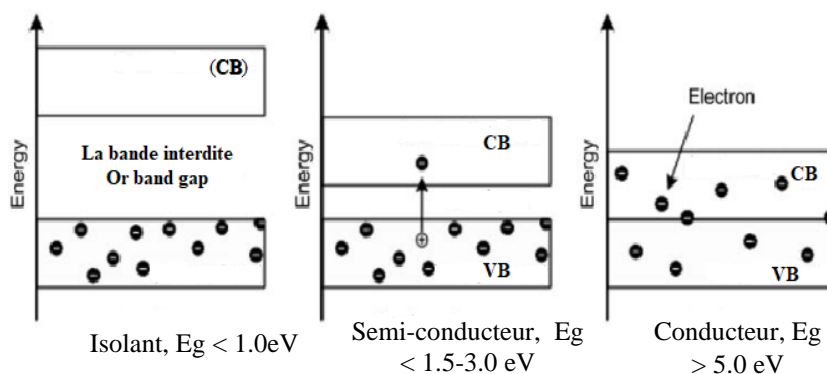


Figure I. 7 Bandes de valence et de conduction pour différents types de matériaux [89]

En présence de lumière, les semi-conducteurs conduisent l'électricité à température ambiante, agissant ainsi comme des photocatalyseurs. Les photocatalyseurs sont excités

lorsqu'ils sont exposés à une lumière d'une longueur d'onde et d'une énergie suffisante. Les photons sont alors absorbés par les électrons de la bande de valence (VB) ( $e^-$ ) et montent dans la bande de conduction (CB). Un trou ( $h^+$ ) est alors créé dans la bande de valence (VB). En conséquence, une paire  $e^-$  et  $h^+$  est formée, ce qui donne lieu à un état de photo-excitation. Dans ce cas, un électron excité est utilisé pour réduire un accepteur, tandis que le trou est utilisé pour oxyder les molécules du donneur avec l'électron excité. Une caractéristique importante de la photocatalyse est qu'elle fournit un environnement d'oxydation et de réduction en même temps [89].

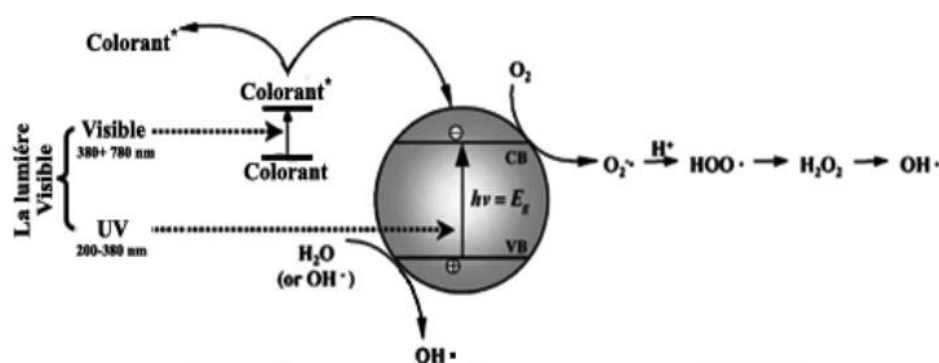
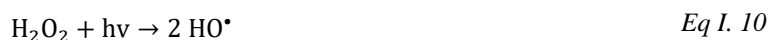
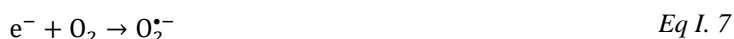


Figure I. 8 Graphique montrant le fonctionnement de base d'un photocatalyseur [92].

Tous les substrats peuvent être réduits par cet électron excité, ou il peut interagir avec des accepteurs d'électrons comme  $O_2$  à la surface du semi-conducteur ou dissous dans l'eau pour le réduire à l'anion radical superoxyde  $O_2^{\bullet -}$  ou bien former du peroxyde d'hydrogène. D'autre part, le trou a la capacité de dégrader les polluants en oxydant la molécule organique pour générer  $R^{\bullet}$ , produisant également  $H_2O_2$ , ou en réagissant avec  $OH^-$  ou  $H_2O$  et en oxydant ces molécules en radicaux  $HO^{\bullet}$ . La figure I.8 illustre le principe photocatalytique d'un semi-conducteur [92, 93]. Ainsi, la photodégradation des composés organiques par réaction d'oxydoréduction en présence d'un rayonnement lumineux peut être résumée comme suit :



Le ZnO présente un écart énergétique de 3,37 eV entre ses bandes de valence et de conduction, ce qui signifie que les photons dont la longueur d'onde est inférieure à 380 nm peuvent les absorber et photo-activer les électrons ( $e^-$ ) de la bande de valence pour qu'ils se déplacent vers la bande de conduction, laissant des trous ( $h^+$ ) dans la bande de valence (réaction I.4) [90]. Les processus de réduction et d'oxydation peuvent être initiés par les électrons et les trous, respectivement. Par exemple, ( $e^-$ ) peut diminuer l' $O_2$  adsorbé pour générer le radical superoxyde ( $O_2^{\cdot-}$ ) en présence d'une solution d'eau oxygénée (réaction I.7 et I.8), tandis que ( $h^+$ ) peut oxyder un accepteur d'électrons comme l'eau pour former le radical hydroxyle ( $\cdot OH$ ) (réaction I.5) [90, 94].

### I.3.1.2 Classification des photocatalyseurs

Un large éventail de photocatalyseurs et leurs modifications ont été conçus et développés en raison de l'intérêt croissant pour le domaine de la photocatalyse dans la purification de l'eau [95]. Les scientifiques ont classé les photocatalyseurs semi-conducteurs en 3 catégories en fonction de leur composition chimique, de l'ingénierie de la bande interdite et du mécanisme de migration des porteurs de charge :

- a- Semi-conducteurs binaires : Il s'agit d'une sous-classe de semi-conducteurs composés constitués uniquement de deux éléments, tels que Zn et O, pour former le semi-conducteur ZnO [96].
- b- Semi-conducteurs ternaires : Lorsque deux composés binaires sont combinés, il se crée ce que l'on appelle des alliages ternaires. Par exemple, les composés anioniques communs AC et BC créent des alliages  $A_{1-x}B_xC$ , où x est le pourcentage d'atomes B dans le sous-réseau cationique, par exemples are  $Zn_{1-x}Cd_xSe$  [97].
- c- Semi-conducteurs quaternaires : la phase quaternaire est un composé chimique contenant quatre éléments avec alliages  $A_xB_{2-x}C_xD$ .

La figure I.9 montre un schéma qui résume les différents photocatalyseurs semi-conducteurs binaires (a), et (b) le lien entre les semi-conducteurs binaires, ternaires et quaternaires.

Selon Hussein et al . [98] un colorant ne peut être décoloré sans lumière ni catalyseur, mais seulement avec les deux. Divers oxydes métalliques binaires, ternaires et quaternaires tels que  $TiO_2$ , ZnO,  $SnO_2$ ,  $WO_3$ , ZnS,  $ZrO_2$ , CdO, etc, présentent une activité photocatalytique en raison de leur faible bande interdite, de leur durabilité, de leur stabilité, de leur rentabilité, de leur réutilisation et de leurs propriétés non toxiques.

Les photocatalyseurs semi-conducteurs binaires hétérogènes ont été largement étudiés pour l'élimination des polluants organiques colorés au cours des dernières décennies. Par exemple, le  $\text{TiO}_2$  a été utilisé pour oxyder, détoxifier et minéraliser complètement des colorants tels que l'alizarine S, le rouge de méthyle, le rouge Congo, le bleu de méthylène et l'orange G de crocodile dans des solutions aqueuses lorsqu'il est exposé à la lumière UV [99].

Les photocatalyseurs semi-conducteurs ternaires et quaternaires aussi sans largement étudiés dans la dégradation des colorants. Par exemple,  $\text{ZnS}$  et  $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{S}$  ont été utilisés comme photocatalyseurs dans le travail de Hamid et al. [100], pour éliminer efficacement un colorant cationique est les résultats indiquent que le pourcentage de photodégradation a augmenté avec le ternaire comparé au binaire. Wang et al. [101], ont observé que  $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$  augmente 81 fois la photooxydation de la rhodamine B par rapport au  $\text{ZnO}$  pur.

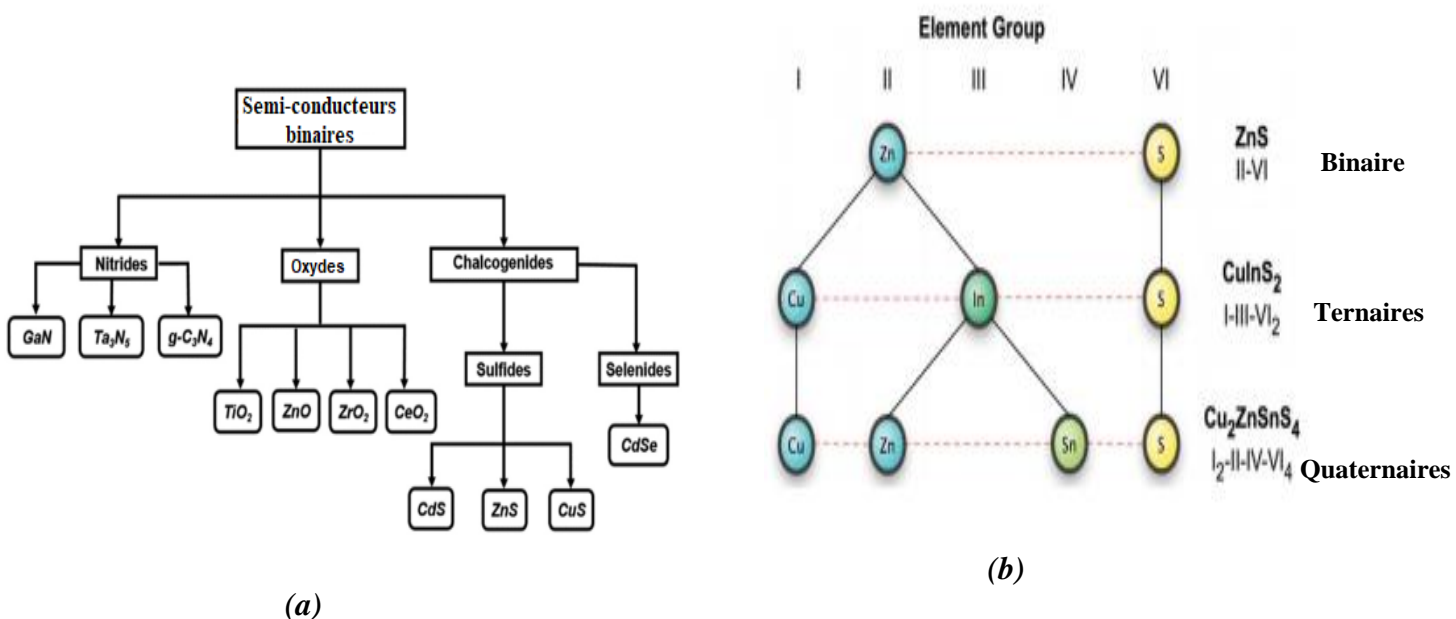


Figure I. 9 Classification des semi-conducteurs : (a) différents types de semi-conducteurs binaires, (b) relation entre les différents types de semi-conducteurs binaire, ternaires et quaternaires [98,99].

On a tenté d'utiliser la  $\text{ZnO}$  et d'autres semi-conducteurs, notamment le  $\text{TiO}_2$ , le  $\text{WO}_3$ , le  $\text{ZrO}_2$ , le  $\text{SnO}_2$ , le  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , le CdS, le ZnS, le  $\text{WS}_2$  et le  $\text{MoS}_2$  pour la destruction photocatalytique d'une série de polluants environnementaux. Selon la perspective thermodynamique, la bande de valence et la bande de conduction (BC) du catalyseur doivent être positionnées de telle sorte que le potentiel d'oxydation du radical hydroxyle ( $E^\circ (\text{H}_2\text{O}/\cdot\text{OH}) = 2,8 \text{ V}$ ) et le potentiel de réduction du radical superoxyde ( $E^\circ (\text{O}_2/\text{O}_2^\cdot) = 0,28 \text{ V}$ ) se trouvent

bien à l'intérieur de la bande interdite [102]. Les énergies de bande interdite et les positions de bande de divers semi-conducteurs sont présentées dans le tableau I.5.

La majorité des photocatalyseurs ont une large bande interdite et ne sont actifs que dans le domaine des UV. Seuls 4% du spectre solaire sont constitués de lumière UV ou bien longueur d'onde  $\lambda$  inférieure à 380 nm. À cet égard, plusieurs études ont été menées pour exploiter 55% de l'énergie solaire totale et étendre la photo-réponse des semi-conducteurs dans le domaine visible [103].

Tableau I. 5 Bande de valence BV, bande de conduction BC, et énergie de la bande interdite Eg de quelques semi-conducteurs [102, 104].

Eg (eV)	BV (V)	BC (V)	Semi-Conducteur
5,0	+4,0	-1,0	ZrO <sub>2</sub>
3,8	+4,1	+ 0,3	SnO <sub>2</sub>
3,7	+1,4	-2,3	ZnS
3,37	+3,0	-0,13	ZnO
3,2	+3,1	-0,1	TiO <sub>2</sub>
2,8	+3,0	+0,2	WO <sub>3</sub>
2,5	+2,5	-0,4	CdS
2,3	+2,9	+0,6	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

### I.3.1.3 Paramètres influençant la photocatalyse :

#### a- Quantité de photocatalyseur

En général, lorsque la dose de catalyseur est augmentée, il y a une augmentation de la quantité de photo-décomposition des polluants de l'eau. Cela est dû au fait que le photocatalyseur possède plus de sites actifs exposés à la lumière, qui absorbent plus de photons et génèrent plus de radicaux HO<sup>•</sup> et de trous positifs lorsqu'ils sont exposés à la lumière. La vitesse de décomposition des polluants augmente en raison de la participation de ces radicaux hydroxyles et de ces trous positifs à l'activité photocatalytique [105]. Par exemple lorsque le dosage du ZnO a varié de 0,1 à 0,8 g/L, Xiaoqing et al. [106] ont trouvé que le pourcentage de photodégradation pour le Congo Red a augmenté de 68% à 99,45%, respectivement, et ces résultats sont similaires à l'étude de Mondal et al. [107].

Lorsqu'on utilise moins de catalyseur, la majorité de la lumière passe directement de la solution et seule une petite partie est utilisée par le catalyseur pour fonctionner. Une plus grande

dose de catalyseur, au-delà d'un certain point, réduit le taux de photodégradation des polluants. L'une des causes pourrait être la turbidité croissante de la solution, qui augmente avec la concentration de catalyseur, empêche les rayons UV/Vis de pénétrer dans la solution et augmente également la diffusion de la lumière [105]. Par conséquent, il y a moins d'espèces photoactives, ce qui diminue le pourcentage de détérioration. Un autre facteur pourrait être l'agrégation des nanoparticules dans la solution à des concentrations élevées, ce qui réduit le nombre de sites de surface actifs accessibles à l'exposition. Par exemple, dans une recherche de Kalpesh et al. [108], ils ont découvert que l'augmentation du dosage du catalyseur de 10 mg/l à 50 mg/l réduisait la dégradation du bleu de méthylène. Le principal composant réduisant l'absorption de la lumière par le photocatalyseur est une augmentation de l'agglomération, ou simplement de l'interaction particule-particule, lorsque la concentration du catalyseur augmente réduisant également l'élimination du MB.

#### **b- Température**

La température joue également un rôle important dans la dégradation des colorants et composés organiques par photocatalyse [105]. Plusieurs expériences ont été menées pour déterminer comment la température affecte la vitesse de réaction de la dégradation des composés organiques [109]. Une augmentation de la température augmente généralement la recombinaison des porteurs de charge et la désorption des espèces réactives adsorbées, ce qui entraîne une diminution de l'activité photocatalytique [105].

L'un des composants essentiels qui alimentent la photocatalyse est l'oxygène dissous, qui aide à piéger les électrons CB et produit des radicaux hydroxyles [93]. La quantité d'oxygène dissous varie selon que la température est plus ou moins élevée, ce qui modifie la vitesse de dégradation de la réaction. L'adsorption exothermique des réactifs devient moins avantageuse et est plus susceptible de devenir la phase limitant la vitesse de l'ensemble de la réaction lorsque la température dépasse 80 °C et s'approche du point d'ébullition de l'eau. Les températures plus élevées entraînent également la désorption des substances organiques de la surface du photocatalyseur. La désorption du polluant avant la réaction avec les électrons ou les trous en raison de la température élevée entraîne une diminution de la vitesse de réaction, car la dégradation photocatalytique des composés est un phénomène de surface [105, 110, 111].

#### **c- Longueur d'onde ( $\lambda_{nm}$ ) et intensité de la source lumineuse**

Dans un processus photocatalytique, le matériau semi-conducteur qui sert de photocatalyseur absorbe la lumière pour déclencher la réaction. Pour inciter l'électron de la

bande de valence à sauter dans la bande de conduction et à laisser derrière lui les trous positifs de la bande de valence, l'énergie de la lumière doit être supérieure ou égale à la bande interdite du photocatalyseur [89, 112]. Ces porteurs de charge contribuent également à la production de radicaux libres, qui aident à détruire les contaminants. Par conséquent, l'intensité du rayonnement lumineux affecte également le rythme de la réaction de photodégradation. La probabilité d'excitation des électrons augmente avec l'intensité lumineuse. Mais la recombinaison des porteurs de charge pose également un problème. La séparation et la recombinaison des porteurs de charge se font concurrence à faible intensité (0-20 mW/cm<sup>2</sup>) [113]. Dans leurs études, Terzian et Serpone [114] ont constaté que la vitesse de réaction augmentait linéairement (premier ordre) avec l'intensité lumineuse à des intensités lumineuses faibles (0-20 mW/cm<sup>2</sup>), dépendait de la racine carrée de l'intensité lumineuse à des intensités lumineuses intermédiaires (environ 25 mW/cm<sup>2</sup>), et était indépendante de l'intensité lumineuse à des intensités lumineuses élevées. Selon cette interprétation, les processus de création de paires électron-trou prévalent à faible intensité lumineuse alors que la recombinaison électron-trou est minimale. Cependant, lorsque l'intensité lumineuse augmente, la séparation des paires électron-trou et la recombinaison s'opposent, ce qui ralentit la réaction [105].

Aussi la longueur d'onde  $\lambda_{nm}$  elle-même possède un effet important, par exemple Pérez-Sicairos et al. [115], ont évalué l'impact de plusieurs facteurs sur le processus de dégradation du nitrobenzène, notamment la longueur d'onde des lampes UV, la concentration du réactif oxydant, le type de réactif oxydant et le nombre de lampes UV dans le réacteur. Près de 100 % de la dégradation du NB a été obtenue en utilisant des lampes UV d'une longueur d'onde de 254 nm, alors que la dégradation par une lumière de 350 nm n'était que d'environ 35 %.

#### **d- Effet du pH**

L'un des paramètres opérationnels qui affectent le rythme du processus photocatalytique dans la photocatalyse hétérogène est le pH. Puisque la photodégradation dépend de trois processus principaux : (1) l'oxydation des polluants en raison du potentiel d'oxydation élevé des trous positifs, (2) l'attaque du radical hydroxyle (HO<sup>•</sup>) et (3) la réduction des polluants par les électrons de la bande de conduction, donc l'explication de l'impact du pH sur l'efficacité de la photodégradation du catalyseur est une tâche difficile [105]. Une charge négative est induite à la surface du photocatalyseur lorsque le pH de la solution est supérieur à la charge du point zéro du photocatalyseur (pH<sub>PZC</sub>). Le contact électrostatique entre le photocatalyseur chargé négativement et les polluants cationiques présents dans la solution

aqueuse a pour conséquence de les attirer vers lui et de les adsorber, ce qui a un impact direct sur le taux de transfert d'électrons entre le polluant et le photocatalyseur pour la photodégradation et les groupes fonctionnels sur le photocatalyseur. Cependant, ils sont protonés à des niveaux de pH plus bas (en dessous du  $pH_{PZC}$  du photocatalyseur), ce qui produit une charge positive sur la surface et attire les contaminants anioniques [90][105]. La décoloration maximale des polluants se produit à des valeurs de pH égales à la charge du point zéro ( $pH_{PZC}$ ) des semi-conducteurs, selon Habib et al.[116]. Cela est dû au fait qu'à  $pH < pH_{PZC}$ , la surface du photocatalyseur devient chargée positivement, faisant des interactions électrostatiques entre le polluant et les surfaces du catalyseur le principal mécanisme d'adsorption. Aussi l'influence du pH sur l'activité photocatalytique du méthyle orange par ZnO a été étudiée dans une autre étude par Sedigheh et al. [117], est les résultats ont clairement montré que l'efficacité de la photodégradation des polluants organiques à des suspensions avec  $pH = 7$  est plus grande que celle des autres suspensions qui est aussi égale à  $pH_{PZC}$  de ZnO.

L'adsorption est la première étape de la destruction efficace des contaminants par photocatalyse. Alors que les trous positifs avec un potentiel d'oxydation élevé sont principalement en charge de la photodégradation à des niveaux de pH plus faibles, les radicaux hydroxyles sont principalement pris en compte dans des circonstances alcalines [118]. L'interaction entre les ions trous positifs et les ions hydroxyles produit plus facilement du  $HO^{\bullet}$  lorsque la valeur du pH augmente, ce qui accroît l'efficacité de la dégradation. Cependant, la formation d'ions hydroxyles excédentaires entame la compétition avec les polluants pour s'adsorber à la surface du catalyseur et/ou la neutralisation des sites acides sur le photocatalyseur, ce qui fait que l'efficacité de la photodégradation diminue généralement à un pH trop élevé ( $pH > 11$ ) [100, 119]. D'autre part, la photodégradation des colorant anioniques bénéficie d'un faible pH du milieu [47]. Cependant, l'adsorption des contaminants cationiques diminue à faible pH en raison de la protonation de la surface du photocatalyseur, ce qui est immédiatement corrélé à une diminution de la photodégradation. De plus, les polluants anioniques commencent à se protoner à un niveau de pH trop bas, ce qui les empêche d'adhérer à la surface positive du photocatalyseur, ce qui est nécessaire au processus photocatalytique par répulsion électrostatique. La dégradation des contaminants de l'eau a été réduite par le manque d'ions hydroxyle nécessaires au processus photocatalytique à faible pH.

#### **e- Effet des oxydants**

En retardant le temps pendant lequel les électrons et les trous produits se recombinent sous l'irradiation de la lumière solaire, le processus photocatalytique peut être amélioré. Les

oxydants sont des agents étrangers qui sont ajoutés à la réaction en tant qu'accepteurs d'électrons irréversibles pour éteindre les électrons de la bande de conduction (CB) et générer des radicaux intermédiaires afin d'accélérer l'oxydation photocatalytique des contaminants organiques (par exemple, le peroxyde d'hydrogène, le persulfate de potassium, le persulfate d'ammonium, etc.) [105, 120, 121]. Afin d'augmenter l'efficacité photocatalytique, il fonctionne donc comme un puissant agent oxydant ainsi que comme un piègeur d'électrons de la manière suivante : (1) en diminuant le temps nécessaire à la recombinaison des paires électron-trou ; (2) en produisant plus de HO• pour la dégradation ; et (3) en produisant des espèces oxydantes pour augmenter le taux d'oxydation [105, 122].

La production de l'anion radical sulfate ( $SO_4^{\bullet-}$ ) est ce qui fait que la photodégradation des polluants dans l'eau polluée s'améliore lorsqu'on ajoute du ( $S_2O_8^{2-}$ ). À partir du persulfate,  $SO_4^{\bullet-}$  peut être créé comme indiqué ci-dessous (Eq.I.11), aussi l'anion sulfate et le radical hydroxyle peuvent être produits en réagissant avec l'eau ou en piégeant des électrons (Eq.I.11 et 12) [105].



Un grand nombre d'articles scientifiques ont étudié la photodégradation des polluants organiques en ajoutant l'anion  $S_2O_8^{2-}$ . Fatemeh et al. [123], ont obtenu une élimination de la trifluraline de 92,90 % et 87,91 % pour les procédés UV/ $S_2O_8$  et UV/ZnO, respectivement. Une étude réalisée par Xiaoyang Chen et al. [124], a examiné la dégradation de la Rhodamine B sous UV/ $K_2S_2O_8$  est a constaté que l'utilisation du persulfate permettait d'atteindre un taux de dégradation de 20% en 60 minutes, alors que les UV seuls n'avaient aucun effet, mais que la combinaison des deux pouvait aboutir à un taux de dégradation de 100% en 30 minutes.

Le peroxyde d'hydrogène est l'un des oxydants les plus étudiés pour favoriser la décomposition photocatalytique des polluants organiques dans l'eau. Sous l'effet de la lumière ultraviolette à des longueurs d'onde comprises entre 200 et 300 nm, le peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$ ) peut produire des radicaux hydroxyle. La photolyse du peroxyde d'hydrogène par le rayonnement UV implique la rupture de la liaison O-O, pour donner deux radicaux HO• pour chaque molécule de HO• l'équation I.14 [125, 126].





L'activation de  $H_2O_2$  peut se faire soit directement par photolyse (Eq.I.14), soit indirectement par des réactions avec les électrons photo-générés dans la bande de conduction (VC), ce qui produit des anions et des radicaux hydroxyles (Eq.I.15). En réagissant avec l'électron photo-généré dans la bande de conduction, l'oxygène du milieu forme un anion de radical oxygène (Eq.I.16), qui réagit avec  $H_2O_2$  pour produire des anions, des radicaux hydroxyles et des molécules d'oxygène [125, 126].

De plus, les anions hydroxyle et les trous positifs en (VB) peuvent interagir pour former des radicaux hydroxyles (Eq.I.4 a I.8). La photodégradation du polluant organique présent dans l'eau est considérablement favorisée par ces radicaux hydroxyles photo-générés. Par conséquent, lorsque la concentration de  $H_2O_2$  augmente, elle piège les électrons et génère davantage de radicaux hydroxyle, qui accélèrent la dégradation des polluants dans l'eau lorsqu'ils sont éclairés par la lumière du soleil et inhibent la recombinaison des porteurs de charge. Le  $H_2O_2$  agit comme un piègeur de radicaux hydroxyles et de  $h_{vb}^+$ , diminuant ainsi l'efficacité de la photocatalyse au-delà de la concentration optimale de  $H_2O_2$  [125, 126].



#### **f- Concentration du polluant**

La quantité de contaminant organique qui est adsorbée sur la surface du photocatalyseur détermine le degré de dégradation de la réaction, indépendamment de la quantité présente dans la masse du milieu aqueux. Cependant, il est crucial, du point de vue des applications, d'étudier la relation entre l'efficacité de l'élimination et la concentration de départ des molécules organiques [105].

Pour déterminer davantage le rythme de la dégradation, celle-ci dépend de la génération et de l'interaction des radicaux  $HO^\bullet$  avec les contaminants. L'adsorption sur le photocatalyseur est également influencée par la concentration initiale du polluant et augmente généralement avec la concentration du polluant. Lorsque la concentration initiale d'un polluant est élevée et que le taux d'adsorption est important, un plus grand nombre de molécules de polluants peuvent être activées par la lumière, ce qui augmente l'efficacité de la photodégradation. Mais lorsque la concentration initiale de polluants organiques augmente, on observe également un déclin de

la photodégradation au-delà d'une certaine concentration [127]. Selon l'équation I.4, la formation de radicaux hydroxyles est ralentie pour certains types de polluants, tels que les colorants organiques, lorsque la concentration initiale de colorant est augmentée. Ceci est dû au fait que la solution devient moins perméable à la lumière UV. Donc lorsque la concentration de colorant augmente, l'activation moindre du photocatalyseur entraîne une diminution du nombre d'électrons disponibles pour la réduction directe et du nombre de trous ( $h^+$ ), ce qui inhibe davantage la dégradation [105].

L'impact de la concentration de départ sur la dégradation photocatalytique du colorant Reactive Red 120 avec des particules de ZnO sous irradiation solaire a été étudié par Velmurugan et al. [128]. La constante de vitesse  $k$  a été réduite de 0,173 à 0,012  $\text{min}^{-1}$  en augmentant la concentration du colorant de  $1 \times 10^{-4}$  à  $4 \times 10^{-4}$  M. Aussi la dégradation photocatalytique du Remazol Red RR a été étudiée par Akyol et al. [129] en augmentant la concentration de départ de 50 à 200 mg/l. La dégradation du colorant a diminué d'environ 100% à 60%, avec l'augmentation de la concentration de départ du colorant après 60 minutes d'irradiation UV et ZnO comme un photocatalyseur.

#### **g- Effet de la taille, de la morphologie et de la surface BET des catalyseurs**

L'un des facteurs critiques affectant le taux de dégradation photocatalytique pour les polluants de l'eau est la morphologie de surface des photocatalyseurs, la taille des particules et la surface BET. La morphologie de la surface du photocatalyseur, qui est prise en compte pour la photo-minéralisation, a un lien direct avec l'adsorption des contaminants sur sa surface [105, 130]. Comme les matériaux issus de la nano-ingénierie ont des capacités optiques, électriques et photocatalytiques supérieures à celles des matériaux semi-conducteurs, ils sont systématiquement considérés comme de meilleurs photocatalyseurs [130]. En général, les particules de petite taille présentent une plus grande surface BET et produisent un certain nombre de sites actifs qui participent à l'adsorption directe du contaminant sur la surface ou adsorbent les photons efficacement et conduisent à une meilleure minéralisation [131].

L'efficacité du photocatalyseur dans la dégradation des polluants peut être influencée par la forme des matériaux. Par exemple, Kumar et al. [132], ont examiné la photodégradation du colorant anionique MO en utilisant plusieurs morphologies de ZnO (nanotiges, nanofleurs et nanobroche). Les résultats ont montré que les structures en forme de tige ont une meilleure activité catalytique que les structures en forme de fleurs en raison de l'énorme quantité d'espèces réactives qui se développent le long de ce type de surface longitudinale.

La structure du matériau a un impact significatif sur la vitesse de dégradation des colorants organiques. Par exemple, Lops et al. [133], ont développé une méthode sonophotocatalytique écologiquement acceptable pour la décomposition de la Rhodamine B (RhB) en utilisant des catalyseurs ZnO avec différentes formes, (rose de sables (Desert Roses), des multipodes, des microfils, des nanoparticules et des nanofils). La RhB a été entièrement éliminée par les particules de ZnO en forme de rose de sable en 180 minutes environ. Après le même temps de réaction, les multipods ont donné une décoloration de 86%, tandis que les microfils, les nanoparticules, et les nanofils ont eu une tendance similaire et ont donné des dégradations de 62%, 69%, et 66%, respectivement.

#### I.3.1.4 Photocatalyseur à base d'oxyde : Cas du ZnO :

Avec une large bande interdite directe (3,37 eV), une énergie de liaison d'excitation élevée (60 meV) et une absorption violette profonde/à la limite de l'ultraviolet (UV) à température ambiante, le ZnO est un semi-conducteur largement utilisé pour la photocatalyse dans la dégradation des polluants organiques récalcitrants. Comme le montre la figure I.10, les étapes de l'oxydation photocatalytique hétérogène par ZnO peut être décrite [134, 135] :

1. Les contaminants organiques migrent vers la surface de ZnO à partir de la phase liquide.
2. Les contaminants organiques sont absorbés sur la surface de ZnO.
3. Processus d'oxydation et de réduction en phase adsorbée.
4. Désorption des matériaux résidus.
5. L'élimination des matériaux de la zone autour de l'interaction.

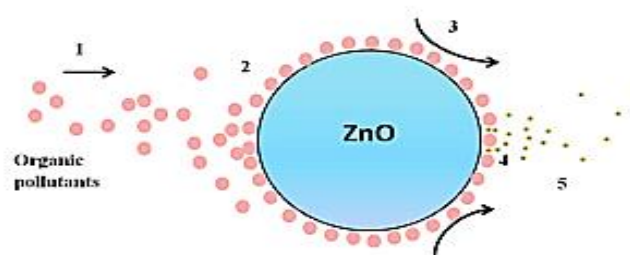


Figure I. 10 Les étapes de l'oxydation photocatalytique hétérogène par ZnO [134].

Le processus de photocatalyse hétérogène à la surface du ZnO se compose généralement de quatre phases critiques, à savoir (1) la production de porteurs de charge, (2) le piégeage des porteurs de charge, (3) la recombinaison des porteurs de charge et (4) la destruction photocatalytique des contaminants organiques [136].

1. Pour la production de porteurs de charge : l'électron est stimulé du VB au CB par une énergie lumineuse UV égale ou supérieure à l'énergie de la bande interdite du ZnO. Lorsque la particule de ZnO est exposée à une énergie lumineuse suffisante, la figure I.7 montre le mécanisme de production de la paire électron-trou.  $\lambda < 387$  nm est généralement la longueur d'onde de l'énergie lumineuse UV. La paire électron-trou ( $e^-/h^+$ ) est produite lorsque la bande de valence est excitée, laissant derrière elle un trou positif.
2. Les piègeurs d'électrons et de trous capturent la paire ( $e^-/h^+$ ), l'empêchant de se recombiner. Le trou positif est un oxydant puissant qui peut soit oxyder directement les contaminants qui ont été adsorbés, soit se combiner avec des donneurs d'électrons comme l'eau ou les ions hydroxyle ( $OH^-$ ) pour créer le radical hydroxyle ( $\cdot OH$ ), tout aussi puissant. D'autre part, pour empêcher l'électron piégé de se recombiner avec le trou piégé, il doit être piégé par un accepteur d'électrons. L'oxygène moléculaire est l'un des accepteurs d'électrons efficaces. Grâce à l'utilisation d'un électron,  $O_2$  est réduit en anions radicaux superoxydes réactifs ( $O_2^{\cdot -}$ ), les radicaux hydroperoxydes ( $OH_2^{\cdot}$ ) et le peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$ ) sont ensuite produits, ainsi que d'autres espèces oxydantes.
3. Il est possible que la recombinaison des porteurs piégés et la recombinaison des paires ( $e^-/h^+$ ) se produisent en opposition au transfert de charge vers les contaminants adsorbés. Cette recombinaison peut avoir lieu comme sous-produit de la libération de chaleur à la surface du photocatalyseur ou dans le volume du photocatalyseur. Selon les études, le piégeage des porteurs de charge se produit en moins d'une milliseconde (100 ns à 10 ns). Le temps typique pour la recombinaison des porteurs de charge est de 10 à 100 ns. Le transfert de charge interfacial des trous à lieu lentement (100 ns), tandis que le transfert de charge interfacial des électrons vers l'accepteur d'électrons prend le plus de temps (ms).

Cependant, en raison de sa large bande interdite et de sa capacité à absorber exclusivement la lumière UV, les activités photocatalytiques du ZnO sont limitées par la longueur d'onde d'irradiation dans la zone UV. Dans certaines de ses applications, un problème tel que la recombinaison rapide des paires électron-trou photo-générées doit être résolu. C'est pourquoi, l'augmentation de l'activité photocatalytique du ZnO a attiré l'attention des scientifiques ces dernières années. La séparation des paires électron-trou photo-générées peut

être améliorée en utilisant un système photocatalytique hybride qui combine le ZnO et d'autres méthodes POAs [137].

La large bande interdite de l'oxyde de zinc et son énergie de liaison élevée signifient que, comparé au TiO<sub>2</sub>, l'oxyde de zinc a une meilleure activité photocatalytique. Dans l'oxyde de zinc, les électrons ont tendance à se déplacer beaucoup plus rapidement que dans le TiO<sub>2</sub>, ce qui entraîne une efficacité quantique beaucoup plus élevée et accélère le transfert des électrons. En outre, les particules d'oxyde de zinc sont plus efficaces comme photocatalyseurs à pH 7, ce qui leur confère un avantage sur leurs concurrents. L'absorbance de ZnO sous rayonnement lumineux est plus grande que celle de TiO<sub>2</sub>, ce qui entraîne une efficacité élevée pour le traitement de la pollution polluante.

De nombreuses études ont démontré que lorsque le ZnO est irradié par une lumière UV ou visible, la concentration des polluants est réduite. Selon Gouvea et al. [138], 60 minutes d'irradiation aux UV ont permis de dégrader complètement un colorant modèle à l'aide de ZnO. En outre, ZnO a été capable d'éliminer des niveaux élevés de COT (carbone organique total) du Reactive Blue et Reactive Black (jusqu'à 90 %) après 120 minutes d'irradiation UV. De même, Xiaoqing et al. [107] ont utilisé du ZnO préparé en laboratoire et calciné à différentes températures pour dégrader des colorants organiques tels que le Méthyle Orange, le Rouge Congo et le Direct Black 38. Ils ont révélé que tous les échantillons de ZnO dégradent efficacement les colorants, mais que le ZnO calciné à 400°C a donné les meilleurs résultats avec 91 % pour Méthyle Orange, 87 % pour le Rouge Congo et 79 % pour le Direct Black 38. Les effets de l'irradiation ultrasonique (US) sur la dégradation photocatalytique du Reactive Red 198 dans le système UV/ZnO, ont été discutés par Chung-Hsin Wu et al. [139], et les résultats ont montré qu'à pH 7, les constantes de vitesse de décoloration des systèmes UV/US/ZnO, UV/ZnO, US/ZnO, UV/US et US étaient respectivement de 0,0739 - 0,0534 - 0,0022 - 0,0020 et 0,0013 min<sup>-1</sup>. Le tableau I.6 montre quelque les résultats de quelques études récentes sur l'efficacité du ZnO dans l'élimination des colorants par photodégradation.

Le matériau photocatalytique parfait doit posséder un certain nombre de caractéristiques cruciales, notamment une structure à faible bande interdite, un potentiel redox élevé, une photo-constance élevée, un prix abordable et une disponibilité. Les matériaux photocatalytiques traditionnels présentent généralement des défauts, comme une faible absorption et la photo-corrosion.

Tableau I. 6 Exemples de dégradations photocatalytiques de colorants en présence de ZnO

Solide	Contaminant	Les conditions opératoires	Résultats	Ref
ZnO	Reactive blue 203	Température = ambiante Temps = 20 min, pH=8 Lampe UV 8W avec $\lambda=254\text{nm}$ $C_{\text{RB203}}=40\text{mg/l}$ , $m_{\text{ZnO}}=6\text{ mg/l}$ ,	85%	[140]
ZnO	Methyl Orange Congo Red Direct Black 38	ZnO calciné à 300, 400, 500,600°C Température = ambiante Temps = 10 min, pH=6,8 Lampe UV 50W avec $\lambda=356\text{nm}$ $C_{\text{colorants 203}}=30\text{ mg/l}$ , $m_{\text{ZnO}}=0,4\text{ g/l}$ ,	ZnO calciné à 400°C donne le meilleur résultat MO= 91% CR=87% DB38=79%	[106]
ZnO	Reactive Blue 221 Reactive Black 5	Température = $20\pm 2^\circ\text{C}$ Lampe UV 125 W avec $\lambda=254\text{ nm}$ Temps = 120 min, pH=5 $m_{\text{ZnO}}=125\text{ mg/l}$	Pour (RB 5)=100% dégradation et 80 % TOC Pour (RB 221)=100% dégradation et 90 % TOC	[138]
ZnO, 2%Fe- ZnO	Methylene Blue	Température = $25^\circ\text{C}$ Temps=140 min, pH=2 Lampe 50W avec $\lambda=400\text{-}700\text{nm}$ $C_{\text{MB}}=50\text{ mg/l}$ , $m_{\text{ZnO}}=1\text{ g/l}$ ,	ZnO=86 % 2%Fe-ZnO=97 %	[108]
ZnO	Methylene blue Congo Red Rhodamine B	Température = $30^\circ\text{C}$ Temps=70 min Lampe UV 15 W avec $\lambda=254\text{ nm}$ $C_{\text{MB}}=31,98\text{ mg/l}$ , $C_{\text{CR}}=67,16\text{ mg/l}$ $C_{\text{RB}}=4,79\text{ mg/l}$ , $m_{\text{ZnO}}=1\text{ g/l}$	(MB)=100 % en 70 min (CR)=100 % en 35 min (RB)=100 % en 50 min	[141]
ZnO	Alizarin Red S	Température = $30^\circ\text{C}$ Temps=100 min, pH=6,8 Lampe UV 80 W avec $\lambda=254\text{ nm}$ $C_{\text{ARS}}=5\text{ ppm}$ , $m_{\text{ZnO}}=15\text{ mg/l}$	96,8 %	[142]
ZnO	Acid Red 88	Température = Ambiante Temps=120 min, pH=7 Lampe UV 9 W avec $\lambda=254\text{ nm}$ $C_{\text{AR88}}=50\text{ mg/l}$ , $m_{\text{ZnO}}=20\text{ mg/l}$	79 %	[143]
ZnO	Orang G	Température = $25^\circ\text{C}$ Temps=150 min, pH=8,5 Lampe UV avec $\lambda=479\text{ nm}$ $C_{\text{OG}}=100\text{ mg/l}$ , $m_{\text{ZnO}}=50\text{ mg/l}$	94,35 %	[144]

La photocatalyse à base d'oxyde de zinc est très répandue malgré son adaptabilité pour plusieurs raisons, par exemple pour exciter la bande interdite de l'oxyde de zinc, il faut de la lumière ultraviolette, car l'oxyde de zinc ne peut pas absorber la lumière visible, les porteurs

de charge ne peuvent pas atteindre les surfaces des catalyseurs en raison de la recombinaison rapide des charges photo-induites et le ZnO est photo-corrodé en raison de la génération de trous pendant le processus photocatalytique. Par conséquent, afin d'augmenter la plage d'absorption du ZnO et d'améliorer son efficacité photocatalytique, des recherches sur les modifications du ZnO sont nécessaires. Les caractéristiques optiques du ZnO sont améliorées par un certain nombre de recherches qui se concentrent sur la minimisation de l'énergie  $E_g$ , la prévention de la recombinaison de la paire  $e^-/h^+$  photo-générée, les nouvelles approches synthétiques et l'impact des différentes techniques de modification [136, 137].

### **I.3.1.5 Photocatalyseur à base sulfide : Cas du ZnS :**

Sous irradiation UV, les sulfures de zinc présentent une forte activité photocatalytique, une efficacité élevée et produisent rapidement des porteurs de charge. De plus, même lorsque la taille des particules est réduite à l'échelle nanométrique, le ZnS conserve sa stabilité chimique exceptionnelle contre l'hydrolyse et l'oxydation. Cependant, en raison de sa large bande interdite et de sa valeur de potentiel négatif significative 3,54 et 3,91 eV pour les structures cubiques et hexagonales, respectivement il a une capacité limitée à absorber la lumière visible comme le ZnO.

L'activité photocatalytique des matériaux semi-conducteurs peut être contrôlée par trois facteurs clés : (1) la propriété d'absorption de la lumière, (2) le taux de réduction et d'oxydation des substrats réactionnels par, respectivement, les électrons et les trous, et (3) le taux de recombinaison des électrons et des trous [139].

Le ZnS présente la même voie de dégradation photocatalytique des polluants organiques que celle décrite précédemment. Les particules de ZnS ont été largement utilisées dans le traitement des eaux usées pour décomposer par photocatalyse les contaminants organiques comme les colorants.

Par exemple, Chen et al. [45], ont rapporté la synthèse verte de nanoparticules de ZnS en utilisant une approche simple et peu coûteuse avec un extrait de feuille de *corymbia citiodora* comme agent réducteur et stabilisateur. Il a été découvert que les nanoparticules avaient une taille de 45 nm et pouvaient dégrader photocatalytiquement 96 % du bleu de méthylène en 2 heures d'irradiation UV [45]. Le tableau I.7 rassemble quelques résultats de la dégradation photocatalytique de polluants organiques en présence de ZnS dans différentes conditions opératoires.

Tableau I. 7 Exemples de dégradations photocatalytiques de colorant en présence de ZnS

Solide	Contaminant	Les conditions opératoires	Résultats	Ref
ZnS	Methyl Blue	Température = ambiante Temps = 120 min Lampe visible $C_{RB} = 20 \text{ mg/l}$ , $m_{ZnS} = 15 \text{ mg/l}$	>97 %	[45]
ZnS	Rhodamine B	Température = 40°C Temps = 90 min Lampe UV 6 W avec $\lambda = 254 \text{ nm}$ $C_{RB} = 20 \text{ mg/l}$ , $m_{ZnS} = 15 \text{ mg/l}$	>60 %	[145]
ZnS	Rose bengal	Température = 25°C Temps = 225 min Lampe UV 200 W avec $\lambda = 254 \text{ nm}$ $C_{RB} = 1,6 \times 10^{-5} \text{ M}$ , $m_{ZnS} = 40 \text{ mg/l}$	93 %	[146]
ZnS	Rhodimine B Bromocresol green Bromochlorophenol blue	Température = ambiant Temps = 6 min Lampe UV 15 W avec $\lambda = 254 \text{ nm}$ $C_{colorants} = 10^{-5} \text{ M}$ , $m_{ZnS} = 120 \text{ mg/l}$	(RhB)=57 % (BCG)=57 % (BCB)= 54 %	[147]
ZnS	Methyl Orange	Température = 20±2°C Temps = 30 min Lampe UV avec $\lambda = 254 \text{ nm}$ $C_{MO} = 10 \text{ mg/l}$ , $m_{ZnS} = 1 \text{ g/l}$ ZnS préparé par différents précurseurs $Zn(NO_3)_2$ , $Zn(CH_3COO)_2$ et $ZnSO_4$	$Zn(NO_3)_2 = 58 \%$ $Zn(CH_3COO)_2 = 63 \%$ $ZnSO_4 = 77 \%$	[148]
ZnS	Methylene blue	Température = ambiant Temps = 60 min Lampe Hg 400 W avec $\lambda = 365 \text{ nm}$ $C_{MB} = 5 \text{ mg/l}$ , $m_{ZnS} = 0,3 \text{ g}$	97 %	[149]
ZnS	Malachite Green	Température = ambiant Temps = 90 min Lampe UV 125 W avec $\lambda = 254 \text{ nm}$ $C_{MG} = 25 \text{ g/l}$ , $m_{ZnS} = 1 \text{ g/l}$	95 %	[150]

Le ZnS répond uniquement à l'absorption de la lumière UV ( $\lambda < 340 \text{ nm}$ ) pour la séparation des électrons des trous lorsqu'il est irradié. De plus, il se décompose photochimiquement en ses parties constituantes lorsqu'il est exposé à un rayonnement en l'absence de donneurs d'électrons sacrificiels [4]. Par conséquent, plusieurs efforts ont été déployés pour produire des photocatalyseurs ZnS fonctionnant à la lumière visible en utilisant des rayonnements ( $\lambda > 420 \text{ nm}$ ) du spectre solaire, moins énergétiques mais plus abondants [148].

Un photocatalyseur fonctionnant à la lumière visible doit donc non seulement être actif à la lumière visible mais aussi être stable lorsqu'il est exposé au soleil. La synthèse de photocatalyseurs actifs dans la lumière visible et capables d'utiliser efficacement la plus grande quantité de lumière solaire [153]. Par la suite, certaines études se sont concentrées sur les

techniques fréquemment utilisées, notamment le chargement d'ions métalliques, au dopage par les métaux de transition, au dopage d'anions, la sensibilisation aux colorants, de semi-conducteur composite et l'implantation d'ions métalliques [153].

D'après l'explication ci-dessus, il est clair que le perfectionnement de la bande interdite et du placement des bords de la bande de conduction/bande de valence est crucial pour créer des photocatalyseurs alimentés par la lumière visible. Un nouveau niveau de bande de valence ou de donneur d'électrons peut être produit par dopage d'ions métalliques ou non métalliques, ce qui réduit la bande interdite. L'autre méthode, la sensibilisation par colorant, qui permet à un colorant d'absorber dans le domaine visuel et de transférer des électrons directement dans la bande de conduction, pourrait également augmenter l'activité photocatalytique en améliorant la séparation des charges. En outre, les semi-conducteurs composites empêcheraient la recombinaison photoexcitée des paires d'électrons et de trous. La capacité des porteurs de charge à se transférer vers les défauts de surface favorise la séparation des charges et empêche le processus de recombinaison.

### **I.3.2 Procédés d'oxydation avancés basés sur les radicaux sulfates :**

Un procédé d'oxydation avancé (POA) se caractérise par sa facilité d'utilisation, son efficacité élevée, sa compatibilité environnementale et sa capacité à oxyder une large gamme de contaminants (minéralisations en  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  et ions inorganiques). Par conséquent, ils sont largement utilisés pour la dégradation des contaminants réfractaires [151]. En raison des conditions d'environnement acide requises (pH 2-4) et de l'instabilité du  $\text{H}_2\text{O}_2$ , l'application des produits à base d' $\text{HO}^\bullet$  est partiellement limitée [152]. Parmi les POAs susmentionnées, l'oxydation de polluants organiques par le persulfate (PS) activé a récemment fait l'objet de la plus grande attention en raison de la durée de vie relativement longue des radicaux sulfates (30-40  $\mu\text{s}$ ) et puissant potentiel redox ( $\text{SO}_4^{\bullet-}$ ,  $E^0 = 2,5-3,1 \text{ V}$ ), et se produit dans des conditions de réaction modérées ( $4 < \text{pH} < 9$ )[153]. Sous l'influence de facteurs d'activation, la liaison (O-O) des molécules de peroxymonosulfate (PMS) ou de peroxydisulfate (PS) se rompt, formant un radical sulfate ( $\text{SO}_4^{\bullet-}$ ) avec une paire d'électrons solitaires et une forte capacité à obtenir des électrons [153].

Les produits chimiques courants qui peuvent être activés pour former des radicaux sulfates sont les persulfates, notamment le peroxymonosulfate ( $\text{SO}_5^{2-}$ , PMS) et le peroxydisulfate ( $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ , PS), souvent appelé "persulfate" dans les produits commercialisés [154]. ( $2\text{KHSO}_5\text{-KHSO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4$ ) est généralement utilisé pour fournir le PMS, tandis que le

persulfate de sodium ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ) et le persulfate de potassium ( $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ) sont les sources du PS [155]. Les deux oxydants ne sont pas très réactifs lorsqu'ils ne sont pas activés, c'est-à-dire lorsqu'ils ne génèrent pas d'espèces radicalaires.

L'objectif principal de l'activation du PS et du PMS est de rompre la liaison (hydro)peroxyde (O—O) par clivage homolytique ou hétérolytique. La liaison (O-O) est communément trouvée dans le PS et le PMS, tout comme dans  $\text{H}_2\text{O}_2$ .  $\text{H}_2\text{O}_2$  est converti en ( $\text{SO}_5^{2-}$ , PMS) en remplaçant un atome d'hydrogène par  $\text{SO}_3$ , et en ( $\text{S}_2\text{O}_8$ ; PS) en remplaçant deux atomes d'hydrogène par deux  $\text{SO}_3$ . La liaison (O-O) du PS et du PMS s'allonge et l'énergie de la liaison diminue sous l'action du  $\text{SO}_3$ . Dans le  $\text{H}_2\text{O}_2$ , le PMS et le PS, les liaisons (O-O) sont distantes de 1,453 – 1,460 et 1,497 Å, respectivement, comme le montre le tableau I.8. L'énergie de la liaison (O-O) dans le PS et le  $\text{H}_2\text{O}_2$  est déterminée comme étant  $140\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  et  $213,3\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , respectivement. Le PS et le PMS sont plus simples à activer car leur énergie de liaison (O-O) est inférieure à celle de  $\text{H}_2\text{O}_2$  [156].

Les activateurs de PS et PMS peuvent être l'énergie sous diverses formes (par exemple, l'activation photochimique, sonochimique et thermique), les métaux de transition (par exemple, le cobalt, le fer, l'argent et le cuivre), les matériaux carbonés, l'activation électrochimique, les conditions alcalines et plusieurs autres oxydants (par exemple, l'ozone, le peroxyde d'hydrogène et le peroxyde de calcium). La plupart de ces méthodes se sont avérées efficaces pour activer les PS/PMS et dégrader et minéraliser rapidement les polluants organiques grâce à un grand nombre d'études en laboratoire et sur le terrain [153-155].

Tableau I. 8 Quelques différences entre  $\text{H}_2\text{O}_2$ , PS et PMS [156]

L'oxydant	Distances entre O-O (Å)	L'énergie de la liaison O-O ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	Rendement quantique de la génération de radicaux
PS	1,497	140	1,8
PMS	1,460	$140 < \text{entre} < 213,3$	0,52
$\text{H}_2\text{O}_2$	1,453	213,3	1,0

Les SR-POA (procédés d'oxydation avancés à base de radicaux sulfates) seraient une bonne option car ils ont le même potentiel d'oxydation que le radical hydroxyle (Tableau I.4). Les radicaux sulfates présentent de nombreux avantages, que l'on peut résumer comme suit :

- L'une des propriétés les plus intéressantes de  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  est son potentiel d'oxydation élevé, comparable ou même supérieur à celui de  $\text{HO}^\bullet$  (2,5 à 3,1 V) [85].
- Les radicaux sulfates sont plus efficaces pour transférer les électrons des composés aromatiques ou des liaisons insaturées aux composés organiques [155].

- $SO_4^{\bullet-}$  possède un potentiel d'oxydation élevé pour les composés organiques sur une plage de pH de 2 à 9, atteignant un potentiel d'oxydation standard plus élevé que celui des radicaux hydroxyles à pH neutre [157].
- Les radicaux sulfates ont une demi-vie de 30 à 40 nanosecondes, ce qui permet au  $SO_4^{\bullet-}$  d'avoir un transfert de masse plus stable et un meilleur contact avec les composés cibles que les radicaux hydroxyle, qui ont une demi-vie de 20 nanosecondes [158].

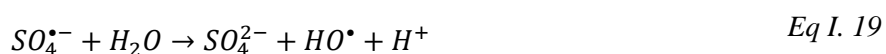
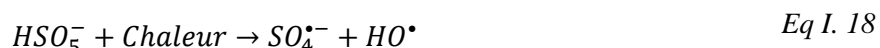
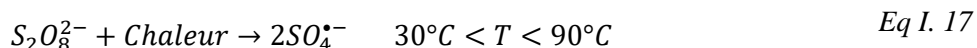
L'objectif principal de cette partie de revue bibliographique est d'analyser et de comparer les différentes méthodes d'activation des PS et PMS, et de relater les progrès réalisés au cours des dernières années dans l'utilisation des POAs basés sur les radicaux sulfates, en particulier dans la désinfection et l'élimination des micropolluants et colorants présents dans les eaux usées.

### I.3.2.1 Les méthodes d'activation du PS et PMS :

Le persulfate présente une contribution limitée à la dégradation des polluants car il est difficile à activer à température ambiante (25 °C) et est si stable [159]. Par conséquent, le PS et PMS est activé à l'aide de diverses techniques physiques et chimiques pour produire des radicaux sulfates.

### I.3.2.2 Activation thermique (Activation par la température) :

L'une des techniques les plus populaires et les plus simples est l'activation thermique. L'activation thermique nécessite simplement de modifier la température pour changer la vitesse de formation des radicaux sulfates où aucun produit chimique supplémentaire ne doit être ajouté au système réactionnel. Dans plusieurs rapports, le persulfate a été activé par la chaleur comme elle est décrite en équation I.17. Après absorption de l'énergie thermique, le persulfate forme deux radicaux sulfates à partir de la scission de la liaison peroxyde [160].



La fission des liaisons (O—O) dans le PS et le PMS est le mécanisme clé de l'activation du PS et du PMS. Comme le montrent les équations I.17 et I.18, lors de l'activation thermique,

l'apport d'énergie à haute température ( $> 50\text{ °C}$ ) peut provoquer la fission de la liaison (O—O) pour produire les radicaux sulfates [160, 161]. Dans des cas normaux, la réaction indiquée par l'équation Eq.I.19 est lente ( $k=2\times 10^{-3}\text{ s}^{-1}$ ), cependant, les processus thermiques accélèrent la conversion de ( $\text{SO}_4^{\bullet-}$ ) en ( $\text{HO}^{\bullet}$ ). La participation d'espèces réactives non sélectives et sélectives, telles que  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  et  $\text{HO}^{\bullet}$ , est ce qui rend le PS thermiquement activé avantageux.

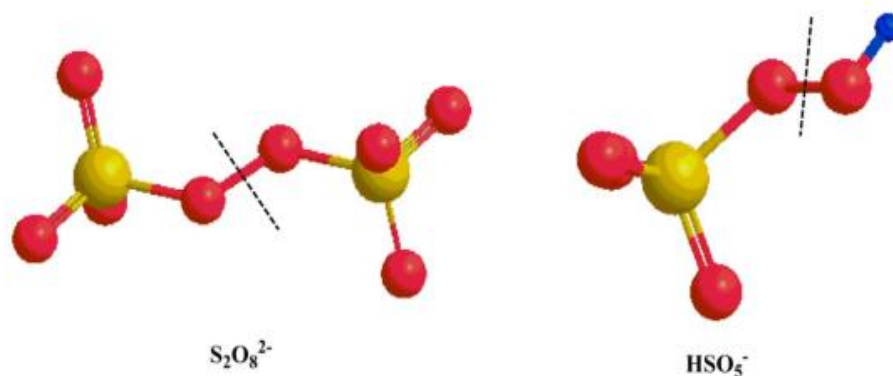


Figure I. 11 La structure du PS et du PMS. La couleur jaune représente l'atome de soufre, et la couleur rouge, l'atome d'oxygène. La ligne pointillée représente la position de fission de la liaison O—O pour la formation de radicaux sulfates [160].

Dans une étude, il a été démontré que le PS était activé à température ambiante (environ de  $22\text{ °C}$ ), mais seulement avec une faible efficacité d'élimination de l'acide benzoïque [162], En outre, une augmentation de la température peut accélérer le processus de dégradation. Dans une autre étude, l'oxydation complète des solutions de Reactive Black 5 a été réalisée dans des essais avec un rapport [colorant]/[persulfate de potassium] de 1/500 et 1/1000 à  $60\text{ °C}$  avec une durée de réaction de 90 minutes [163]. Mais à température ambiante ils n'ont éliminé que 36% du colorant après 180 minutes à un plus grand rapport molaire de 1/1000. Une autre étude réalisée par Ikechukwu et al. [164], examine l'influence de la température dans la plage de  $20$  à  $100\text{ °C}$  sur l'élimination de l'orang G de l'eau. Elle a découvert qu'en utilisant l'addition de PS à  $1\text{ mM}$ , et  $[\text{PS}]/[\text{polluant}]_{\text{initial}} = 10$ , les constantes de réaction de pseudo premier ordre en fonction des températures augmentent de  $0,00011\text{ min}^{-1}$  à  $20\text{ °C}$  à  $1,2\text{ min}^{-1}$  à  $100\text{ °C}$ . Le tableau I.9 présente quelques études sur l'activation thermique des PS et PMS pour la dégradation des polluants émergents faites récemment, et elles ont toutes convenu que l'augmentation de la température peut accélérer la décomposition des PS en radicaux sulfates, augmentant ainsi l'efficacité de la dégradation des contaminants émergents.

### I.3.2.3 Activation par une source d'énergie :

#### a- Irradiation ultrasonique (US) :

De même que l'activation thermique, l'activation par ultrasons a également été considérée comme une activation thermique, car une température locale élevée est produite lorsque l'effondrement des bulles de cavitation a lieu [160]. L'activation par ultrasons du PS et du PMS fait intervenir deux mécanismes. La génération de bulles de cavitation par les ultrasons entraîne l'activation des deux mécanismes. L'activation du PS et du PMS est le résultat d'une température locale élevée (5000 K) provoquée par l'effondrement des bulles de cavitation [161]. Un autre mécanisme implique que les bulles de cavitation décomposent les molécules d'eau en radicaux hydroxyles et radicaux hydrogènes, qui sont ensuite activés par le PS [165].

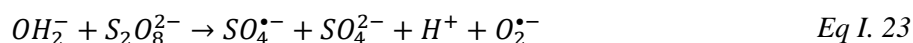
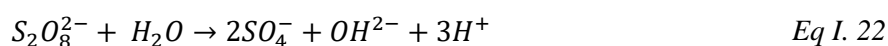
Tableau I. 9 Résumé de quelques études ayant utilisé l'activation thermique de PS et PMS

L'oxydant	Contaminant	Les conditions opératoires	Résultats		Réf.
			Rendement min	Rendement max	
PS (Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> )	Orange G (OG)	Température = entre 20 et 100°C pH=7, C <sub>PS</sub> =1 mM, C <sub>OG</sub> =10 mM	24 % en 600 min à 20°C	100% en 1 min à 90°C	[164]
PS(K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> )	Reactive Black 5	Température = entre 25 et 60°C pH=3, C <sub>PS</sub> = [1/30] à [1/1000], C <sub>RB</sub> =50mg/l	36% en 180 min à 25°C et [1/30]	<98% à 60°C en 90 min et [1/1000]	[163]
PS(K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> )	Acid Red 73 (AR73)	Température = entre 50 et 80°C pH= non ajusté, C <sub>PS</sub> = 3,75mmol/l, C <sub>AR73</sub> =50mg/l	20% en 60 min à 50°C	100% en 15 min à 80°C	[166]
PS(NH <sub>4</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> )	Bleu de Méthylène (MB)	Température = entre 55 et 80°C pH= 7,3, C <sub>PS</sub> = 1000 mg/l, C <sub>MB</sub> =15mg/l	12 % en 100 min à 55°C	97% en 12 min à 80°C	[167]
PS (Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> )	Acide Bleu 92 (AB92)	Température = entre 30 et 60°C pH= 5, C <sub>PS</sub> = 0,5 mM; C <sub>AB92</sub> =200 mg/l	38 % en 70 min À 30°C	70 % en 70 min à 60°C	[168]
PS (Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> )	Bleu de Méthylène (MB)	Température = entre 50 et 70°C pH= 7,11, C <sub>PS</sub> = 1 mM, C <sub>AB92</sub> =15,6 µM	40 % en 120 min à 50°C	100 % en 60 min à 70°C	[169]

Des polluants organiques ciblés dans des solutions aqueuses ont été éliminés en utilisant uniquement la cavitation par ultrasons. Aussi la cavitation induite par les ultrasons, les hautes températures et les pressions ont la capacité d'activer le PS en rompant la liaison (O-O). Par conséquent, par rapport à d'autres systèmes à base de PS, les impacts combinés des US et du PS sont plus complexes [170]. En général, il est clair que les combinaisons US/PS ont un taux d'élimination plus élevé que le traitement US ou PS seul. En outre, par rapport à l'US et au PS

seuls, l'US accélère considérablement les voies de réaction chimique des molécules organiques. Il convient toutefois de noter qu'il existe des variations notables dans les performances pratiques de différents produits organiques, très probablement en raison de changements variables. Il est important de noter que l'US seul surpasse l'oxydation PS pour la majorité des produits organiques [170].

Les effets combinés de la dégradation thermique et des réactions causées par les radicaux libres sont considérés comme le mécanisme de dégradation du système US-PS [171]. Initialement, l'activation du PS n'a pas produit une quantité significative de  $SO_4^{\bullet-}$ . Pendant l'irradiation par ultrasons, la température à l'intérieur de la bulle ou près de l'interphase atteint 5000 K et est sans aucun doute capable de dégrader les composés organiques [172]. Les bulles de cavitation qui s'effondrent dans les solutions aqueuses produisent des températures et des pressions extrêmement élevées qui conduisent à la dissociation thermique de la vapeur d'eau en radicaux hydroxyles et en atomes d'hydrogène [173]. En raison de l'impact des ultrasons sur le PS, la quantité de  $SO_4^{\bullet-}$  augmente rapidement au fil du temps (Eq I.20), et une série de réactions (Eq I.20-23) a lieu pour produire différents radicaux réactifs [174].



Le tableau I.10 résume les recherches récentes sur le PS ou le PMS activé par ultrasons. La majorité des études montrent que la combinaison de l'US et du PS peut augmenter l'efficacité de la dégradation des polluants organiques, et elles examinent également l'impact de divers paramètres opérationnels, notamment le dosage du PS, la concentration des colorants de départ et l'intensité de l'US. L'amplitude des ultrasons, par exemple, a affecté le rendement énergétique des radicaux hydroxyles pendant le processus ultrasonique et aussi a une influence importante sur l'activation du PS [160, 175].

Une amplitude ultrasonique plus élevée peut jouer un rôle important dans l'amélioration de la transformation des persulfates en radicaux sulfates, puisque la cavitation et la température locale augmentent toutes les deux [160]. Après avoir atteint un certain niveau d'amplitude ultrasonique, une augmentation supplémentaire de l'amplitude aura pour conséquence que les bulles de cavitation ne s'effondreront pas suffisamment et qu'un écran acoustique se formera,

ce qui entraînera la recombinaison des radicaux sulfates et diminuera encore les performances d'élimination des composés organiques.

Par exemple Wang et al. [176] ont découvert que l'élimination de l'acide orange 7 n'était pas améliorée par des ultrasons de plus de 60 W, ce qui montre qu'il existe une amplitude ultrasonique optimale pour l'activation du PS. Un autre exemple Weng et al. [183] ont étudié la coloration du Direct Red 23 pour solution aqueuse par le persulfate assisté par US à différentes intensités et ont découvert que ni PS ni US seuls n'avaient d'effet sur le processus de dégradation, mais que la combinaison de US et PS à une intensité de 10 kHz augmentait la dégradation à 75% en 5 minutes, et que l'augmentation de la puissance de US de 10 kHz à 30 kHz augmentait le taux de dégradation de 75% à 95% en 5 minutes.

Tableau I. 10 Résumé de quelques études ayant utilisé l'activation par US de PS et PMS

L'oxydant	Contaminant	Les conditions opératoires	Résultats		Ref
			Rendement min	Rendement max	
PS(K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> )	Acid Orange 7 (AO7)	Température = 22±2°C Temps = 20 min US : 60W, 20kHz C <sub>PS</sub> =0,3 g/l, C <sub>AO7</sub> =30 mg/l pH=5,8	PS= 0% US=2%	PS/US=40 %	[176]
PS(K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> )	Rhodamine B (RhB)	Température = Ambiante pH=6, Temps=60 min US : 140W, 35kHz C <sub>PS</sub> =1,1g/100ml, C <sub>RhB</sub> =30 mg/l	PS seul aucun résultat	PS/US= 68%	[177]
PS(K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> )	Methylene Blue (BM)	Température = Ambiante pH=6, Temps=60 min US : 140W, 35kHz C <sub>PS</sub> =1,1g/100ml, C <sub>MB</sub> =30 mg/l	PS seul aucun résultat	73%	[177]
PS(K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> )	Acid Orange 2 (AO2)	Température = Ambiante pH=6, Temps=60 min US : 140W, 35kHz C <sub>PS</sub> =1,1g/100ml, C <sub>AO2</sub> =30 mg/l	PS seul aucun résultat	65%	[177]
PS(K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> )	Acid Scarlet 3R	Température = Ambiante pH=6, Temps=60 min US : 140W, 35kHz C <sub>PS</sub> =1,1g/100ml, C <sub>3R</sub> =30 mg/l	PS seul : aucun résultat	69 %	[177]
PS (Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> )	Direct Red 23 (DR23)	Température = Ambiante pH=6,5, US : 120W, 10 à 30 kHz C <sub>PS</sub> =1,1g/100ml, C <sub>DR23</sub> =30 mg/l	PS, US seuls : aucun résultat	20 kHz = 90 % en 10 min 30 kHz = 95 % en 5 min 10 kHz = 75 % en 5 min	[178]
PMS	Acid Orange 7 (AO7)	Température = 50°C pH=7,5, US : 400 W, 20 kHz C <sub>PS</sub> =3mM, C <sub>AO7</sub> =30 mg/l	PS, US <10 % en 30 min	90 % en 30 min	[179]

## b- Rayonnement UV-C

Une technique potentielle pour la dégradation des contaminants organiques est le procédé d'oxydation avancé à base de radicaux sulfates (RS-POA), qui fonctionne sous irradiation lumineuse telle que la lumière ultraviolette (UV), visible ou solaire artificielle [159]. Les phases du spectre solaire sont les suivantes : 5 % d'ultraviolets (200-380 nm), 43 % de lumière visible (380-780 nm) et 52 % de spectroscopie infrarouge (IR) (780-2500 nm) [180]. La lumière UV peut également être classée précisément en groupes de longueurs d'onde UV-A (315-380 nm), UV-B (280-315 nm) et UV-C (200-280 nm).

La radiation UV-C est un type de rayonnement ultraviolet ayant une longueur d'onde comprise entre 200 et 280 nanomètres (nm) [181]. Il s'agit d'une forme de rayonnement basée sur l'énergie physique qui ne provoque pas de réactions thermiques ou chimiques, et est généralement considérée comme sûre et inoffensive lorsqu'elle est utilisée correctement [181]. Dans le contexte du traitement de l'eau, la radiation UV-C peut être utilisée pour activer certains produits chimiques tels que le PS/PMS (persulfate) qui sont utilisés comme oxydants pour décomposer les polluants organiques dans l'eau [159]. Lorsqu'il est exposé à la radiation UV-C à une longueur d'onde de 254 nm, le PS/PMS peut absorber l'énergie et devenir activé, ce qui conduit à la formation d'espèces d'oxygène hautement réactives (ROS) qui peuvent décomposer les polluants. Cela est dû au fait que l'énergie de la radiation UV-C est plus élevée que celle de la radiation UV-A et UV-B, et est suffisante pour perturber la liaison (O-O) dans le PS/PMS. Le temps de réponse plus rapide du système de la radiation UV-C en fait également un choix répandu pour activer le PS/PMS dans les applications de traitement de l'eau [159].

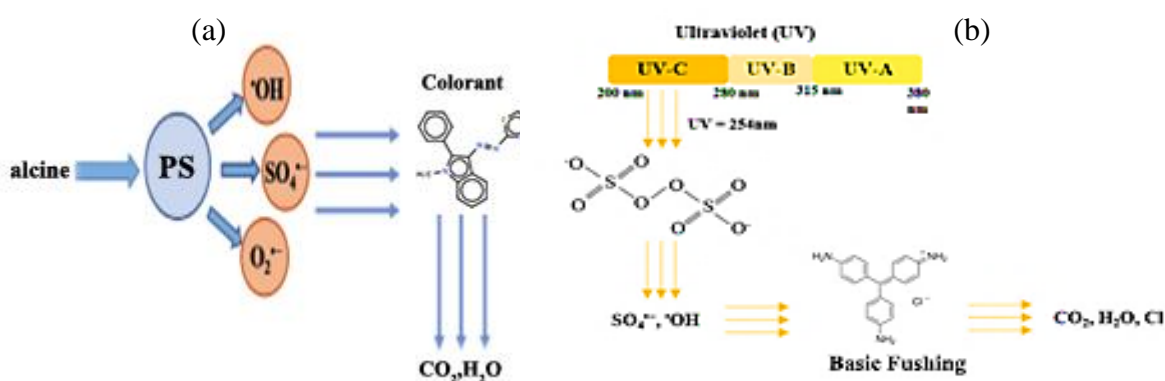


Figure I. 12 schémas représentatifs de l'activation : (a) Alcaline et (b) Rayonnement UV [162] avec modifications.

En général, les polluants organiques sont dégradés de deux manières principales sous l'effet des rayons UV : (1) la rupture directe des liaisons chimiques des polluants par absorption

de la lumière UV. (Parfois, la photolyse des polluants organiques n'est pas négligeable) ; et (2) les liaisons chimiques des polluants sont rompues par les radicaux actifs produits à la suite de l'activation du PS/PMS sous irradiation UV [182]. Lorsque la liaison peroxyde (O-O) du PS/PMS se rompt, des radicaux  $SO_4^{\bullet-}$  se développent [183]. Le PS/PMS est rapidement activé par l'irradiation UV pour produire des radicaux ( $SO_4^{\bullet-}$ ) et ( $HO^{\bullet}$ ). Comme le PS est un oxydant parfaitement rectiligne, deux  $SO_4^{\bullet-}$  sont créés comme le montre l'équation (Eq.I.11). Cependant, le PMS étant un oxydant Non-asymétrique, un ( $HO^{\bullet}$ ) et un ( $SO_4^{\bullet-}$ ) sont produits.

De nombreuses études ont examiné l'effet du persulfate activé par irradiation ultraviolette sur l'élimination des colorants dans l'eau, un résumé de certaines de ces études est présenté dans le tableau I.11 ci-dessous. Les systèmes utilisant des UV/PS et des UV/PMS présentent fréquemment des niveaux variables de performance d'oxydation pour divers polluants organiques cibles. Dans la plupart des études, les UV/PS ont montré une capacité d'oxydation des polluants organiques supérieure aux UV/PMS. Cela pourrait être attribué au rendement quantique de la formation de radicaux, comme on peut l'observer dans le tableau I.4, le PS a un rendement quantique de 1,8 à l'UV-C, qui est significativement plus élevé que celui du PMS de 0,52 [156]. De plus, des quantités différentes de ( $SO_4^{\bullet-}$ ) et ( $HO^{\bullet}$ ) sont produites lorsque deux oxydants sont activés, ce qui entraîne des taux d'oxydation différents dans deux systèmes d'activation. Par exemple en ce qui a trait à la dégradation du colorant azoïque Acid Orange 7 (AO7), Yang et al. [184], ont examiné l'activation de trois peroxydes communs, PS, PMS et  $H_2O_2$ , par la lumière UV-C. Ils ont découvert que l'AO7 pouvait se décomposer lorsqu'il était exposé à la lumière UV-C, et que l'ajout de ces peroxydes augmentait sa vitesse de décomposition d'environ 40%. Les trois peroxydes activés ont provoqué la dégradation de l'AO7 dans l'ordre suivant :  $PS > H_2O_2 > PMS$ .

Tableau I. 11 Résumé de quelques études ayant utilisé l'activation par rayonnement UV-C de PS et PMS

L'oxydant	Contaminant	Conditions opératoires	Résultats		Réf
			Rendement min	Rendement max	
PS ( $Na_2S_2O_8$ )	Trifluralin	Température = 40°C Temps=20 min Lampe UV 6W avec $\lambda=254$ nm pH= 9, $C_{PS}=20$ à 60 $\mu M$ , C=20 mg/l	PS/UV ; $C_{PS}=20$ $\mu M/l=95$ % PS/UV ; $C_{PS}=40$ $\mu M/l=96$ % PS/UV ; $C_{PS}=60$ $\mu M/l=93$ %		[123]
PS( $K_2S_2O_8$ )	Rhodamine B (RhB)	Température = 25±2°C Temps=60 min Lampe UV 200 W avec $\lambda=200$ à 400 nm, pH= aucun ajustement $C_{PS}=0,8$ mM	PS seul = Presque aucun effet UV seul = 30 %	PS/UV= 100 % en 30 min	[124]

PS (Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> ) H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Acid Blue 80 (AB80)	Temps=60 min Lampe UV 8W avec $\lambda=254$ nm pH= 7, C <sub>PS</sub> =0,8 mM, C <sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub> =0,8 mM, C <sub>AB80</sub> =50 mg/l	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> seul = 18 % PS seul = 22 % UV seul=20 %	UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = 70 % UV/PS=80 % UV/PS/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = 100%	[185]
PS (Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> ) PMS (KHSO <sub>4</sub> ) H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Acid Orange 7 (AO7)	Température =25°C Temps=30 min Lampe UV 6W avec $\lambda=254$ nm pH= 7, C <sub>PS</sub> =1 :10 [Oxy]/[Colo], C <sub>AO7</sub> =0,057 mmol/l	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , PS et PMS seul Presque aucune Résultat UV seul = >65%	UV/PMS=>98% UV/PS=100% UV/ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = > 95 %	[184]
PS(K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> )	Methylene Blue (MB)	Température = Ambiante Temps=60 min Lampe UV 8W avec $\lambda=254$ nm pH= aucun ajustement C <sub>PS</sub> =1,2 mg/l, C <sub>MB</sub> =50 mg/l	PS seul = aucune resultat	UV/PS= 99 %	[186]
PS (Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> )	Cristal Violet (CV)	Température = 20°C Temps=180 min Lampe UV 22W avec $\lambda=254$ nm, pH= 7 C <sub>PS</sub> =0,5 mmol/l, C <sub>CV</sub> =10 mg/l	PS seul= 74 %	PS/UV=93 %	[187]
PS (Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> )	Rhodamine B (RhB)	Temps= 180 min Lampe LED avec $\lambda=455$ nm pH= 5, C <sub>PS</sub> =7 mM, C <sub>RhB</sub> =0,1 mM	LED seul = Presque aucun effet	LED/UV= 70 % en 120 min	[188]
PS (Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> )	Acid Black 24 (AB24)	Température = 23±2°C Lampe UV 13 W avec $\lambda=254$ nm, pH= 6,3 C <sub>PS</sub> =1,24 à 7,5.10 <sup>-4</sup> M, C <sub>AB24</sub> =100 mg/l	PS/UV, C <sub>PS</sub> =1.24×10 <sup>-4</sup> M = 44% en 35 min PS/UV, C <sub>PS</sub> =2.5×10 <sup>-4</sup> M = 45% en 21 min PS/UV, C <sub>PS</sub> =3.75×10 <sup>-4</sup> M = 44% en 19 min PS/UV, C <sub>PS</sub> =1.24×10 <sup>-4</sup> M = 60% en 9 min		[189]

### I.3.2.4 Activation par les métaux de transition et les oxydes métalliques :

L'activation catalytique du persulfate est devenue une technique prometteuse pour le traitement de l'eau en raison de sa capacité à fonctionner sans avoir besoin d'énergie externe. Cela en fait une option durable et pratique, grâce à sa polyvalence, sa grande capacité et sa facilité d'utilisation.

De nombreux métaux de transition, dont Zn<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Ce<sup>3+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, V<sup>3+</sup>, Ru<sup>3+</sup> et Co<sup>2+</sup>, se sont avérés efficaces pour déclencher le processus d'oxydation du persulfate [190]. Ces espèces peuvent fonctionner comme des donneurs d'électrons au persulfate pour la production de SO<sub>4</sub><sup>•-</sup>, les radicaux sulfates SO<sub>4</sub><sup>•-</sup> sont produits en clivant la liaison peroxyde dans la molécule de persulfate par des réactions de transfert d'électrons, et non avec de l'énergie comme l'activation thermique ou US/UV pour briser la liaison (O—O) (Voire figure I.12). Donc grâce à un mécanisme de transfert d'un électron, les catalyseurs à base de métaux dans des environnements homogènes ou hétérogènes peuvent activer le persulfate [190, 191].

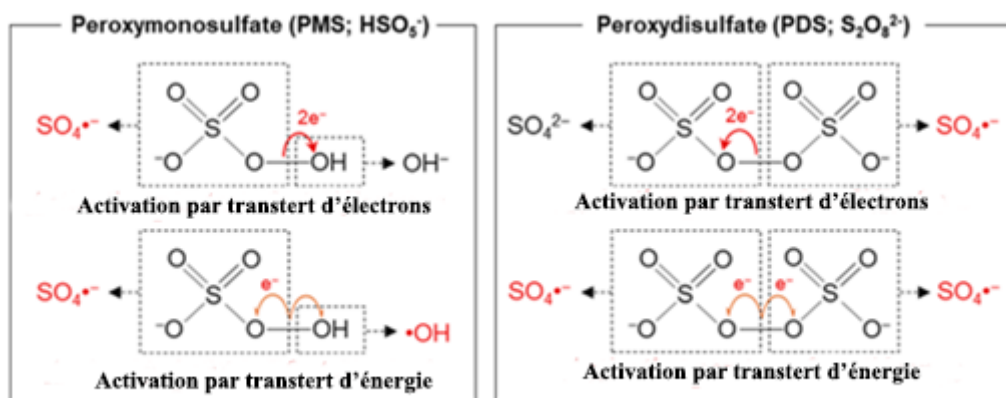


Figure I. 13 Activation du peroxymonosulfate (PMS) et du peroxydisulfate (PS) par des processus de transfert d'électrons et d'énergie [192].

Dans les systèmes homogènes, les ions métalliques dissous réagissent librement avec le PS et le PMS, et pour maximiser la dégradation des polluants organiques, un rapport molaire approprié entre les ions des métaux de transition et le PS/PMS est nécessaire pendant l'activation homogène. Les systèmes homogènes présentent toutefois plusieurs limites [160] :

- ✓ Il est trop difficile de récupérer les ions métalliques.
- ✓ Les polluants organiques nécessitent de grandes quantités d'ions métalliques, ce qui entraîne leur présence dans les eaux usées.
- ✓ La composition de l'eau et le pH jouent un rôle important dans le choix des métaux de transition.

Dans des conditions basiques, les ions métalliques peuvent précipiter, et dans des conditions acides, ils peuvent devenir des espèces hydratées, ce qui peut diminuer leur capacité d'activation. En outre, les composés organiques peuvent se combiner avec les ions métalliques, ce qui affecte l'activation du PS et du PMS [86, 193].

L'activation hétérogène permet de surmonter ces limites. Cependant, les performances de l'activation hétérogène varient fortement en fonction des propriétés du matériau, en particulier de ses propriétés de surface [86, 193]. La surface du catalyseur est cruciale dans les systèmes d'activation hétérogènes de PMS/PS puisque la réaction catalytique s'y déroule. La surface spécifique (BET) élevée, l'énergie de surface élevée et la réactivité des matériaux de transition en ont fait un choix privilégié pour l'activation du PMS/PS en tant que catalyseurs hétérogènes [194]. Il est également possible de réutiliser le catalyseur pour plusieurs cycles catalytiques, ce qui réduit considérablement le coût de la méthode ainsi que le problème de la

contamination secondaire de ces métaux. En outre, les systèmes hétérogènes peuvent fonctionner dans une large gamme de pH [86, 193].

Le mécanisme général d'activation du PMS et du PS est illustré à la figure I.14, qui s'applique aux mécanismes d'activation catalytique homogènes et hétérogènes. Dans le cas du PMS, des radicaux hydroxyle  $\text{HO}^\bullet$  sont également produits en plus des radicaux sulfates  $\text{SO}_4^{\bullet-}$ . De plus, le PMS peut réagir avec la forme oxydée du métal ( $\text{M}^{n+1}$ ) pour produire un radical pentoxyde de soufre ( $\text{SO}_5^{\bullet-}$ ), un autre agent oxydant qui peut réagir de la même manière avec les contaminants organiques tout en étant moins puissant (1,1 V) [195].

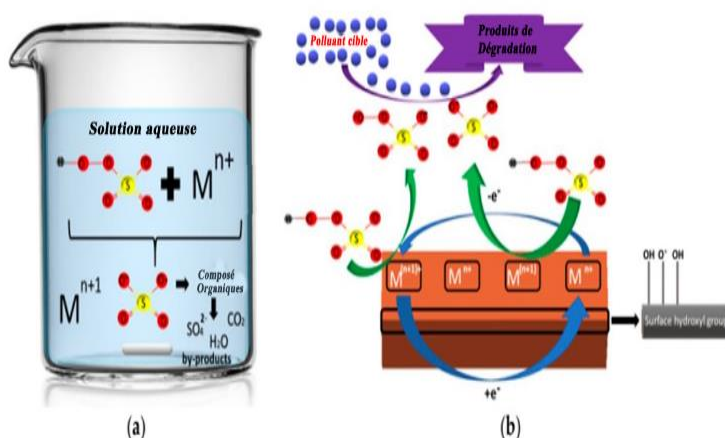


Figure I. 14 Représentation schématique de l'activation du PMS dans (a) un système homogène et (b) un système hétérogène [190].

Comme le PS n'interagit pas avec la forme oxydée du métal, ce phénomène ne se produit pas dans le cas du PS. Les réactions énumérées ci-dessous, dans le cas du PMS, peuvent être utilisées pour définir le processus d'activation [157].

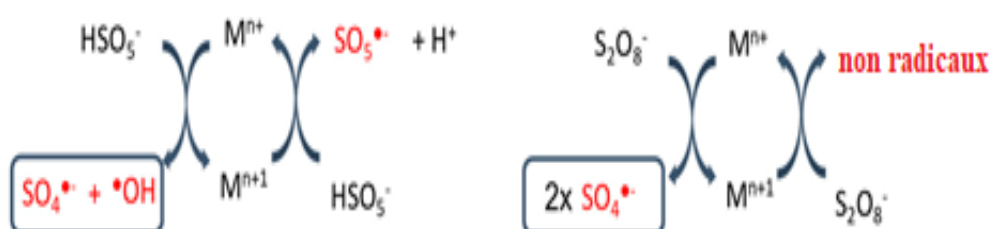
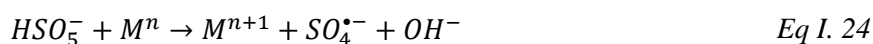
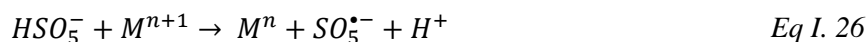


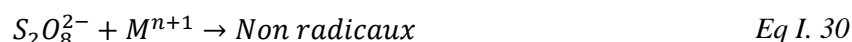
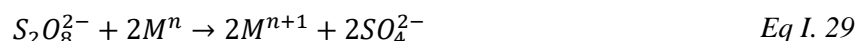
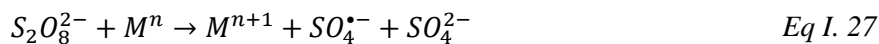
Figure I. 15 Activation de PMS et PS par les métaux de transition [190].





Voici les réactions qui décrivent le mécanisme d'activation par les métaux de transition [190] : Le cas de PMS :

Le Cas de PS



Un certain nombre d'articles ont traité de l'élimination des colorants dans l'eau avec des RS-POAs activés avec des métaux et des oxydes de transition, le tableau I.12 résume certaines de ces applications.

Par exemple pour les métaux zéro valent Hui Li et al. [195], ont utilisé le méthyl orange comme polluant organique pour étudier le mécanisme et l'efficacité de la dégradation des colorants azoïques par la PS activée par le  $Zn^0$ . Les résultats ont montré que l'ajout de Zn a augmenté l'efficacité de dégradation de MO par 50%. De la même manière, Ying Li et al. [200] ont utilisé le rouge Congo (CR), un colorant azoïque pour étudier l'effet du pH initial, de la concentration de persulfate, du dosage de zinc et de la température sur la décomposition du CR. Les résultats ont indiqué que le persulfate activé par le  $Zn^0$  est efficace pour minéraliser le CR.

Tableau I. 12 Résumé de quelques études ayant utilisé l'activation par les métaux de transition de PS et PMS.

L'oxydant	Contaminant	Conditions opératoires	Résultats		Réf
			Rendement min	Rendement max	
PS( $K_2S_2O_8$ )	$Zn^0$ Méthyl Orange (MO)	Température = 25°C Agitation = 180 tpm Temps=180 min pH= 5, $C_{PS}$ =20 mM, $C_{MO}$ =0,4 mM, $m_{solide}$ = 1,3 g/l	PS seul = >20 % $Zn^0$ seul = >40%	PS/ $Zn^0$ = >90%	[195]
PS ( $Na_2S_2O_8$ )	$Zn^0$ Congo Red (CR)	Température = 25°C Temps=180 min pH= 5,5, $C_{PS}$ =95 mg/l, $C_{CR}$ =200 mg/l, $m_{solide}$ = 2 g/l	PS seul =>14 % $Zn^0$ seul =>40%	PS/ $Zn^0$ = >95%	[196]
PS ( $Na_2S_2O_8$ )	$ZnO$ Acid Blue 113 (AB113)	Température = 70°C Temps=50 min pH= 4,7, $C_{PS}$ =4,2 mM, $C_{AB13}$ =12 mM, $m_{solide}$ = 2,5 g/l	PS, $ZnO$ seul Presque aucune résultat	PS/ $ZnO$ =>92,75%	[197]
PS( $K_2S_2O_8$ )	$ZnS$ Rhodamine B (RhB)	Température = 40°C Temps=90 min	PS seul = >10 %	PS/ $ZnS$ =>65 %	[145]

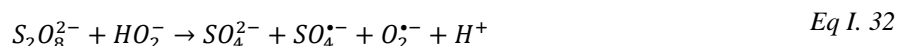
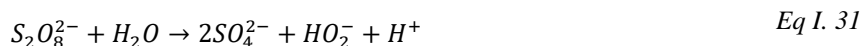
			pH= 7, C <sub>PS</sub> =5 mM, C <sub>RhB</sub> =20 mg/l, m <sub>solide</sub> = 20 mg			
PS(K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> )	ZnO	Rhodamine B (RhB)	Température = 55°C Temps=30 min pH= 3, C <sub>PS</sub> =40 mg/l, C <sub>RhB</sub> =10 mg/l, m <sub>solide</sub> = 0,3 g/l	PS seul = >12 %	PS/ZnO= 100 %	[198]
PS (Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> )	ZnO	Acid Blue 113 (AB113)	Température = 25°C Temps=25 min pH= 6, C <sub>PS</sub> =1,6mmol/l m <sub>solide</sub> = 0,6 mg/l	PS seul = >20 % ZnO = >10%	PS/ZnO= >40%	[199]

Les oxydes des métaux de transition sont utilisés pour activer le PS pour la décomposition des polluants organiques. Par exemple, Flan et al. [200] ont utilisé ZnO pour étudier la dégradation de la rhodamine B dans l'eau et ont constaté que le taux de dégradation passait de 12 à 100 %. Une constatation similaire a également été faite avec des catalyseurs à base de métaux sulfurés, puisque ashkarran et al. [149] ont découvert que ZnS combiné au persulfate aidait à dégrader la rhodamine B avec succès.

### I.3.2.5 Activation alcaline

Pour la décomposition des contaminants, des solutions alcalines (tels que NaOH et KOH) peuvent être utilisées pour activer le PS/PMS et produire des radicaux sulfates. Par rapport aux techniques susmentionnées, notamment l'activation par les UV, les US et la chaleur, l'approche du PS/PMS activés en milieu alcalin peut être l'une des plus adaptées au traitement in situ des sites contaminés. Le PS subit d'abord l'hydrolyse pour produire l'anion peroxyde d'hydrogène ( $HO_2^-$ ) (Eq. I.31). L'étape suivante est la réduction du PS par ( $HO_2^-$ ) pour produire ( $O_2^{\bullet-}$ ) et  $SO_4^{\bullet-}$  (Eq. I.32) [160].

De plus, dans un environnement alcalin, le ( $SO_4^{\bullet-}$ ) généré par le système peut se combiner avec des ions hydroxyle pour former des radicaux hydroxyle ( $HO^\bullet$ ), qui peuvent ensuite prendre part à la réaction d'oxydation (Eq.I.33). Donc une large gamme de pH dans l'activation alcaline est produite par la variété des espèces actives [160, 190]. La figure I.12 illustre le processus de persulfate activé par les alcalis.



D'après les investigations, ( $SO_4^{\bullet-}$ ) est la matière oxydante prédominante du polluant organique dans les systèmes d'oxydation PS sous des environnements neutres et acides, alors que ( $SO_4^{\bullet-}$ ) se combine avec ( $OH^-$ ) pour produire ( $HO^{\bullet}$ ) sous un environnement alcalin où ( $HO^{\bullet}$ ) est la matière oxydante principale, dans des conditions neutres et les radicaux hydroxyle et les radicaux sulfate contribuent tous deux à la dégradation des polluants organiques [160, 190].

Des études sur l'activation alcaline ont été menées. À 25 °C, le PS activé en milieu alcalin est capable de dégrader le décabromodiphényl-éther avec une efficacité de 30,3 %, et lorsque du  $Fe^{2+}$  est ajouté, l'efficacité d'élimination augmente à 51,5 % [200]. Le PMS est également activé par des conditions alcalines, tout comme le PS. Seules quelques études ont été menées sur le PMS activé par les conditions alcalines. Chengdu et al. [201], ont découvert que le PS/PMS activé en milieu alcalin peut dégrader efficacement l'acide orange 7 avec une efficacité de décoloration d'environ 90% à 25 °C. Mais le PS/PMS activé par des milieux alcalins à une efficacité plus faible et un temps de dégradation plus long que les activations par chauffage, UV et métaux de transition [200].

### **I.3.2.6 Activation par les systèmes hybrides**

Les différentes méthodes d'activation du PS et du PMS ont chacune leurs forces et leurs faiblesses, c'est pourquoi la combinaison de plusieurs méthodes d'activation permet de tirer pleinement parti de leurs avantages. Les méthodes d'activation hybrides suscitent un intérêt croissant. Les systèmes hybrides présentent plusieurs avantages, à savoir que (i) les taux de dégradation des contaminants organiques sont augmentés de manière synergique et (ii) le PMS est utilisé plus efficacement et le dosage du PS est minimisé pour la dégradation des contaminants organiques [86]. Quelques exemples d'élimination de contaminants par traitement hybride sont fournis dans le tableau I.13. Dans la plupart des cas, des catalyseurs métalliques (homogènes ou hétérogènes) sont combinés à des rayonnements, tels que les UV et les US.

Plusieurs travaux ont été menés sur l'élimination des colorants de l'eau à l'aide de méthodes hybrides, qui combinent deux ou plusieurs techniques de traitement afin d'améliorer l'efficacité de l'élimination. Par exemple, Hasanzadeh et al. [199] ont étudié l'activation hétérogène du persulfate par des nanoparticules de ZnO en utilisant des ultrasons et des radiations UV pour suivre la décomposition de l'acide brun 14 (AB14). L'utilisation de ZnO comme catalyseur a augmenté l'efficacité de l'élimination de l'AB14 de 15% à 80% avec l'aide

de US/PS, et le test de piégeage a révélé que les radicaux ( $SO_4^{\bullet-}$ ) dominaient le processus de décomposition de l'AB14.

Tableau I. 13 Résumé de quelques études ayant utilisé l'activation hybride de PS et PMS

Oxydant	Contaminant	Système	Conditions opératoires	Résultats		Réf
				Rdt min	Rdt max	
PS ( $Na_2S_2O_8$ )	Acid Blue 113 (AB113)	UV/US/ Métaux de transition	Température = 25°C Lampe UV avec $\lambda=254$ nm, US: 60 W, 40kHz, Temps=25 min, pH= 6, $C_{PS}=1,6$ mmol/l $m_{solide}= 0,6$ mg/l	UV/ZnO/PS=>70% US/ZnO/PS =>60%	UV/US/ZnO/ PS =>100% en 15 min	[199]
PS ( $K_2S_2O_8$ )	Acide Orange 7 (AO7)	US/ Métaux de transition	Température = 30±2°C Lame UV avec $\lambda=254$ nm, US : 60 W, 20kHz Temps=60 min pH= 3, $C_{PS}=0,5$ g/l, $C_{AO7}=50$ mg/l, $m_{solide}= 0,5$ g/l	US/ZnO =>50% ZnO/PS =>65%	US/ZnO/PS =>98%	[202]
PS ( $Na_2S_2O_8$ )	Acid Brown 14 (AB14)	UV/US/ Métaux de transition	Température = à froid Lampe UV 6W avec $\lambda=254$ nm, US: 100 W, 40kHz Temps=60 min pH= 5,5, $C_{PS}=5$ mM $C_{AB14}=50$ mg/l, $m_{solide}= 1$ g/l	UV/ZnO=>52,35% ZnO/PS =>23,45% UV/PS =>51,34%	UV/ZnO/PS/ US =>80%	[203]
PS ( $K_2S_2O_8$ )	Rhodamine B (RhB)	UV/ Métaux de transition	Lampe UV 6W avec $\lambda=254$ nm, Temps=90 min pH= 7, $C_{PS}=5$ mg/l $C_{RhB}=20$ mg/l $m_{solide}= 1$ g/l	UV/ZnS-Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> =>22% UV/PS =>26%	UV/ZnSFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> / PS =>98%	[145]
PS ( $K_2S_2O_8$ )	Orange II (OII)	UV/ Métaux de transition	Température = 20±2°C Agitation= 500 tpm Lampe Vis 150W avec $\lambda=454$ nm Temps=60 min pH= 6, $C_{PS}=1$ g/l $C_{OII}=100$ mg/l, $m_{solide}= 0,5$ g/l	ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /PS=>10% PS/Visible=>15%	ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /PS/PS= 95%	[204]
PMS	Acide Orange 7 (AO7)	Thermiqu e + UV	Température = 80°C Agitation= 500 tpm Lame Vis avec $\lambda=254$ nm Temps=160 min pH= 6,5, $C_{PS}=0,57$ mM $C_{AO7}=20$ mg/l	PS/T°C= >20%	T°C/UV/PS=100 % en 40 min	[184]

### I.3.2.7 Les facteurs influençant l'oxydation des composés organiques par le persulfate

L'efficacité de l'élimination des molécules organiques est influencée par les conditions de la réaction, telles que le pH, la concentration de persulfate, la température, les anions, les cations, etc. Par exemple, lorsque la température et la concentration de persulfate augmentent, l'efficacité de l'oxydation du persulfate s'accélère. Cependant, l'oxydation du persulfate est influencée de manière complexe par le pH et les anions [205].

### **a- Effet de la température**

En réalité, le persulfate activé par la chaleur est la principale source d'effets de la température. Il n'y a pas de lien linéaire entre la vitesse de dégradation et la température, mais le persulfate activé par la chaleur peut généralement accélérer la décomposition des molécules organiques lorsque la température augmente. Comme l'exemple expliqué précédemment, Yang et al. [184] ont étudié la dégradation de l'acide orange 7 à 25, 50, 60, 70 et 80 °C, respectivement, à l'aide de persulfate activé par la chaleur. Selon les résultats, l'AO7 a subi une décoloration pratiquement nulle à 25 °C en 180 minutes. Les résultats ont également montré que lorsque la température augmente, la vitesse de décoloration de l'acide orange 7 par le persulfate s'accélère. Finalement, ils ont découvert que l'acide orange 7 était décolorée à 99% en 40 minutes à 80 °C [184]. Il convient de noter que l'augmentation de la température accroît la vitesse à laquelle les molécules organiques sont éliminées par le persulfate activé par la chaleur, mais cela peut également entraîner un épuisement plus rapide du persulfate et une augmentation des processus de piégeage, ce qui pourrait réduire l'efficacité de l'oxydant [206].

### **b Effet de la concentration du persulfate**

En général, la concentration initiale de persulfate a un impact important sur la rapidité avec laquelle les molécules organiques se dégradent pendant l'oxydation au persulfate. De plus, il est bien connu qu'une solution réactionnelle avec une plus grande teneur en persulfate produirait plus d'espèces oxydantes. En augmentant la concentration initiale de persulfate, on obtient généralement un plus grand nombre de radicaux libres de sulfate entrant en contact avec les molécules organiques, ce qui améliore encore l'efficacité du processus de dégradation [205].

Par exemple, dans le travail de Fuzhen et al. [202] ont trouvé que l'efficacité de la décoloration de l'acide orange 7 passe de 53 à 90% lorsque la concentration de PS augmente de 0,1 à 0,5 g.L<sup>-1</sup>. Cependant, l'efficacité d'élimination chutait lorsque la dose était supérieure à 0,5 g.L<sup>-1</sup>. D'une part, le PS est un générateur de SO<sub>4</sub><sup>•-</sup>, et avec des concentrations plus élevées de PS, plus de SO<sub>4</sub><sup>•-</sup> serait créé pour décomposer l'AO7 mais qui d'autre part pourrait se combiner avec le S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> pour créer du SO<sub>4</sub><sup>•-</sup> et du S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>, ce qui consommerait du PS supplémentaire.

### **c Effet de pH**

Le processus d'oxydation des molécules organiques est considérablement influencé par le pH de la solution [207]. En effet, le persulfate a également une activité plus élevée lorsque le pH est > 10 [208], ce qui est appelé activation alcaline. L'approche d'activation la plus

récente, connue sous le nom d'activation alcaline, consiste essentiellement à mélanger du persulfate avec du NaOH ou du KOH pour produire une solution dont le pH est d'environ 11. Bien que l'efficacité de la dégradation des molécules organiques diminue avec le pH, l'oxydation avancée à base de persulfate est néanmoins efficace pour détruire les composés organiques dans un large spectre de pH [205].

#### **d Effet de la nature du cation lié au persulfate**

L'efficacité des processus catalytiques peut être impactée par les cations présents dans le système persulfate, tels que  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $NH_4^+$ , etc. Peternel et al. [209] ont mené des recherches sur la décoloration du colorant acide orange 7 en fonction des concentrations de  $(K_2S_2O_8)$ ,  $(Na_2S_2O_8)$  et  $((NH_4)_2S_2O_8)$ . Ils ont découvert que, pour les sels d'ammonium et de potassium à des concentrations constantes de persulfate, les variations de la valeur initiale du pH n'avaient aucun effet sur la vitesse de décoloration du colorant AO7, mais que des changements significatifs pouvaient être observés pour le sel de sodium [209]. L'importance considérable de la valeur initiale du pH peut être observée lorsque la concentration la plus élevée ( $Na_2S_2O_8$ ) est utilisée. Étant donné qu'ils sont nettement plus solubles que les sels de potassium, ( $Na_2S_2O_8$ ) et  $((NH_4)_2S_2O_8)$  présentent un avantage du point de vue pratique. Les sels de sodium et de potassium sont beaucoup plus acceptables du point de vue de l'environnement. D'un point de vue pratique, le taux de décoloration maximal peut être obtenu avec  $(K_2S_2O_8)$  et  $((NH_4)_2S_2O_8)$  sans restriction du pH de départ [119].

#### **I.3.2.8 Identification des radicaux sulfates**

Lorsque le PMS/PS est activé à l'aide de diverses techniques d'activation pour éliminer les colorants de l'eau, des radicaux hydroxyle et sulfate sont produits dans la solution. Des alcools, notamment l'éthanol (EtOH), le méthanol (MeOH) et l'alcool tert-butylique (TBA) etc., sont ajoutés au mélange réactionnel pour déterminer si le radical hydroxyle ou le radical sulfate est l'espèce dominante [158]. L'alcool entre en compétition avec les molécules organiques pour réagir avec les espèces radicalaires, ce qui devrait ralentir la vitesse de décomposition.

Par exemple l'EtOH, un alcool qui contient de l'hydrogène alpha, peut piéger les radicaux sulfate et hydroxyle avec des vitesses de réactions élevées comparables  $(1,6-7,7) \times 10^7 \text{ m}^{-1}\text{s}^{-1}$  et  $(1,2-2,8) \times 10^9 \text{ m}^{-1}\text{s}^{-1}$ , respectivement, tandis que le TBA, un alcool qui ne contient pas d'hydrogène alpha, sa constante de vitesse avec un radical hydroxyle est environ 1000 fois plus élevée que celle avec un radical sulfate [158, 210]. Ainsi, il possède une affinité beaucoup plus élevée pour piéger les radicaux hydroxyles  $(3,8-7,6) \times 10^8 \text{ m}^{-1}\text{s}^{-1}$  par rapport à radicaux sulfates

$(4-9,1) \times 10^5 \text{ m}^{-1}\text{s}^{-1}$  [158]. Par conséquent, le TBA est généralement considéré comme le piègeur de radicaux hydroxyles, alors que l'EtOH a des constantes de vitesse très identiques pour piéger les radicaux hydroxyles et sulfates [158].

Dans l'étude de Xiangyu Wang et al. [211], les tests de trempe (Quenching) des radicaux ont montré que le système Acide Ascorbique/ $\text{Fe}^0$ -PS pour l'élimination de la rhodamine B (RhB) produisait des radicaux sulfate ( $\text{SO}_4^{\bullet-}$ ), des radicaux hydroxyles ( $\text{HO}^\bullet$ ) et des radicaux superoxyde ( $\text{O}_2^\bullet$ ), est les résultats montrent que le  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  était la principale espèce de radicaux responsable de la dégradation de la RhB. Leur expérience a montré que l'efficacité de l'élimination du RhB a chuté à 64,63% après 30 minutes avec l'ajout de TBA. Alors que, l'ajout de MeOH a presque totalement empêché (27,98 %) la dégradation du RhB.

Dans une autre étude de Chengdu et al. [201] ont utilisé l'expérience de piégeage dans un système base/PMS pour clarifier le rôle des espèces réactives de l'oxygène. Ils ont découvert que ni l'ajout de TBA ni celui d'éthanol n'empêchaient la décomposition de l'AO7, ce qui prouve que ni les radicaux  $\text{HO}^\bullet$  ni les radicaux  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  ne sont les espèces dans ce processus. Il a été découvert, cependant, que l'ajout d'azoture de sodium qui est le piègeur de l'oxygène singulet  $^1\text{O}_2$  peut réduire de manière significative la dégradation de l'AO7, mais  $^1\text{O}_2$  ne peut pas être considérée comme la seule espèce réactive

Tableau I. 14 constantes de vitesse de réaction de différents agents piègeurs de radicaux

Agent de piégeage (Quenching)	Constante de vitesse de réaction ( $\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$ )			
	$\text{SO}_4^{\bullet-}$	$\text{OH}^\bullet$	$\text{O}^\bullet$	$\text{O}_2^\bullet$
Tert-butylique (TBA) ; $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$	$(4-9,1) \times 10^5$	$(3,8-7,6) \times 10^8$	-	-
Méthanol (MeOH) ; $\text{CH}_3\text{OH}$	$3,2 \times 10^6$	$9,7 \times 10^8$	-	-
Éthanol (EtOH) ; $\text{C}_2\text{H}_8\text{O}$	$(1,6-7,7) \times 10^7$	$(1,2-2,8) \times 10^9$	-	-
Propanol ( PrOH) , $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$	$6 \times 10^7$	$2,8 \times 10^9$	-	-
Phénol ; $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$	$8,8 \times 10^9$	$6,6 \times 10^9$	-	-
Azoture de sodium ; $\text{NaN}_3$	-	-	$2 \times 10^9$	-
p-Benzoquinone	-	-	-	$(0,9-1) \times 10^9$

L'inhibition complète de la dégradation de l'AO7 par la p-benzoquinone, un piègeur de radicaux d'anions, soutient le rôle crucial du radical d'anion superoxyde  $\text{O}_2^{\bullet-}$  dans la dégradation de l'AO7.

Les espèces réactives impliquées dans la dégradation des polluants sont également identifiées à l'aide de la technologie de la résonance paramagnétique électronique (RPE). L'idée fondamentale de la spectroscopie RPE est que sous l'influence d'un champ magnétique externe,

le spin des électrons (espèces réactives avec électrons non appariés) peut créer des moments magnétiques qui peuvent donner lieu à différents niveaux d'énergie. Après avoir absorbé le rayonnement électromagnétique, les électrons de faible énergie se transforment en électrons de haute énergie [212]. Les espèces réactives comme  $\text{OH}^\bullet$ ,  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  et  $\text{O}_2^\bullet$  en revanche, ont une durée de vie limitée en solution et sont difficiles à détecter directement.

Les agents de piégeage de spin sont utilisés pour réagir avec les espèces et produire des adduits de spin stables à longue durée de vie, qui peuvent être détectés par RPE, afin d'identifier indirectement les espèces réactives [212, 213]. Le tétraméthyle-4-pipéridone (TEMP) et le 5,5-diméthyl-pyrroline-N-oxyde (DMPO) sont souvent utilisés comme agents de piégeage de spin pour identifier les espèces ( $\text{HO}^\bullet$ ), ( $\text{SO}_4^{\bullet-}$ ) et ( $\text{O}_2^\bullet$ ). En solution, le DMPO peut réagir avec ( $\text{HO}^\bullet$ ) et ( $\text{SO}_4^{\bullet-}$ ) pour générer les produits d'addition (DMPO-HO-) et (DMPO- $\text{SO}_4^{\bullet-}$ ). De même, le TEMP a la capacité de saisir ( $\text{O}_2^\bullet$ ) et de produire l'adduit (TEMP- $\text{O}_2^\bullet$ ). Les spectres RPE de ces adduits montrent des pics de signal, et diverses intensités caractéristiques peuvent être utilisées pour identifier les radicaux libres dans le système [212, 213]. Les études de trempage (Quenching) des radicaux ont souvent été combinées avec l'analyse RPE afin d'identifier plus précisément le type d'espèces d'oxydation et d'étudier le mécanisme catalytique de l'activation du PS/PMS dans la dégradation des polluants [212].

#### **I.4 Élimination des polluants organiques assistée par le champ magnétique**

Michael Faraday a commencé à décrire l'induction au début des années 1830, et les champs magnétiques ont rapidement été appliqués pour prouver l'affirmation de Faraday [214]. Le champ magnétique et le magnétisme sont les aspects de la force électromagnétique, qui est l'une des forces fondamentales de la nature [215], et reste un sujet de recherche important en physique, en chimie et en science des matériaux. Dans l'industrie, ce champ est souvent utilisé pour chauffer, agiter, faire planer des métaux liquides, etc. [214, 215]. De même, l'effet des champs magnétiques est devenu un domaine de recherche très important [216]. Ce domaine de recherche s'est constamment enrichi grâce aux divers travaux menés par différents chercheurs dans le monde.

Comme nous l'avons mentionné précédemment, les méthodes de traitement traditionnelles ont été appliquées avec succès à de nombreux types d'eaux usées, cependant elles ne sont pas efficaces lorsqu'il s'agit d'eaux usées industrielles qui contiennent des métaux lourds, des agents colorants et des substances toxiques [6]. C'est pourquoi, les méthodes de traitement renforcées par les champs magnétiques ont été proposées pour améliorer les

processus de traitement des eaux usées industrielles en raison de leur haute efficacité, de leur faible consommation d'énergie et de leur respect de l'environnement [217]. Il n'est donc pas surprenant que plusieurs recherches se soient concentrées sur la façon dont les caractéristiques des matériaux adsorbants et adsorbés sont affectées par le champ magnétique externe. Aussi de nombreuses études suggèrent que les champs magnétiques peuvent améliorer le processus de transfert électronique, qui à son tour peut améliorer le processus d'oxydation catalytique [218]. Selon leur l'intensité, les champs magnétiques peuvent être classés en quatre types, à savoir faible ( $0,001 < T$ ), modéré ( $0,001-1$  T), fort ( $1-5$  T) et ultra-fort ( $> 5$  T) [219]. En fonction de l'évolution de leur l'intensité dans le temps, les champs magnétiques peuvent également être divisés en champ magnétique dynamique (CMD) et champ magnétique statique (CMS) [220].

Bien que le phénomène de l'influence du champ magnétique externe sur différents processus de génie chimique ait été étudié par de nombreux chercheurs, les raisons et la nature de cette influence ne sont toujours pas claires. Cette partie de revue bibliographique résume de manière exhaustive les applications du champ magnétique dans le traitement des eaux usées contenant des colorants. En outre, la technologie du couplage photomagnétique dans le traitement des eaux usées est abordée, ainsi que les effets physico-chimiques magnétiques, notamment la magnétisation, la force de Lorentz et la magnétisation de l'eau. Enfin, les défis et les opportunités du traitement des eaux usées améliorés par les champs magnétiques sont proposés.

#### **I.4.1 Mécanismes du traitement des eaux usées amélioré par les champs magnétiques**

##### **I.4.1.1 Effets physico-chimiques du champ magnétique sur le traitement des eaux usées**

En raison de l'interaction magnétique entre les électrons et les atomes des contaminants dans les eaux usées, les champs magnétiques ont des effets physico-chimiques importants. Les champs magnétiques peuvent améliorer de manière significative l'efficacité de l'élimination des contaminants dans les eaux usées, ainsi que fournir une nouvelle méthode pour recycler les adsorbants et les catalyseurs magnétiques pendant le processus de traitement des eaux usées [214, 215]. Nous rapporterons l'effet de magnétisation, la force de Lorentz et la magnétisation de l'eau dans cette partie.

##### **a- Effet de la magnétisation**

On peut classer les particules ou les molécules en deux catégories : celles qui sont chargées positivement ( $\chi$  positif) et celles qui sont chargées négativement ( $\chi$  négatif), où  $\chi$  est

leur susceptibilité magnétique [221]. L'équation I.34 (équation de Maxwell) peut être utilisée pour exprimer l'intensité du champ magnétique (H). Indépendamment du fait que les matériaux soient paramagnétiques ou diamagnétiques, la susceptibilité magnétique  $\chi$  varie directement avec la magnétisation (M) qui peut être calculée par L'équation I.34 [221].

$$H = \frac{1}{\mu_0} B - M \quad \text{Eq I. 34}$$

$$M = \chi \times H \quad \text{Eq I. 35}$$

Où H est l'intensité des champs magnétiques ( $A \cdot m^{-1}$ );  $\mu_0$  est la perméabilité dans le vide ( $4\pi \times 10^{-7} Wb \cdot m^{-1}m^{-1}$ ), B est l'intensité de l'induction magnétique (T), M est la magnétisation ( $A \cdot m^{-1}$ ),  $\chi$  est la susceptibilité magnétique, sans dimension. En raison de la magnétisation dans les champs magnétiques, la magnéto-résistance (MR) des matériaux peut changer et un réarrangement moléculaire peut en résulter, ce qui a finalement un impact sur l'efficacité du traitement des eaux usées.

Les effets de magnéto-résistance peuvent être positifs ou négatifs. Par rapport aux matériaux magnétiques, les matériaux non magnétiques présentent des effets de magnéto-résistance plus importants [222, 223]. La magnéto-résistance positive est principalement liée aux systèmes électroniques des substances, qui interagissent aux niveaux du réseau, du spin, de la charge et des orbitales. Actuellement, on a constaté que cet effet se produisait dans une large gamme de températures (70-340 K) et d'intensités de champ magnétique (zéro à plusieurs Tesla), qui dépendaient principalement des propriétés de polarisation du spin des substances et de la force de Lorentz produite dans les champs magnétiques [224]. Dans des champs magnétiques de 0,05-1 T, les forces de Lorentz peuvent augmenter les probabilités de collision des particules, ce qui entraîne une recombinaison électron-trou. Sous l'influence des forces de Lorentz, les électrons tombent dans les trous, ce qui entraîne une recombinaison électron-trou [222]. Contrairement à l'effet de magnéto-résistance positive, l'effet de magnéto-résistance négative signifie la diminution de la résistance des substances insolubles qui peut être facilement observée dans des champs magnétiques modérés [222]. Cet effet est principalement causé par la suppression des fluctuations du spin des électrons qui est liée à la polarisation du spin impliquant le changement de direction du spin des électrons et des noyaux [225].

Dans le traitement des eaux usées, on utilise des adsorbants et des catalyseurs. Les effets de magnéto-résistance de ces matériaux, en particulier la magnéto-résistance négative, facilitent

la migration des charges tels que le  $\text{OH}^-$  vers les sites de réaction actifs de catalyseur ( $\text{M}^{n+1}$ ), ce qui entraîne une production plus élevée de substances actives telles que l' $\text{HO}^\bullet$  par unité de temps. Cela augmente l'efficacité du traitement des eaux usées. Un processus photocatalytique de traitement des eaux usées amélioré par un 0,6 T a confirmé ce résultat, et l'arrangement ferromagnétique du catalyseur a amélioré la réaction d'évolution de l'oxygène en accumulant des électrons orientés vers le spin à l'interface [226]. Lorsque l'intensité du champ magnétique est augmentée, le phénomène de réarrangement des particules chargées s'accroît, entraînant une augmentation de la coagulation et des congénères.

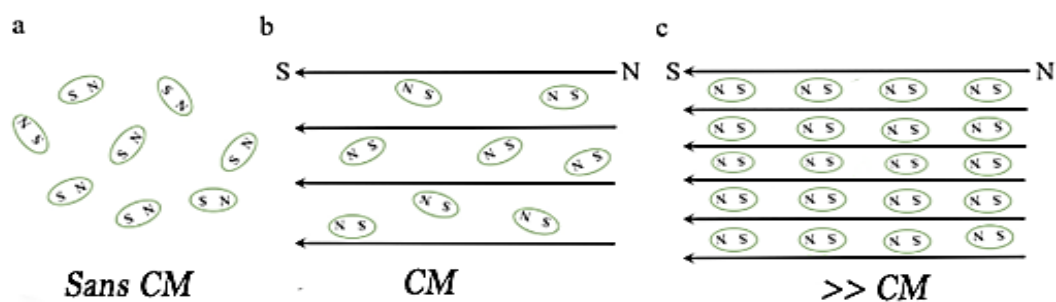


Figure I. 16 Le phénomène de réarrangement des particules chargées par intensité du champ magnétique [220].

Le phénomène de la mémorisation magnétique est la conservation de la magnétisation d'une particule pendant une période prolongée après qu'elle ait été exposée à un champ magnétique d'une intensité extrême [214]. L'énergie cinétique des molécules d'eau change lorsque le champ magnétique leur est appliqué. Sous l'effet de ces phénomènes, la quantité de mouvement des molécules dipolaires a changé, entraînant l'agrégation des particules [227]. Même si l'aimant était retiré, les agrégats formés étaient difficiles à rétablir dans leur forme initiale. Par conséquent, la formation d'agglomérats dans le cadre de la mémorisation magnétique semble être presque permanente [214, 228]. Selon l'intensité du champ magnétique, les scientifiques ont découvert que l'eau magnétisée conserve son état magnétisé pendant 24 à 48 heures. Les performances d'un système de traitement des eaux usées ont été fortement affectées par la mémorisation magnétique, qui est étroitement liée à l'activité de croissance. Il pourrait y avoir un lien entre ce phénomène et la susceptibilité magnétique [214].

### b- Force de Lorentz

Un autre facteur important qui influence le mécanisme des applications magnétiques est la force de Lorentz. Lorsque des particules chargées traversent le champ magnétique, elles sont affectées par la force de Lorentz [214]. Cette force affecte les particules chargées qui se

déplacent dans un champ magnétique. La force augmente linéairement avec la charge de la particule, la vitesse de la particule et la composante vectorielle orthogonale de l'intensité du champ magnétique [221]. Les lignes d'induction sont coupées par des particules chargées avec une certaine vitesse de  $v$  équation I.36 et I.37 pour produire la force de Lorentz [220, 229].

$$F_L = qvB \quad \text{Eq I. 36}$$

$$v_z = v_0(h - z) \quad \text{Eq I. 37}$$

Où  $F_L$  est la force de Lorentz en N,  $q$  est la charge des particules chargées en coulomb (C),  $v$  est la vitesse des particules chargées m/s,  $v_0$  est la vitesse maximale ( $v_{\max}$ ) à mi-hauteur par rapport à l'interface solide ;  $v_z$  est égal à 0 en haut et en bas ( $z = h$  et 0).

La force de Lorentz résulte du mouvement des ions de la couche de fluide à grande vitesse vers la couche à faible vitesse près des surfaces de solides, comme les catalyseurs, à des champs magnétiques modérés (0,01-0,1 T). Selon Huang et al. [230], plus le champ magnétique est fort, plus la force de Lorentz sera importante. La force de Lorentz a suscité beaucoup d'intérêt pour expliquer comment les champs magnétiques améliorent le traitement des eaux usées.

Par Exemple Huang et al. [230] ont démontré qu'ils utilisaient un petit champ magnétique externe pour améliorer la dégradation photocatalytique du méthyle orange (MO) en utilisant des NPs de  $\text{TiO}_2$  dans des réacteurs à micro-puces opto-fluidiques et ils ont démontré que les aimants au néodyme peuvent fournir un champ magnétique constant et permettre d'améliorer la réaction photocatalytique sans apport d'énergie supplémentaire. Selon Pirsahab et al. [231] la force de Lorentz peut être utilisée pour induire un transfert de masse rapide et une condensation des ions sur les sites de réaction, ce qui peut améliorer les performances photocatalytiques.

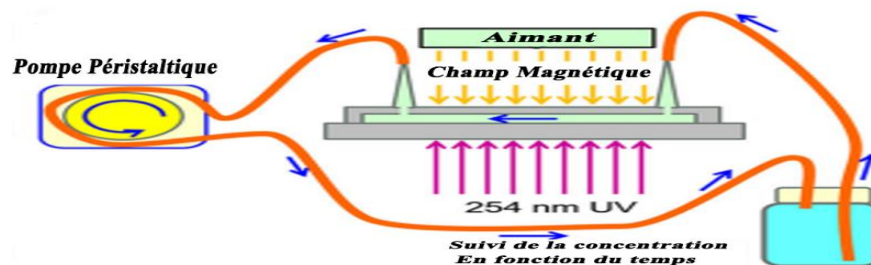


Figure I. 17 Schéma de l'expérience de Huang et al., sur effet du champ magnétique externe pour améliorer la dégradation photocatalytique du méthyle orange (MO) [230] (avec modification)

### **c- La magnétisation de l'eau**

Le solvant le plus commun, l'eau, est sensible à la magnétisation. L'eau brute ou l'eau traitée qui passe dans un champ magnétique d'intensité et de durée de circulation variables est appelée eau magnétique. Les champs magnétiques peuvent modifier certaines des propriétés de l'eau. Ces changements pourraient être utiles dans les industries liées aux propriétés de l'eau telles que le pH, la tension superficielle, la résistivité électrique et la viscosité [232]. Par exemple, Amor et al.[233] ont examiné comment les champs magnétiques affectent la tension superficielle de l'eau et son taux d'évaporation. Ils ont remarqué que l'eau impactée par les champs magnétiques avait une tension superficielle plus faible que l'eau non affectée par les champs magnétiques. L'eau magnétisée s'est évaporée à un rythme plus rapide. Les variations de la tension de surface et de l'évaporation de l'eau dans l'eau magnétisée peuvent être dues à de faibles interactions entre les clusters d'eau, qui provoquent une baisse de la tension de surface et une augmentation de la vitesse d'évaporation de l'eau. Cependant, un champ magnétique affaiblit la liaison hydrogène entre les clusters d'eau tout en renforçant la liaison hydrogène au sein des groupes [234]. Selon Wang et al.[235] l'eau magnétisée a un coefficient de friction plus faible que l'eau non magnétisée. Cette différence peut résulter de l'effet plus faible des champs magnétiques sur les liaisons hydrogène entre les molécules d'eau. Les effets des champs magnétiques conduisent à l'altération des liaisons hydrogène entre les molécules d'eau, ce qui contribue à des réactions dans l'eau telles qu'une meilleure adsorption et oxydation des composés organiques [236].

#### **I.4.2 Méthodes de réalisation du champ magnétique**

Les objets appelés aimants produisent leur propre champ magnétique et interagissent entre eux. Le pôle nord et le pôle sud sont les deux pôles d'un aimant. Les lignes de champ qui commencent au pôle nord et finissent au pôle sud d'un aimant sont utilisées pour montrer le champ magnétique. Le champ magnétique de l'aimant génère la force magnétique, qui est dirigée le long des lignes de champ. Lorsque deux aimants sont placés l'un à côté de l'autre, leurs pôles nord ou sud se faisant face, on peut observer les lignes de champ s'éloigner et se produire une force de répulsion entre les deux aimants. Au contraire, une force d'attraction entre deux aimants si vous placez le pôle nord d'un aimant est placé à côté du pôle sud de l'autre car les lignes de champ vont directement du pôle nord du premier aimant au pôle sud du second.

Bien entendu, tous les aimants ne sont pas constitués des mêmes matériaux. Ils peuvent donc être divisés en groupes en fonction de leur composition et de leur lieu de magnétisme.

Les aimants qui ont déjà été magnétisés sont appelés aimants permanents. Les aimants temporaires sont des matériaux qui fonctionnent comme des aimants permanents lorsqu'un champ magnétique est présent, mais qui perdent leur magnétisme lorsque le champ magnétique est absent.

En termes simples, un champ magnétique peut exister sous 3 formes différents : champ magnétique statique, champ magnétique tournant et champ magnétique pulsé. La figure I.17 montre le schéma des différentes formes de génération de champ magnétique.

#### **a- Le champ magnétique statique**

La densité d'un champ magnétique statique ne change pas avec le temps en un certain point de l'espace. Sous l'effet du champ magnétique, les particules chargées sont soumises à une force constante (la force de Lorentz). La densité du champ magnétique en ce point de l'espace affecte l'effet du champ magnétique. Lorsque la densité du champ magnétique change en un point donné de l'espace, le gradient magnétique et l'impact sur un point sont faibles, de même que la variation de la densité du champ magnétique. Un champ magnétique constant peut être généré de deux manières. La première consiste à créer un champ magnétique autour d'un fil en utilisant un courant continu. La seconde consiste à utiliser un aimant permanent pour générer un champ magnétique [214, 220].

#### **b- Le champ magnétique rotatif**

Le champ magnétique rotatif est défini comme un champ magnétique ayant une amplitude constante avec un mouvement de rotation uniforme dans le temps. Lorsque le champ magnétique rotatif atteint un certain point, il génère une intensité de champ magnétique sinusoïdale variant dans le temps. Les gradients magnétiques à ce point sont déterminés par l'état de mouvement de la particule elle-même et par la variation du champ magnétique à ce point. Le champ magnétique rotatif en ce point agit avec un gradient magnétique plus important que le champ magnétique statique, de sorte que les particules magnétiques reçoivent plus d'énergie magnétique en ce point en raison de l'uniformité des conditions en ce point. Les particules ont une plus grande énergie de champ magnétique, peuvent résister au mouvement thermique brownien entre les molécules, et ont plus d'avantages pour changer l'orientation moléculaire. Actuellement, un champ magnétique rotatif est généré principalement de deux manières : l'une est le passage d'un courant dans un fil avec un changement régulier, et l'autre est l'entraînement mécanique d'un aimant permanent [214, 220].

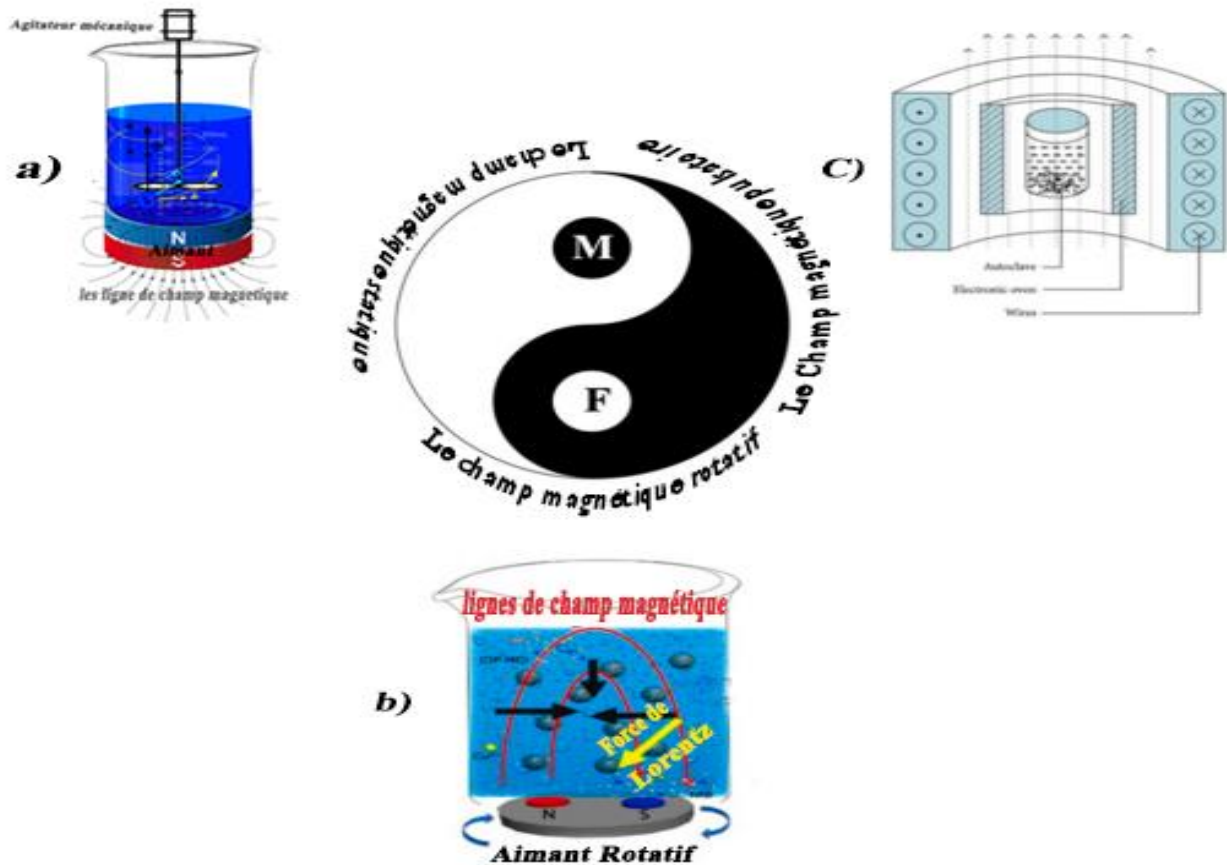


Figure I. 18 Différents modes d'existence de champs magnétiques : a) champ magnétique statique, b) champ magnétique tournant et c) champ magnétique pulsé [214].

### c- Le Champ magnétique pulsatoire

La densité du flux magnétique dans un champ magnétique pulsé change régulièrement et ne change pas de direction. Pour générer des courants pulsés intermittents, le champ magnétique pulsatoire utilise un oscillateur intermittent. En faisant passer ce courant dans la bobine d'un électroaimant, des champs magnétiques pulsés de formes diverses sont générés. Les champs magnétiques pulsés sont caractérisés par des champs magnétiques intermittents. Les fréquences, les formes d'onde et les valeurs de crête des champs magnétiques peuvent être modifiées selon les besoins. Pendant l'application du champ magnétique pulsatoire, le champ magnétique change plus rapidement que le champ magnétique rotatif, et le degré d'alignement change de manière significative en quelques millisecondes [214, 220].

### I.4.3 Application du champ magnétique dans le traitement des eaux usées

Les systèmes assistés par champ magnétique ont été introduits pour tester l'efficacité du mécanisme proposé pour le traitement des eaux usées en raison des effets néfastes des colorants organiques sur l'environnement et de l'état du processus statique de l'eau, qui est

incapable de traiter efficacement une grande quantité d'eaux usées contenant des colorants. En ce qui concerne l'avancement du traitement des eaux usées à l'aide de ces technologies, il y a encore beaucoup de lacunes à combler. Le tableau I.15 présente la littérature relative à l'impact des champs magnétiques sur le traitement des eaux usées et l'élimination des colorants. La figure I.18 montre un mécanisme simplifié de la façon dont le champ magnétique assiste à la décomposition des contaminants organiques. En général, le champ magnétique affecte certaines des propriétés de l'eau et affaiblit les liaisons hydrogène entre les clusters d'eau [233], et peut aider à l'adsorption des colorants organiques sur les matériaux adsorbent en provoquant un déplacement plus rapide des particules chargées et une orientation différente grâce à l'effet Lorentz (LF) [214, 220] (figure I.19,(a)), De plus, le champ magnétique aide le processus photocatalytique de deux manières : premièrement, en contribuant à l'inhibition du processus de recombinaison  $e^-/h^+$ , qui peut améliorer efficacement la dégradation des polluants organiques [237]; deuxièmement, en favorisant l'effet de Lorentz (LF), qui dirige les particules chargées comme  $OH^-$  et les molécules de colorant vers le photocatalyseur [230] [231] (figure I.19,(b)), Enfin, le processus de transfert d'électrons peut être amélioré par le champ magnétique, ce qui peut également améliorer le processus d'oxydation catalytique [218].

Wanpasuk et al. [237], ont étudié l'impact des champs magnétiques (CM) sur la détérioration d'une solution de colorant en utilisant un système de magnétisation fluide dynamique. Afin d'éliminer le bleu de méthylène (MB) de l'eau, des tests d'irradiation aux ultraviolets (UV) ont été réalisés en présence d'un catalyseur d'oxyde de zinc (ZnO). Les résultats ont montré que l'utilisation d'un champ magnétique d'une intensité de 600mT peut augmenter la détérioration du MB de 62 à 90%. La grande performance de dégradation du colorant dans une solution aqueuse, exposée à des champs magnétiques externes, a été décrite sur la base des changements des propriétés physiques de l'eau. L'affaiblissement des interactions des molécules d'eau entre elles est la cause de la dégradation plus rapide du colorant. De plus, même après le retrait du magnétiseur, "l'effet mémorisation magnétique" de l'eau traversant les champs magnétiques conserve le moment magnétique. Cela explique pourquoi  $H_2O$  peut être facilement converti en  $HO^\bullet$  dans la solution de bleu de méthylène magnétisée. En conséquence, la solution de colorant exposée à des champs magnétiques externes a montré une dégradation photocatalytique plus importante que dans des circonstances normales. Dans un autre exemple, un champ magnétique a été utilisé par inadvertance dans le système de réaction de Fenton. On a découvert que, dans des conditions idéales de réaction de Fenton, la vitesse de dégradation du bleu de méthyle, la vitesse de décomposition du  $H_2O_2$  et

la vitesse de conversion du  $\text{Fe}^{2+}$  étaient toutes accélérées à l'aide de champs magnétiques, et que l'ampleur de ces effets était renforcée par l'augmentation de l'intensité du champ magnétique [238].

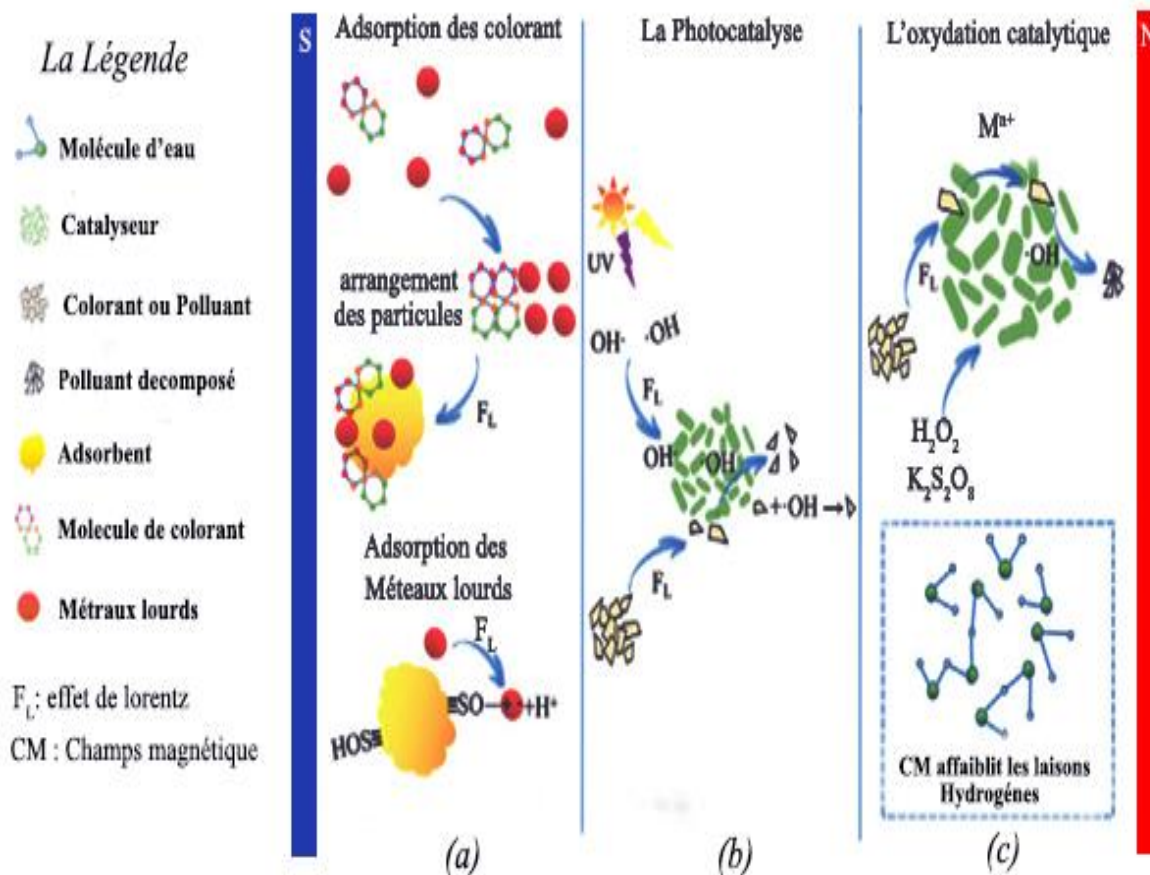


Figure I. 19 Mécanisme simplifié de la façon dont le champ magnétique assiste à la décomposition des contaminants organiques : cas de l'absorption (a), photocatalyse (b) et cas d'oxydation catalytique (c) [218]

Un autre travail de Meijing et al. [235] a porté sur l'impact des champs magnétiques faibles sur la décomposition de la solution d'orange acide 7 dans les systèmes fer zéro valent (ZVI)/ $\text{Cu}^{2+}$ /peroxymonosulfate (PMS). En présence d'un champ magnétique, le pourcentage de dégradation de l'AO7 est de 95% en 10 minutes et en l'absence de champ ne dépasse pas 60%. Une autre étude a montré que l'élimination de l'acide orange 7 (AO7) par  $\text{ZnO}@\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PMS}$  était influencée par des champs magnétiques faibles. Les résultats indiquent que la séquestration de l'AO7 a augmenté progressivement de  $0,04966 \text{ min}^{-1}$  en l'absence de champs magnétiques à  $0,14183 \text{ min}^{-1}$  en présence de champs magnétiques. L'AO7 est dégradé en générant des radicaux  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  / $\text{SO}_5^{\bullet-}$  et  $\text{O}_2^{\bullet-}$  lors de la décomposition du PMS catalysée par  $\text{ZnO}@\text{Fe}_3\text{O}_4$  [239].

Tableau I. 15 Résumé de quelques études sur l'impact des champs magnétiques sur le traitement des eaux usées et l'élimination des colorants

Les espèces	Processus	Contaminant	Condition opératoires	Résultats		Réf
				Pas de CM	Avec CM	
ZnO,	CMD/UV	Methylene Blue ( MB)	Température = 20°C Lampe Vis, $\lambda=665$ nm CM : 600mT Temps=60 min $C_{MB}=2 \mu\text{M}$ , $m_{solide}= 0,07$ g	= 62 %	= 90%	[237]
Fe <sup>2+</sup> , H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Fenton/ CMS	Methylene Blue ( MB)	Température = 25°C CM : 0,08T à 0,32T pH=3, Temps=60 min $C_{H_2O_2}=70\text{mg/l}$ , $C_{Fe^{2+}}=75\text{mg/l}$ , $C_{MB}=20\text{mg/l}$	$C_{OH^{\cdot}}= 1,75\text{mmol/l}$ En 10 min	0,08T $C_{HO^{\cdot}}=1.95\text{mmol/l}$ 0,32T $C_{HO^{\cdot}}= 2,5$ mmol/l en 10 min	[238]
Fe <sup>0</sup> , PS (Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> )	PS/CMS	Orange G (OG)	Température = 25°C CM Faible, pH=3 Temps=120 min $C_{PS}=2$ mM, $C_{Fe^0}= 2$ mM, $C_{OG}=0,2$ mM	= 100 %	≥100 % en 10 min	[236]
TiO <sub>2</sub>	CMS/ UV	Methyl Orange (MO)	Température = 20°C Lampe UV 4 W, $\lambda=254$ nm, CM : 0,3 T, Temps=240 min $C_{MO}=6 \mu\text{M}$ , $m_{solide}= 0,07$ g	C/C <sub>0</sub> =0,80	Le CM dans des directions opposées (sud-nord,nord-sud) (BM, FM) FM ;C/C <sub>0</sub> =0,58 BM; C/C <sub>0</sub> =0,65	[230]
Fe <sup>0</sup> , Cu <sup>2+</sup> PMS (KHSO <sub>4</sub> )	PMS/CMS	Acid Orange 7 (AO7)	Température = 25±2°C CM : 1000 mT Temps=120 min $C_{PS}=4 \times 10^{-4}$ mol/l, $C_{Fe^0}=0.05\text{g}$ , $C_{AO7}=25\text{mg/l}$ $C_{Cu^{2+}}=25\text{mg/l}$	En 10 min $Fe^0/Cu^{2+}<10\%$ $Fe^0/Cu^{2+}/CM<10\%$ $Fe^0/Cu^{2+}/PMS<60\%$	En 10 min $Fe^0/Cu^{2+}/PMS>95\%$	[235]
ZnO@Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> PMS	CMS, PMS- Activation	Acid Orange 7 (AO7)	Température = 20±2°C CM Faible, pH=6 Temps=30 min $C_{PS}=5 \times 10^{-4}$ mol/l, $C_{ZnO@Fe_3O_4}= 0.5\text{g/l}$ , $C_{AO7}=0,02$ mM	En 15 min $ZnO@Fe_3O_4<5\%$ $ZnO@Fe_3O_4/PMS=>50\%$	En 15 min $ZnO@Fe_3O_4/PMS=>90\%$	[239]

#### I.4.4 Conclusion

En conclusion, il peut être constaté d'après cette revue bibliographique que la recherche ne cesse de développer de nouveaux outils afin d'améliorer les traitements des eaux usées existants et surmonter leurs limites afin de protéger la santé humaine et l'environnement. Parmi les améliorations introduites on peut citer l'application des procédés d'oxydation avancés qui depuis des années ont attiré l'attention de beaucoup de chercheurs. Les systèmes utilisant les persulfates et leur activation sont et demeurent très étudiés. L'utilisation des métaux et oxydes

métalliques, des ultrasons, de la chaleur et des champs magnétiques pour leur activation font l'objet de beaucoup de publications scientifiques.

Récemment, les champs magnétiques ont été identifiés comme un outil prometteur pour améliorer les processus de traitement des eaux usées. Pour réaliser pleinement ces avantages, des recherches approfondies seront nécessaires pour mieux comprendre les processus sous-jacents impliqués et pour optimiser la conception des réacteurs à champ magnétique.

Tout développement dans le domaine des traitements des eaux usées utilisant les procédés d'oxydation avancés sera crucial pour réaliser pleinement le potentiel de cette technologie prometteuse.

---

## Références

1. Ushani, U., et al., *Sulfate radicals-based advanced oxidation technology in various environmental remediation: a state-of-the-art review*. Chemical Engineering Journal, 2020. **402**: p. 126232.
2. Tkaczyk, A., K. Mitrowska, and A. Posyniak, *Synthetic organic dyes as contaminants of the aquatic environment and their implications for ecosystems: A review*. Science of the total environment, 2020. **717**: p. 137222.
3. Tijani, J.O., et al., *A review of combined advanced oxidation technologies for the removal of organic pollutants from water*. Water, Air, & Soil Pollution, 2014. **225**(9): p. 1-30.
4. Rafiq, A., et al., *Photocatalytic degradation of dyes using semiconductor photocatalysts to clean industrial water pollution*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2021. **97**: p. 111-128.
5. Gürses, A., et al., *Dyes and pigments*. 2016: Springer.
6. Mansour, H., et al., *Les colorants textiles sources de contamination de l'eau: CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement*. Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science, 2011. **24**(3): p. 209-238.
7. Kim, S., et al., *PubChem in 2021: new data content and improved web interfaces*. Nucleic acids research, 2021. **49**(D1): p. D1388-D1395.
8. KADARI, M., *Etude de l'élimination de quelques éléments toxiques par différents extractants*. 2016.
9. Yazdani, M.R., *Engineered adsorptive materials for water remediation-Development, characterization, and application*. 2018.
10. Gordon, P., D. Waring, and G. Hallas, *The chemistry and application of dyes*. Topics in Applied Chemistry, Plenum Press, New York, edn, 1990. **3**: p. 381.
11. Trabelsi, H., *Etude de la dégradabilité et de la toxicité des colorants par ozonation et photocatalyse*. 2014, Thèse de doctorat. Université de Monastir. Tunisie.
12. Gregory, P., *Classification of dyes by chemical structure*, in *The chemistry and application of dyes*. 1990, Springer. p. 17-47.
13. Maheshwari, K., M. Agrawal, and A. Gupta, *Dye Pollution in Water and Wastewater*, in *Novel Materials for Dye-containing Wastewater Treatment*. 2021, Springer. p. 1-25.
14. Waring, D. and G. Hallas, *The Chemistry and Application of Dyes* Plenum Press. Newyork and London, 1990.
15. Patel, N., et al., *Environmental Impact and Treatment of Tannery Waste*, in *Water Pollution and Remediation: Organic Pollutants*. 2021, Springer. p. 577-595.
16. Oyewo, O.A., et al., *Metal oxide-cellulose nanocomposites for the removal of toxic metals and dyes from wastewater*. International Journal of Biological Macromolecules, 2020. **164**: p. 2477-2496.
17. Gürses, A., et al., *Colorants in health and environmental aspects*, in *Dyes and Pigments*. 2016, Springer. p. 69-83.
18. Sharma, J., S. Sharma, and V. Soni, *Classification and impact of synthetic textile dyes on Aquatic Flora: A review*. Regional Studies in Marine Science, 2021. **45**: p. 101802.
19. Nippatlapalli, N. and L. Philip, *Advanced Oxidation Processes for Dye Removal*, in *Advanced Removal Techniques for Dye-containing Wastewaters*. 2021, Springer. p. 71-128.
20. Gürses, A., et al., *Classification of dye and pigments*, in *Dyes and pigments*. 2016, Springer. p. 31-45.

21. Marin Figueredo, M.J., et al., *Catalytic Oxidation of Volatile Organic Compounds over Porous Manganese Oxides Prepared via Sol-Gel Method*, in *Nanostructured Catalysts for Environmental Applications*. 2021, Springer. p. 59-78.
22. Urdă, A., I. Popescu, and I.-C. Marcu, *Nanocrystalline spinel catalysts for volatile organic compounds abatement*, in *Nanostructured Catalysts for Environmental Applications*. 2021, Springer. p. 1-58.
23. Keerthi Krishnan, K., et al., *Recent advances and perspectives in the synthesis of heterocycles via zinc catalysis*. *Advanced Synthesis & Catalysis*, 2019. **361**(3): p. 382-404.
24. Tyagi, A., et al., *Characteristics of transition metal oxides*, in *Handbook of Nanocomposite Supercapacitor Materials I*. 2020, Springer. p. 91-123.
25. Halka, M. and B. Nordstrom, *Nonmetals (Periodic Table of the Elements)*. 2010: Facts On File.
26. Willander, M., *Zinc oxide nanostructures: advances and applications*. 2014.
27. Aremu, O., et al., *Synthesis and applications of nano-sized zinc oxide in wastewater treatment: a review*. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2021. **18**(10): p. 3237-3256.
28. Yu, D., et al., *Improving the performance of ZnS photocatalyst in degrading organic pollutants by constructing composites with Ag<sub>2</sub>O*. *Nanomaterials*, 2021. **11**(6): p. 1451.
29. Darshita, M. and R. Sood, *Review on synthesis and applications of zinc oxide nanoparticles*. 2021.
30. Shaba, E.Y., et al., *A critical review of synthesis parameters affecting the properties of zinc oxide nanoparticle and its application in wastewater treatment*. *Applied Water Science*, 2021. **11**(2): p. 1-41.
31. Willander, M., et al., *Zinc Oxide Nanostructures: Synthesis, Characterization, and Device Applications on Nonconventional Substrates*. *Zinc Oxide Nanostructures*, 2014: p. 185.
32. Moezzi, A., A.M. McDonagh, and M.B. Cortie, *Zinc oxide particles: Synthesis, properties and applications*. *Chemical engineering journal*, 2012. **185**: p. 1-22.
33. Geurts, J., *Crystal structure, chemical binding, and lattice properties*, in *Zinc Oxide*. 2010, Springer. p. 7-37.
34. Coleman, V.A. and C. Jagadish, *Basic properties and applications of ZnO*, in *Zinc oxide bulk, thin films and nanostructures*. 2006, Elsevier. p. 1-20.
35. Morkoç, H. and Ü. Özgür, *Zinc oxide: fundamentals, materials and device technology*. 2008: John Wiley & Sons.
36. Klingshirn, C., *ZnO: material, physics and applications*. *ChemPhysChem*, 2007. **8**(6): p. 782-803.
37. Fang, X., et al., *ZnS nanostructures: from synthesis to applications*. *Progress in Materials Science*, 2011. **56**(2): p. 175-287.
38. Yeh, C.-Y., et al., *Zinc-blende–wurtzite polytypism in semiconductors*. *Physical Review B*, 1992. **46**(16): p. 10086.
39. Tran, T., et al., *Photoluminescence properties of ZnS epilayers*. *Journal of applied physics*, 1997. **81**(6): p. 2803-2809.
40. Kołodziejczak-Radzimska, A. and T. Jesionowski, *Zinc oxide—from synthesis to application: a review*. *Materials*, 2014. **7**(4): p. 2833-2881.
41. Bhuiyan, M.R.A. and H. Mamur, *A Brief Review of the Synthesis of ZnO Nanoparticles for Biomedical Applications*. *Iranian Journal of Materials Science and Engineering*, 2021. **18**(3): p. 1-27.

42. Sharma, G., et al., *Novel development of nanoparticles to bimetallic nanoparticles and their composites: A review*. Journal of King Saud University-Science, 2019. **31**(2): p. 257-269.
43. Thi, T.U.D., et al., *Green synthesis of ZnO nanoparticles using orange fruit peel extract for antibacterial activities*. RSC advances, 2020. **10**(40): p. 23899-23907.
44. Husain, W.M., J.K. Araak, and O.M. Ibrahim, *Green synthesis of zinc oxide nanoparticles from (Punica granatum L) pomegranate aqueous peel extract*. The Iraqi Journal of Veterinary Medicine, 2019. **43**(2): p. 6-14.
45. Chen, J., B. Hu, and J. Zhi, *Optical and photocatalytic properties of Corymbia citriodora leaf extract synthesized ZnS nanoparticles*. Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures, 2016. **79**: p. 103-106.
46. Naveed Ul Haq, A., et al., *Synthesis approaches of zinc oxide nanoparticles: the dilemma of ecotoxicity*. Journal of Nanomaterials, 2017. **2017**.
47. Jay Chithra, M., M. Sathya, and K. Pushpanathan, *Effect of pH on crystal size and photoluminescence property of ZnO nanoparticles prepared by chemical precipitation method*. Acta Metallurgica Sinica (English Letters), 2015. **28**(3): p. 394-404.
48. Ikono, R., et al., *Effect of PH variation on particle size and purity of nano zinc oxide synthesized by sol-gel method*. Int J Engl Technol, 2012. **12**: p. 5-9.
49. Wang, Y., et al., *Preparation of ZnO nanoparticles using the direct precipitation method in a membrane dispersion micro-structured reactor*. Powder Technology, 2010. **202**(1-3): p. 130-136.
50. Raoufi, D., *Synthesis and microstructural properties of ZnO nanoparticles prepared by precipitation method*. Renewable Energy, 2013. **50**: p. 932-937.
51. Srivastava, R.K., N. Pandey, and S.K. Mishra, *Effect of Cu concentration on the photoconductivity properties of ZnS nanoparticles synthesized by co-precipitation method*. Materials science in semiconductor processing, 2013. **16**(6): p. 1659-1664.
52. Kumar, V., et al., *Efficient UV photodetectors based on Ni-doped ZnS nanoparticles prepared by facial chemical reduction method*. Physica B: Condensed Matter, 2019. **575**: p. 411690.
53. Goswami, M., N.C. Adhikary, and S. Bhattacharjee, *Effect of annealing temperatures on the structural and optical properties of zinc oxide nanoparticles prepared by chemical precipitation method*. Optik, 2018. **158**: p. 1006-1015.
54. Debanath, M. and S. Karmakar, *Study of blueshift of optical band gap in zinc oxide (ZnO) nanoparticles prepared by low-temperature wet chemical method*. Materials Letters, 2013. **111**: p. 116-119.
55. Moharram, A., et al., *Direct precipitation and characterization of ZnO nanoparticles*. Journal of Nanomaterials, 2014. **2014**.
56. Jia, W., et al., *Evidence of the formation mechanism of ZnO in aqueous solution*. Materials Letters, 2012. **82**: p. 99-101.
57. Kahouli, M., et al., *Structural and optical properties of ZnO nanoparticles prepared by direct precipitation method*. Superlattices and Microstructures, 2015. **85**: p. 7-23.
58. Shanmugam, N., et al., *Effect of annealing on the ZnS nanocrystals prepared by chemical precipitation method*. Journal of Nanomaterials, 2013. **2013**.
59. Devi, R., R. Raveendran, and A. Vaidyan, *Synthesis and characterization of Mn<sup>2+</sup>-doped ZnS nanoparticles*. Pramana, 2007. **68**(4): p. 679-687.
60. Kołodziejczak-Radzimska, A., T. Jesionowski, and A. Krysztalkiewicz, *Obtaining zinc oxide from aqueous solutions of KOH and Zn (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>*. Physicochemical Problems of Mineral Processing, 2010. **44**: p. 93-102.

61. Mayekar, J., V. Dhar, and S. Radha, *Role of salt precursor in the synthesis of zinc oxide nanoparticles*. International Journal of Research in Engineering and Technology, 2014. **3**(3): p. 43-45.
62. Gusatti, M., et al., *Effect of different precursors in the chemical synthesis of ZnO nanocrystals*. Materials Research, 2011. **14**: p. 264-267.
63. Moghri Moazzen, M.A., S.M. Borghei, and F. Taleshi, *Change in the morphology of ZnO nanoparticles upon changing the reactant concentration*. Applied Nanoscience, 2013. **3**(4): p. 295-302.
64. Kvitek, L., et al., *Physicochemical aspects of metal nanoparticle preparation*. Engineered Nanomaterials: Health and Safety, 2020: p. 29.
65. Purwaningsih, S., et al. *Synthesis of nano-sized ZnO particles by co-precipitation method with variation of heating time*. in AIP conference proceedings. 2016. AIP Publishing LLC.
66. Pelicano, C.M., E. Magdaluyo, and A. Ishizumi. *Temperature Dependence of Structural and Optical Properties of ZnO Nanoparticles Formed by Simple Precipitation Method*. in MATEC Web of Conferences. 2016. EDP Sciences.
67. Shamhari, N.M., et al., *Synthesis and characterization of zinc oxide nanoparticles with small particle size distribution*. Acta Chimica Slovenica, 2018. **65**(3): p. 578-585.
68. Li, Y.-L., Y.-H. Wang, and Y. Jimmy, *Preparation and spectra analysis of nano-ZnS*. Guang pu xue yu Guang pu fen xi= Guang pu, 2007. **27**(9): p. 1890-1893.
69. Raval, N., et al., *Importance of physicochemical characterization of nanoparticles in pharmaceutical product development*, in *Basic fundamentals of drug delivery*. 2019, Elsevier. p. 369-400.
70. Omid, M., et al., *Characterization of biomaterials*, in *Biomaterials for oral and dental tissue engineering*. 2017, Elsevier. p. 97-115.
71. Kumar, T.S., *Physical and chemical characterization of biomaterials*, in *Characterization of Biomaterials*. 2013, Elsevier. p. 11-47.
72. Palchoudhury, S., M. Baalousha, and J.R. Lead, *Methods for measuring concentration (mass, surface area and number) of nanomaterials*, in *Frontiers of Nanoscience*. 2015, Elsevier. p. 153-181.
73. Nasrollahzadeh, M., et al., *Plant-mediated green synthesis of nanostructures: mechanisms, characterization, and applications*, in *Interface science and technology*. 2019, Elsevier. p. 199-322.
74. Ahamed, M.I. and E. Lichtfouse, *Water Pollution and Remediation: Organic Pollutants*. 2021: Springer.
75. Hamandi, M., et al., *Reduced graphene oxide/TiO<sub>2</sub> nanotube composites for formic acid photodegradation*. Applied Catalysis B: Environmental, 2017. **209**: p. 203-213.
76. *Biosynthesis of Zinc Oxide Nanoparticles From Plectranthus Amboinicus and Its Photocatalytic Effect on Wastewater Treatment*. International Journal of Recent Technology and Engineering, 2019.
77. Golmohammadi, S., et al., *Removal of blue cat 41 dye from aqueous solutions with ZnO nanoparticles in combination with US and US-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> advanced oxidation processes*. 3. 2016. مجله مدیریت و مهندسی بهداشت محیط, 2016. **3**(2): p. 107-113.
78. Liu, L., et al., *Treatment of industrial dye wastewater and pharmaceutical residue wastewater by advanced oxidation processes and its combination with nanocatalysts: A review*. Journal of Water Process Engineering, 2021. **42**: p. 102122.
79. Kamali, M. and Z. Khodaparast, *Review on recent developments on pulp and paper mill wastewater treatment*. Ecotoxicology and environmental safety, 2015. **114**: p. 326-342.
80. Glaze, W.H., J.-W. Kang, and D.H. Chapin, *The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation*. 1987.

81. Kurian, M., *Advanced oxidation processes and nanomaterials-a review*. Cleaner Engineering and Technology, 2021. **2**: p. 100090.
82. Amor, C., et al., *Application of advanced oxidation processes for the treatment of recalcitrant agro-industrial wastewater: A review*. Water, 2019. **11**(2): p. 205.
83. Baysinger, G., et al., *CRC handbook of chemistry and physics*. National Institute of Standards and Technology, 2015.
84. Lim, T.-T., et al., *TiO<sub>2</sub>/AC composites for synergistic adsorption-photocatalysis processes: present challenges and further developments for water treatment and reclamation*. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2011. **41**(13): p. 1173-1230.
85. Matzek, L.W. and K.E. Carter, *Activated persulfate for organic chemical degradation: a review*. Chemosphere, 2016. **151**: p. 178-188.
86. Oh, W.-D., Z. Dong, and T.-T. Lim, *Generation of sulfate radical through heterogeneous catalysis for organic contaminants removal: current development, challenges and prospects*. Applied Catalysis B: Environmental, 2016. **194**: p. 169-201.
87. Ameta, S.C. and R. Ameta, *Advanced oxidation processes for wastewater treatment: emerging green chemical technology*. 2018: Academic press.
88. Máynez-Navarro, O. and J. Sanchez-Salas, *Focus on zinc oxide as a photocatalytic material for water treatment*. Int. J. Bioremediation Biodegrad., 2018. **1**.
89. Ameta, R., et al., *Photocatalysis*, in *Advanced oxidation processes for waste water treatment*. 2018, Elsevier. p. 135-175.
90. Brienza, M., C.B. Özkal, and G. Li Puma, *Photo (Catalytic) Oxidation Processes for the Removal of Natural Organic Matter and Contaminants of Emerging Concern from Water*. Applications of Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Drinking Water Treatment, 2018: p. 133-154.
91. Ma, D., et al., *Critical review of advanced oxidation processes in organic wastewater treatment*. Chemosphere, 2021. **275**: p. 130104.
92. Long, Z., et al., *Historical development and prospects of photocatalysts for pollutant removal in water*. Journal of hazardous materials, 2020. **395**: p. 122599.
93. Ameta, R. and S.C. Ameta, *Photocatalysis: principles and applications*. 2016: Crc Press.
94. Fujishima, A., X. Zhang, and D.A. Tryk, *TiO<sub>2</sub> photocatalysis and related surface phenomena*. Surface science reports, 2008. **63**(12): p. 515-582.
95. Bedia, J., et al., *A review on the synthesis and characterization of metal organic frameworks for photocatalytic water purification*. Catalysts, 2019. **9**(1): p. 52.
96. Berger, L.I., *Semiconductor materials*. 2020: CRC press.
97. Hernaández-Calderoín, I., *Epitaxial growth of thin films and quantum structures of II–VI visible-bandgap semiconductors*. Molecular Beam Epitaxy: From Research to Mass Production, 2012: p. 311.
98. Hussein, F.H. and T.A. Abass, *Solar photolysis and photocatalytic treatment of textile industrial wastewater*. International Journal of Chemical Sciences, 2010. **8**(3): p. 1409-1420.
99. Lachheb, H., et al., *Photocatalytic degradation of various types of dyes (Alizarin S, Crocein Orange G, Methyl Red, Congo Red, Methylene Blue) in water by UV-irradiated titania*. Applied Catalysis B: Environmental, 2002. **39**(1): p. 75-90.
100. Rajabi, H.R., et al., *High-performance pure and Fe<sup>3+</sup>-ion doped ZnS quantum dots as green nanophotocatalysts for the removal of malachite green under UV-light irradiation*. Journal of hazardous materials, 2013. **250**: p. 370-378.
101. Wang, H., et al., *Plasmonic Bi nanoparticles and BiOCl sheets as cocatalyst deposited on perovskite-type ZnSn (OH) 6 microparticle with facet-oriented polyhedron for*

- improved visible-light-driven photocatalysis*. Applied Catalysis B: Environmental, 2017. **209**: p. 543-553.
102. Rehman, S., et al., *Strategies of making TiO<sub>2</sub> and ZnO visible light active*. Journal of hazardous materials, 2009. **170**(2-3): p. 560-569.
103. Ali, M.A., M.R. Idris, and M.E. Quayum, *Fabrication of ZnO nanoparticles by solution-combustion method for the photocatalytic degradation of organic dye*. Journal of Nanostructure in Chemistry, 2013. **3**(1): p. 1-6.
104. Hernández-Alonso, M.D., et al., *Development of alternative photocatalysts to TiO<sub>2</sub>: challenges and opportunities*. Energy & Environmental Science, 2009. **2**(12): p. 1231-1257.
105. Gusain, R., N. Kumar, and S.S. Ray, *Factors influencing the photocatalytic activity of photocatalysts in wastewater treatment*. Photocatalysts in Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment, 2020: p. 229-270.
106. Chen, X., et al., *Preparation of ZnO photocatalyst for the efficient and rapid photocatalytic degradation of azo dyes*. Nanoscale research letters, 2017. **12**(1): p. 1-10.
107. Mondal, C., et al., *A one pot synthesis of Au-ZnO nanocomposites for plasmon-enhanced sunlight driven photocatalytic activity*. New Journal of Chemistry, 2014. **38**(7): p. 2999-3005.
108. Isai, K.A. and V.S. Shrivastava, *Photocatalytic degradation of methylene blue using ZnO and 2% Fe-ZnO semiconductor nanomaterials synthesized by sol-gel method: a comparative study*. SN Applied Sciences, 2019. **1**(10): p. 1-11.
109. Chatterjee, D. and S. Dasgupta, *Visible light induced photocatalytic degradation of organic pollutants*. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 2005. **6**(2-3): p. 186-205.
110. Zhang, J., et al., *Mechanism of photocatalysis*, in *Photocatalysis*. 2018, Springer. p. 1-15.
111. An, T., H. Zhao, and P.K. Wong, *Advances in photocatalytic disinfection*. 2017: Springer.
112. Sohrabnezhad, S., A. Pourahmad, and E. Radaee, *Photocatalytic degradation of basic blue 9 by CoS nanoparticles supported on AlMCM-41 material as a catalyst*. Journal of Hazardous Materials, 2009. **170**(1): p. 184-190.
113. Kundu, S., A. Pal, and A.K. Dikshit, *UV induced degradation of herbicide 2, 4-D: kinetics, mechanism and effect of various conditions on the degradation*. Separation and purification technology, 2005. **44**(2): p. 121-129.
114. Terzian, R. and N. Serpone, *Heterogeneous photocatalyzed oxidation of creosote components: mineralization of xylenols by illuminated TiO<sub>2</sub> in oxygenated aqueous media*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 1995. **89**(2): p. 163-175.
115. Pérez-Sicairos, S., et al., *Photochemical degradation of nitrobenzene by S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> ions and UV radiation*. Revista internacional de contaminación ambiental, 2016. **32**(2): p. 227-236.
116. Habib, M.A., et al., *Photocatalytic decolorization of brilliant golden yellow in TiO<sub>2</sub> and ZnO suspensions*. Journal of Saudi Chemical Society, 2012. **16**(4): p. 423-429.
117. Abbasi, S. and M. Hasanpour, *The effect of pH on the photocatalytic degradation of methyl orange using decorated ZnO nanoparticles with SnO<sub>2</sub> nanoparticles*. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2017. **28**(2): p. 1307-1314.
118. Konstantinou, I.K. and T.A. Albanis, *TiO<sub>2</sub>-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: a review*. Applied Catalysis B: Environmental, 2004. **49**(1): p. 1-14.

119. Pouretedal, H.R., et al., *Nanoparticles of zinc sulfide doped with manganese, nickel and copper as nanophotocatalyst in the degradation of organic dyes*. Journal of Hazardous Materials, 2009. **162**(2-3): p. 674-681.
120. Wang, Y. and C.-s. Hong, *Effect of hydrogen peroxide, periodate and persulfate on photocatalysis of 2-chlorobiphenyl in aqueous TiO<sub>2</sub> suspensions*. Water Research, 1999. **33**(9): p. 2031-2036.
121. Weavers, L.K., I. Hua, and M.R. Hoffmann, *Degradation of triethanolamine and chemical oxygen demand reduction in wastewater by photoactivated periodate*. Water environment research, 1997. **69**(6): p. 1112-1119.
122. Muruganandham, M. and M. Swaminathan, *Solar photocatalytic degradation of a reactive azo dye in TiO<sub>2</sub>-suspension*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2004. **81**(4): p. 439-457.
123. Sadeghi, F., et al., *Photocatalytic degradation of trifluralin in aqueous solutions by UV/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> and UV/ZnO processes: a comparison of removal efficiency and cost estimation*. International Journal of Chemical Engineering, 2021. **2021**.
124. Chen, X., et al., *Oxidation degradation of rhodamine B in aqueous by treatment system*. International Journal of Photoenergy, 2012. **2012**.
125. Sobana, N., K. Selvam, and M. Swaminathan, *Optimization of photocatalytic degradation conditions of Direct Red 23 using nano-Ag doped TiO<sub>2</sub>*. Separation and Purification Technology, 2008. **62**(3): p. 648-653.
126. San, N., et al., *Prediction of primary intermediates and the photodegradation kinetics of 3-aminophenol in aqueous TiO<sub>2</sub> suspensions*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2001. **139**(2-3): p. 225-232.
127. Boruah, P.K., et al., *Sunlight assisted degradation of dye molecules and reduction of toxic Cr (VI) in aqueous medium using magnetically recoverable Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/reduced graphene oxide nanocomposite*. RSC advances, 2016. **6**(13): p. 11049-11063.
128. Velmurugan, R. and M. Swaminathan, *An efficient nanostructured ZnO for dye sensitized degradation of Reactive Red 120 dye under solar light*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2011. **95**(3): p. 942-950.
129. Akyol, A. and M. Bayramoğlu, *Photocatalytic degradation of Remazol Red F3B using ZnO catalyst*. Journal of Hazardous Materials, 2005. **124**(1-3): p. 241-246.
130. Guillard, C., et al., *Influence of chemical structure of dyes, of pH and of inorganic salts on their photocatalytic degradation by TiO<sub>2</sub> comparison of the efficiency of powder and supported TiO<sub>2</sub>*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2003. **158**(1): p. 27-36.
131. Xu, N., et al., *Effects of particle size of TiO<sub>2</sub> on photocatalytic degradation of methylene blue in aqueous suspensions*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1999. **38**(2): p. 373-379.
132. Kumar, N., et al., *Morphogenesis of ZnO nanostructures: role of acetate (COO<sup>-</sup>) and nitrate (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) ligand donors from zinc salt precursors in synthesis and morphology dependent photocatalytic properties*. RSC Advances, 2015. **5**(48): p. 38801-38809.
133. Lops, C., et al., *Sonophotocatalytic degradation mechanisms of Rhodamine B dye via radicals generation by micro- and nano-particles of ZnO*. Applied Catalysis B: Environmental, 2019. **243**: p. 629-640.
134. Ong, C.B., L.Y. Ng, and A.W. Mohammad, *A review of ZnO nanoparticles as solar photocatalysts: Synthesis, mechanisms and applications*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2018. **81**: p. 536-551.
135. Chan, S.H.S., et al., *Recent developments of metal oxide semiconductors as photocatalysts in advanced oxidation processes (AOPs) for treatment of dye wastewater*. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 2011. **86**(9): p. 1130-1158.

136. Lam, S.-M., et al., *Degradation of wastewaters containing organic dyes photocatalysed by zinc oxide: a review*. Desalination and Water Treatment, 2012. **41**(1-3): p. 131-169.
137. Dhiman, P., et al., *ZnO-based heterostructures as photocatalysts for hydrogen generation and depollution: a review*. Environmental Chemistry Letters, 2022: p. 1-35.
138. Gouvea, C.A., et al., *Semiconductor-assisted photocatalytic degradation of reactive dyes in aqueous solution*. Chemosphere, 2000. **40**(4): p. 433-440.
139. Wu, C.-H., *Effects of sonication on decolorization of CI Reactive Red 198 in UV/ZnO system*. Journal of hazardous materials, 2008. **153**(3): p. 1254-1261.
140. Bagheri, M., N.R. Najafabadi, and E. Borna, *Removal of reactive blue 203 dye photocatalytic using ZnO nanoparticles stabilized on functionalized MWCNTs*. Journal of King Saud University-Science, 2020. **32**(1): p. 799-804.
141. Prasad, A.R., P.R. Ammal, and A. Joseph, *Effective photocatalytic removal of different dye stuffs using green synthesized zinc oxide nanogranules*. Materials Research Bulletin, 2018. **102**: p. 116-121.
142. Shubha, J.P., et al., *Facile green synthesis of semiconductive ZnO nanoparticles for photocatalytic degradation of dyes from the textile industry: A kinetic approach*. Journal of King Saud University-Science, 2022. **34**(5): p. 102047.
143. Zandsalimi, Y., et al., *Photocatalytic removal of Acid Red 88 dye using zinc oxide nanoparticles fixed on glass plates*. Journal of advances in environmental health research, 2015. **3**(2): p. 102-110.
144. Al-Beladi, A.A., et al., *Removal of Orange G dye from water using halloysite nanoclay-supported ZnO nanoparticles*. Desalin. Water Treat, 2020. **196**: p. 287-298.
145. Zhu, B., et al., *Efficient degradation of rhodamine B by magnetically separable ZnS–ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> composite with the synergistic effect from persulfate*. Chemosphere, 2019. **237**: p. 124547.
146. Maji, S.K., et al., *Effective photocatalytic degradation of organic pollutant by ZnS nanocrystals synthesized via thermal decomposition of single-source precursor*. Polyhedron, 2011. **30**(15): p. 2493-2498.
147. Ashkarran, A.A., *Absence of photocatalytic activity in the presence of the photoluminescence property of Mn–ZnS nanoparticles prepared by a facile wet chemical method at room temperature*. Materials science in semiconductor processing, 2014. **17**: p. 1-6.
148. Muruganandham, M., et al., *Controlled mesoporous self-assembly of ZnS microsphere for photocatalytic degradation of Methyl Orange dye*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2010. **216**(2-3): p. 133-141.
149. Zhang, S., *Preparation of controlled-shape ZnS microcrystals and photocatalytic property*. Ceramics international, 2014. **40**(3): p. 4553-4557.
150. Tolia, J., M. Chakraborty, and Z. Murthy, *Photocatalytic degradation of malachite green dye using doped and undoped ZnS nanoparticles*. Polish Journal of Chemical Technology, 2012. **14**(2): p. 16-21.
151. Wen-Da Oh, Z.D., Teik-Thye Lim., *Generation of sulfate radical through heterogeneous catalysis for organic contaminants removal: Current development, challenges and prospects*. Applied Catalysis B: Environmental., 2016. **Volume 194**: p. 169-201.
152. Yargeau, V. and C. Leclair, *Impact of operating conditions on decomposition of antibiotics during ozonation: a review*. Ozone: Science and Engineering, 2008. **30**(3): p. 175-188.
153. Xiao, P.-f., L. An, and D.-d. Wu, *The use of carbon materials in persulfate-based advanced oxidation processes: A review*. New Carbon Materials, 2020. **35**(6): p. 667-683.

154. Duan, X., et al., *Limitations and prospects of sulfate-radical based advanced oxidation processes*. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2020. **8**(4): p. 103849.
155. Huang, J. and H. Zhang, *Mn-based catalysts for sulfate radical-based advanced oxidation processes: A review*. Environment international, 2019. **133**: p. 105141.
156. Yang, Q., et al., *Recent advances in photo-activated sulfate radical-advanced oxidation process (SR-AOP) for refractory organic pollutants removal in water*. Chemical Engineering Journal, 2019. **378**: p. 122149.
157. Zhang, B.-T., et al., *Sulfate radical and its application in decontamination technologies*. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2015. **45**(16): p. 1756-1800.
158. Ghanbari, F. and M. Moradi, *Application of peroxymonosulfate and its activation methods for degradation of environmental organic pollutants*. Chemical Engineering Journal, 2017. **310**: p. 41-62.
159. Tian, K., et al., *Recent advances in persulfate-based advanced oxidation processes for organic wastewater treatment*. Chinese Chemical Letters, 2021.
160. Wang, J. and S. Wang, *Activation of persulfate (PS) and peroxymonosulfate (PMS) and application for the degradation of emerging contaminants*. Chemical Engineering Journal, 2018. **334**: p. 1502-1517.
161. Fernandes, A., P. Makoś, and G. Boczkaj, *Treatment of bitumen post oxidative effluents by sulfate radicals based advanced oxidation processes (S-AOPs) under alkaline pH conditions*. Journal of Cleaner Production, 2018. **195**: p. 374-384.
162. Zrinyi, N. and A.L.-T. Pham, *Oxidation of benzoic acid by heat-activated persulfate: effect of temperature on transformation pathway and product distribution*. Water Research, 2017. **120**: p. 43-51.
163. Andrewa, O.A., S. Pirgalioglu, and Ş. Doğanb, *Heat activated persulfate oxidation of Reactive Black 5*. Desalination and Water Treatment, 2019. **177**: p. 393-399.
164. Ike, I.A., J.D. Orbell, and M. Duke, *Feasibility, mechanisms, and optimisation of organic pollutant degradation by thermally activated persulphate*. Chemical Engineering Research and Design, 2018. **136**: p. 304-314.
165. Aimer, Y., O. Benali, and K.G. Serrano, *Study of the degradation of an organophosphorus pesticide using electrogenerated hydroxyl radicals or heat-activated persulfate*. Separation and Purification Technology, 2019. **208**: p. 27-33.
166. Liu, L., et al., *Degradation of acid Red 73 by activated persulfate in a heat/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@AC system with ultrasound intensification*. ACS omega, 2020. **5**(23): p. 13739-13750.
167. Kordkandi, S.A. and M. Forouzesh, *Application of full factorial design for methylene blue dye removal using heat-activated persulfate oxidation*. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2014. **45**(5): p. 2597-2604.
168. Ahmadi, S., C.A. Igwegbe, and S. Rahdar, *The application of thermally activated persulfate for degradation of Acid Blue 92 in aqueous solution*. International Journal of Industrial Chemistry, 2019. **10**(3): p. 249-260.
169. Ghauch, A., et al., *Methylene blue discoloration by heated persulfate in aqueous solution*. Chemical engineering journal, 2012. **213**: p. 259-271.
170. Yang, L., et al., *Review on ultrasound assisted persulfate degradation of organic contaminants in wastewater: Influences, mechanisms and prospective*. Chemical Engineering Journal, 2019. **378**: p. 122146.
171. Li, B., et al., *Removal of 1, 1, 1-trichloroethane from aqueous solution by a sono-activated persulfate process*. Ultrasonics sonochemistry, 2013. **20**(3): p. 855-863.
172. Merouani, S., et al., *Sonochemical degradation of Rhodamine B in aqueous phase: effects of additives*. Chemical Engineering Journal, 2010. **158**(3): p. 550-557.

173. Hart, E.J. and A. Henglein, *Sonochemistry of aqueous solutions: hydrogen-oxygen combustion in cavitation bubbles*. Journal of Physical Chemistry, 1987. **91**(13): p. 3654-3656.
174. Monteagudo, J., et al., *Sono-activated persulfate oxidation of diclofenac: degradation, kinetics, pathway and contribution of the different radicals involved*. Journal of hazardous materials, 2018. **357**: p. 457-465.
175. Neppolian, B., A. Doronila, and M. Ashokkumar, *Sonochemical oxidation of arsenic (III) to arsenic (V) using potassium peroxydisulfate as an oxidizing agent*. Water research, 2010. **44**(12): p. 3687-3695.
176. Wang, X., et al., *Degradation of Acid Orange 7 by persulfate activated with zero valent iron in the presence of ultrasonic irradiation*. Separation and Purification Technology, 2014. **122**: p. 41-46.
177. Gayathri, P., R.P.J. Dorathi, and K. Palanivelu, *Sonochemical degradation of textile dyes in aqueous solution using sulphate radicals activated by immobilized cobalt ions*. Ultrasonics sonochemistry, 2010. **17**(3): p. 566-571.
178. Weng, C.-H. and K.-L. Tsai, *Ultrasound and heat enhanced persulfate oxidation activated with Fe0 aggregate for the decolorization of CI Direct Red 23*. Ultrasonics sonochemistry, 2016. **29**: p. 11-18.
179. Liu, J., et al., *Ultrasound irradiation enhanced heterogeneous activation of peroxymonosulfate with Fe3O4 for degradation of azo dye*. Ultrasonics Sonochemistry, 2017. **34**: p. 953-959.
180. Chen, X. and C. Burda, *The electronic origin of the visible-light absorption properties of C-, N-and S-doped TiO2 nanomaterials*. Journal of the American Chemical Society, 2008. **130**(15): p. 5018-5019.
181. Delorme, M.M., et al., *Ultraviolet radiation: An interesting technology to preserve quality and safety of milk and dairy foods*. Trends in food science & technology, 2020. **102**: p. 146-154.
182. Mark, G., et al., *The photolysis of potassium peroxodisulphate in aqueous solution in the presence of tert-butanol: a simple actinometer for 254 nm radiation*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 1990. **55**(2): p. 157-168.
183. Olmez-Hanci, T. and I. Arslan-Alaton, *Comparison of sulfate and hydroxyl radical based advanced oxidation of phenol*. Chemical Engineering Journal, 2013. **224**: p. 10-16.
184. Yang, S., et al., *Degradation efficiencies of azo dye Acid Orange 7 by the interaction of heat, UV and anions with common oxidants: persulfate, peroxymonosulfate and hydrogen peroxide*. Journal of hazardous materials, 2010. **179**(1-3): p. 552-558.
185. Al-Musawi, T., et al., *Ultraviolet Radiation/persulphate/hydrogen Peroxide Treatment System for Acid Blue 80 Dye Degradation of Batch Flow Chemical Reactor: Effects of Operational Parameters, Mineralisation, Energy Consumption, and Kinetic Studies*. 2021.
186. Seid-Mohammadi, A.S.-M., et al., *Efficiency of Persulfate Activated by UV Irradiation in the Presence of Granular Activated Carbon for Removal of Methylene Blue Dye from Aqueous Solution*. Scientific Journal of Kurdistan University of Medical Sciences, 2021. **26**(3): p. 52-70.
187. Huang, Y.-R., et al., *Removal of crystal violet by ultraviolet/persulfate: effects, kinetics and degradation pathways*. Environmental Technology & Innovation, 2020. **18**: p. 100780.
188. Gao, Y., et al., *Insights into the mechanism of heterogeneous activation of persulfate with a clay/iron-based catalyst under visible LED light irradiation*. Applied Catalysis B: Environmental, 2016. **185**: p. 22-30.

189. Sadik, W. and G. Shama, *UV-induced decolourization of an azo dye by homogeneous advanced oxidation processes*. *Process Safety and Environmental Protection*, 2002. **80**(6): p. 310-314.
190. Manos, D., K. Miserli, and I. Konstantinou, *Perovskite and spinel catalysts for sulfate radical-based advanced oxidation of organic pollutants in water and wastewater systems*. *Catalysts*, 2020. **10**(11): p. 1299.
191. Anipsitakis, G.P. and D.D. Dionysiou, *Transition metal/UV-based advanced oxidation technologies for water decontamination*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2004. **54**(3): p. 155-163.
192. Lee, J., U. Von Gunten, and J.-H. Kim, *Persulfate-based advanced oxidation: critical assessment of opportunities and roadblocks*. *Environmental science & technology*, 2020. **54**(6): p. 3064-3081.
193. Guerra-Rodríguez, S., et al., *Assessment of sulfate radical-based advanced oxidation processes for water and wastewater treatment: a review*. *Water*, 2018. **10**(12): p. 1828.
194. Xiao, R., et al., *Activation of peroxymonosulfate/persulfate by nanomaterials for sulfate radical-based advanced oxidation technologies*. *Current opinion in chemical engineering*, 2018. **19**: p. 51-58.
195. Li, H., et al., *Degradation of methyl orange by sodium persulfate activated with zero-valent zinc*. *Separation and Purification Technology*, 2014. **132**: p. 168-173.
196. Li, Y., et al., *Efficient degradation of Congo red by sodium persulfate activated with zero-valent zinc*. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2014. **225**(9): p. 1-8.
197. Samarghandi, M.R., et al., *Synergistic degradation of acid blue 113 dye in a thermally activated persulfate (TAP)/ZnO-GAC oxidation system: Degradation pathway and application for real textile wastewater*. *Separation and Purification Technology*, 2020. **247**: p. 116931.
198. Gayathri, P., S. Yesodharan, and E. Yesodharan, *Microwave/Persulphate assisted ZnO mediated photocatalysis (MW/PS/UV/ZnO) as an efficient advanced oxidation process for the removal of RhB dye pollutant from water*. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2019. **7**(4): p. 103122.
199. Asgari, G., et al., *Sonophotocatalytic treatment of AB113 dye and real textile wastewater using ZnO/persulfate: Modeling by response surface methodology and artificial neural network*. *Environmental research*, 2020. **184**: p. 109367.
200. Peng, H., et al., *Different kinds of persulfate activation with base for the oxidation and mechanism of BDE209 in a spiked soil system*. *Science of the Total Environment*, 2017. **574**: p. 307-313.
201. Qi, C., et al., *Activation of peroxymonosulfate by base: implications for the degradation of organic pollutants*. *Chemosphere*, 2016. **151**: p. 280-288.
202. Liu, F., et al., *Degradation of Acid Orange 7 by an ultrasound/ZnO-GAC/persulfate process*. *Separation and Purification Technology*, 2018. **194**: p. 181-187.
203. Hasanzadeh, M., et al., *Hybrid sono-photocatalytic degradation of Acid Brown 14 using persulphate and ZnO nanoparticles: feasibility and kinetic study*. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 2020: p. 1-14.
204. Cai, C., et al., *Visible light enhanced heterogeneous photo-degradation of Orange II by zinc ferrite (ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) catalyst with the assistance of persulfate*. *Separation and Purification Technology*, 2016. **165**: p. 42-52.
205. Zhou, Y., et al., *Applications and factors influencing of the persulfate-based advanced oxidation processes for the remediation of groundwater and soil contaminated with organic compounds*. *Journal of hazardous materials*, 2018. **359**: p. 396-407.
206. Peyton, G.R., *The free-radical chemistry of persulfate-based total organic carbon analyzers*. *Marine Chemistry*, 1993. **41**(1-3): p. 91-103.

207. Romero, A., et al., *Diuron abatement using activated persulphate: effect of pH, Fe (II) and oxidant dosage*. Chemical Engineering Journal, 2010. **162**(1): p. 257-265.
208. Long, A., Y. Lei, and H. Zhang, *In situ chemical oxidation of organic contaminated soil and groundwater using activated persulfate process*. Progress in Chemistry, 2014. **26**(05): p. 898.
209. Peternel, I., et al., *UV-assisted persulfate oxidation: the influence of cation type in the persulfate salt on the degradation kinetics of an azo dye pollutant*. Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis, 2013. **108**(1): p. 17-39.
210. Zhu, B., et al., *Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> microspheres for the degradation of orange II by heterogeneous activation of persulfate under visible light*. Materials Letters, 2020. **261**: p. 127099.
211. Wang, X., et al., *Ascorbic acid/Fe<sub>0</sub> composites as an effective persulfate activator for improving the degradation of rhodamine B*. RSC advances, 2018. **8**(23): p. 12791-12798.
212. Wang, W., et al., *Different activation methods in sulfate radical-based oxidation for organic pollutants degradation: Catalytic mechanism and toxicity assessment of degradation intermediates*. Science of the Total Environment, 2021. **772**: p. 145522.
213. Wang, H., et al., *Sludge-derived biochar as efficient persulfate activators: Sulfurization-induced electronic structure modulation and disparate nonradical mechanisms*. Applied Catalysis B: Environmental, 2020. **279**: p. 119361.
214. Ren, J., et al., *Magnetic field assisted adsorption of pollutants from an aqueous solution: a review*. Journal of Hazardous Materials, 2021. **408**: p. 124846.
215. Roy, K., P. Devi, and P. Kumar, *Magnetic-field induced sustainable electrochemical energy harvesting and storage devices: Recent progress, opportunities, and future perspectives*. Nano Energy, 2021. **87**: p. 106119.
216. Monzon, L.M. and J.M.D. Coey, *Magnetic fields in electrochemistry: The Lorentz force. A mini-review*. Electrochemistry Communications, 2014. **42**: p. 38-41.
217. Mohammed, R.R., M.R. Ketabchi, and G. McKay, *Combined magnetic field and adsorption process for treatment of biologically treated palm oil mill effluent (POME)*. Chemical Engineering Journal, 2014. **243**: p. 31-42.
218. Toledo, E.J., T.C. Ramalho, and Z.M. Magriotis, *Influence of magnetic field on physical-chemical properties of the liquid water: Insights from experimental and theoretical models*. Journal of molecular structure, 2008. **888**(1-3): p. 409-415.
219. Dini, L. and L. Abbro, *Bioeffects of moderate-intensity static magnetic fields on cell cultures*. Micron, 2005. **36**(3): p. 195-217.
220. Wang, Y., et al., *Application of magnetic fields to wastewater treatment and its mechanisms: A review*. Science of The Total Environment, 2021. **773**: p. 145476.
221. Zaidi, N.S., et al., *Magnetic field application and its potential in water and wastewater treatment systems*. Separation & Purification Reviews, 2014. **43**(3): p. 206-240.
222. He, X., et al., *Negative differential resistance and unsaturated magnetoresistance effects based on avalanche breakdown*. Journal of Physics: Condensed Matter, 2020. **32**(30): p. 305701.
223. Mitani, Y. and Y. Fuseya, *Large longitudinal magnetoresistance of multivalley systems*. Journal of Physics: Condensed Matter, 2020. **32**(34): p. 345802.
224. Nguyen, L., et al., *Composites (1-x) La<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub>/xLa<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.2</sub>Ca<sub>0.1</sub>MnO<sub>3</sub>: Electrical transport properties and enhancing of low-field-magnetoresistance and colossal magnetoresistance*. Journal of Alloys and Compounds, 2020. **849**: p. 156607.
225. Mesquita, F., et al., *Electrical magnetotransport properties in R Co<sub>12</sub> B<sub>6</sub> compounds (R= Y, Gd, and Ho)*. Physical Review B, 2020. **101**(22): p. 224414.

- 
226. Li, J., et al., *Enhanced photocatalytic performance through magnetic field boosting carrier transport*. ACS nano, 2018. **12**(4): p. 3351-3359.
227. Pang, X. and B. Deng, *Investigation of changes in properties of water under the action of a magnetic field*. Science in China Series G: Physics, Mechanics and Astronomy, 2008. **51**(11): p. 1621-1632.
228. Johan, S., *Effect of magnetic field on the sedimentation of suspended solids of sewage*. 2003, Thesis of Philosophy of Doctorate: Universiti Teknologi Malaysia.
229. Udagawa, C., et al., *Magnetic Field Effects on Electroless Deposition of Lead Metal—Lorentz Force Effects—*. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 2018. **91**(2): p. 165-172.
230. Huang, H.J., et al., *Magnetic field-enhancing photocatalytic reaction in micro optofluidic chip reactor*. Nanoscale Research Letters, 2019. **14**(1): p. 1-7.
231. Pirsahab, M., et al., *Simultaneously implement of both weak magnetic field and aeration for ciprofloxacin removal by Fenton-like reaction*. Journal of environmental management, 2019. **246**: p. 776-784.
232. Karkush, M.O., M.D. Ahmed, and S. Al-Ani, *Magnetic field influence on the properties of water treated by reverse osmosis*. Engineering Technology Applied Science Research, 2019. **9**(4): p. 4433-4439.
233. Amor, H.B., et al., *Effect of magnetic treatment on surface tension and water evaporation*. International Journal of Advance Industrial Engineering, 2017. **5**(3): p. 119-124.
234. Aigbe, U.O., et al., *Congo red dye removal under the influence of rotating magnetic field by polypyrrole magnetic nanocomposite*. Desalination and Water Treatment, 2018. **131**: p. 328-342.
235. Wang, M., et al., *Enhancement of oxidation capacity of ZVI/Cu<sup>2+</sup>/PMS systems by weak magnetic fields*. Desalin. Water Treat., 2019. **161**: p. 260-268.
236. Xiong, X., et al., *Activating persulfate by Fe<sub>0</sub> coupling with weak magnetic field: performance and mechanism*. Water research, 2014. **62**: p. 53-62.
237. Sittipol, W., C. Sronsri, and U. Kongpop, *Effect of magnetic fields on the efficiency of the photocatalytic degradation of methylene blue in a dynamic fluid system*. Journal of Cleaner Production, 2021. **325**: p. 129284.
238. Hao, X.L., et al., *Magnetic field assisted Fenton reactions for the enhanced degradation of methyl blue*. Chinese Chemical Letters, 2009. **20**(1): p. 99-101.
239. Zhao, H., et al., *Weak magnetic field enhances the activation of peroxymonosulfate by ZnO@ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>*. RSC advances, 2018. **8**(31): p. 17462-17470.

## *Chapitre II*

*Dégradation du Basic Red 29  
par le persulfate activé par des  
catalyseurs à base de zinc*

## **Chapitre II**

### ***Dégradation du Basic Red 29 par le persulfate activé par des catalyseurs à base zinc***

#### **Introduction**

L'une des méthodes les plus connues et les plus étudiées pour l'activation des persulfates (PS) en systèmes RS-POA est l'activation catalytique. Les semi-conducteurs oxyde de zinc (ZnO), et sulfur de zinc (ZnS) sont très utilisés pour l'activation du persulfates [1, 2]. Le ZnS est généralement produit par réaction des précurseurs de zinc avec des agents réducteurs contenant le soufre comme le sulfure d'hydrogène (H<sub>2</sub>S), le sulfite de sodium (Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>), le métabisulfite de sodium (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) et le dithionite de sodium (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) dans des conditions réductrices [3]. L'activation du persulfate (PS) en présence de ZnO et de ZnS a été largement étudiée. Cependant, il a été suggéré que d'autres formes de zinc, non conventionnelles pourraient avoir un effet bénéfique sur l'activation du PS. La littérature relatant cet aspect est cependant limitée et la recherche dans ce domaine reste nécessaire pour explorer les avantages potentiels de l'utilisation de ces espèces comme catalyseurs pour l'activation du PS.

Dans ce chapitre, il sera question de synthétiser des catalyseurs à base de zinc en utilisant deux réducteurs soufrés; le sulfite de sodium (Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>) et le thiosulfate de sodium (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) sous différentes conditions opératoires. Les produits obtenus seront composés de différentes espèces de zinc (oxydée et soufrée). L'effet de la présence de ces espèces sera étudié en comparant les efficacités de ces catalyseurs à celui comportant une seule espèce de zinc, en l'occurrence le ZnO commercial. Pour cela, des réactions d'oxydation du colorant Basic Red 29 ont été réalisées en présence de ces catalyseurs dans les mêmes conditions opératoires. Les résultats sont présentés ci-après.

#### **II.1 Matériels et méthodes**

##### **II.1.1 Réactifs chimiques utilisé**

Dans cette étude, les différents réactifs ont été utilisés sans être purifiés, et toutes les solutions ont été préparées avec de l'eau distillée.

- Sulfate de zinc (99,5 %, Biochem), La formule chimique  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ , masse moléculaire : 161,47 g/mol.
- Sulfite de sodium (98 %, Sigma Aldrich), La formule chimique  $Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$ , masse moléculaire : 126,043 g/mol.
- Thiosulfate de sodium (98 %, Sigma Aldrich), La formule chimique  $Na_2S_2O_3 \cdot 7H_2O$ , masse moléculaire : 158,11 g/mol.
- Hydroxyde de Sodium (99 %, Sigma Aldrich), Formule chimique : NaOH, masse moléculaire : 40 g/mol.
- ZnO Commercial (99 %, Sigma Aldrich), Formule chimique : ZnO, masse moléculaire : 81,38 g/mol
- Basic Red 29 (Sigma Aldrich, 19 %) (C.I. 11460), abréviation : BR29, formule chimique :  $C_{19}H_{17}ClN_4S$ , masse moléculaire : 368.88 g/mol, le tableau I.2 du chapitre I présente les caractéristiques physiques et chimiques.
- Persulfate de Potassium (99 %, Sigma Aldrich), Formule chimique :  $K_2S_2O_8$ , masse moléculaire : 270,322 g/mol
- Persulfate d'ammonium (99 %, Sigma Aldrich), Formule chimique :  $NH_4_2S_2O_8$ , masse moléculaire : 210,163 g/mol
- Tert-butanol (100 %, Sigma Aldrich), abréviation : TBA, Formule chimique :  $C_4H_{10}O$ , masse moléculaire : 74,12 g/mol
- Méthanol (100 %, Sigma Aldrich), abréviation : MeOH, Formule chimique :  $CH_3OH$ , masse moléculaire : 32,04 g/mol
- Azoture de sodium (99 %, Acrōs organic), abréviation :  $N_3Na$ , Formule chimique :  $N_3Na$ , masse moléculaire : 65 g/mol
- P-benzoquinone (99 %, Sigma Aldrich), abréviation : BQ, Formule chimique :  $C_6H_4O_2$ , masse moléculaire : 108,095 g/mol

### II.1.2 Synthèse du Zinc

Dans cette étude, nous avons utilisé du sulfate de zinc comme matériau de départ pour synthétiser des échantillons de zinc en utilisant la méthode de réduction sous air. Deux agents réducteurs différents, le sulfite de sodium ( $Na_2SO_3$ ) et le thiosulfate de sodium ( $Na_2S_2O_3$ ), ont été utilisés pour la synthèse. L'expérience a été menée dans un bécher cylindrique en Pyrex de 400 mL, où 25 mL de  $ZnSO_4$  à 0,6 M ont été mélangés avec 25 mL du réducteur à 1 M. Le

mélange a ensuite été chauffé à 60°C et agité magnétiquement à 200 tr/min. Après quelques minutes, 5 mL de NaOH à 1 M ont été ajoutés, et le mélange a été laissé réagir pendant 60 minutes jusqu'à l'obtention du produit désiré.

#### **A- Réduction avec le sulfite de sodium**

Après l'ajout de Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> à la solution de ZnSO<sub>4</sub> à pH neutre, un précipité blanc a commencé à se former progressivement et à augmenter en quantité avec le temps (échantillon étiqueté Zn<sub>1</sub>). Dans une expérience similaire, NaOH a été ajouté goutte à goutte au mélange, ce qui a entraîné la formation instantanée du précipité blanc (échantillon étiqueté Zn<sub>2</sub>). Après centrifugation des deux solutions à 5000 tpm pendant 5 minutes, les produits obtenus ont été lavés, séchés à 80°C et stockés pour caractérisation et utilisation.

#### **B- Réduction avec thiosulfate de sodium**

Comme dans les procédures de préparation précédentes, après avoir ajouté le Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à la solution de ZnSO<sub>4</sub> dans les mêmes conditions de concentration et de volume, aucune précipitation n'a été observée, mais en ajoutant du NaOH au mélange goutte à goutte, des particules jaunâtres sont apparues rapidement (échantillon étiqueté Zn<sub>3</sub>). Comme précédemment, l'expérience a été arrêtée après une heure. Cet échantillon a été centrifugé à 5000 tpm pendant 5 min, séché à l'air à 80°C pendant une nuit, et stocké pour caractérisation et utilisation.

### **II.1.3 Méthodes de Caractérisation**

La diffraction des rayons X (DRX) a été réalisée par un diffractomètre Rigaku-Ultima IV utilisant une radiation Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 1,54060$  nm) (tension appliquée 45 kV, courant 40 mA) à une vitesse de balayage de 0,0264 °/s dans la gamme 2 $\theta$  de 10 à 80°. La taille moyenne des cristallites a été déterminée en utilisant la formule de Scherrer :

$$d_{avg} = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad \text{Eq II. 1}$$

Où  $d_{avg}$  = Taille moyenne des cristaux,  $\lambda$  = Longueur d'onde du faisceau incident (1.5406Å),  $\beta$  = FWHM en radians,  $\theta$  = Angle de diffusion en degré.

Le degré de déformation du réseau cristallin est appelé microdéformation. L'élargissement des lignes de diffraction des rayons X est affecté à la fois par la taille des

cristallites et par la microdéformation du réseau cristallin. Microdéformation ( $\epsilon$ ) peuvent être calculé par :

$$\epsilon = \frac{\beta}{4 \tan\theta} \quad \text{Eq II. 2}$$

Les morphologies des échantillons de zinc ont été analysées à l'aide du microscope électronique à balayage FEI Quanta 250 FEG. En outre, une analyse de fluorescence X a été appliquée aux échantillons pour étudier leur composition chimique à l'aide du spectromètre de fluorescence X « ZSX Primus II de Rigaku » dans des conditions de mesure normales et en utilisant un pot de mesure d'échantillon de 30 mm de diamètre en cuivre.

Aussi nous avons mesuré le  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  des échantillons synthétisés selon la méthode publiée dans la publication citée dans [23]. Nous avons mélangé 2 g du chaque échantillon avec 25 mL d'eau distillée sans  $\text{CO}_2$ . Après 24 heures d'agitation manuelle, le pH du ce mélange a été mesuré et l'utilisé comme  $\text{pH}_{\text{pzc}}$ .

#### **II.1.4 Etude de la dégradation de BR29 par le persulfate activé par le zinc**

L'efficacité de la dégradation du BR29 en systèmes homogènes en présence de PS seul a d'abord été étudiée en examinant diverses conditions opérationnelles telles que la concentration initiale de PS, la température, et le pH initial. Ensuite les composés à base de zinc ont été ajouté au PS. Toutes les expériences en lots ont été réalisées dans des Birschers Pyrex cylindrique de 250 mL. Dans le procédé typique consistait à mélanger la quantité nécessaire de catalyseur avec 50 mL de solution de BR29 qui avait été faite à une certaine concentration, ensuite  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  ensuite été ajouté avec un volume de 50 mL pour démarrer le processus d'oxydation. Les expériences ont été réalisées en utilisant une agitation magnétique à 100 rpm et à 40 °C. Les ajustements du pH des solutions ont été effectués à l'aide de NaOH et de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  avec une concentration de 0,05M.

Une seringue a été utilisée pour prélever régulièrement des échantillons de 3 mL de la solution pendant le processus d'oxydation afin de l'utiliser de cette dernière à le suivre la variation absorbance de colorant au cours de temps avec une spectrophotomètre (LigthWave II, BioChem) à l'aide une cellule optique en quartz, après que ces échantillons aient été retourné à la solution réactionnelle afin de préserver le volume total de la solution. La longueur d'onde maximale  $\lambda_{\text{max}}=511$  nm à  $\text{pH}=5,6$  (naturel) qui correspondant l'absorption maximale de solution du colorant BR29, la différence entre l'absorbance initiale ( $A_0$ ) et

l'absorbance à différents intervalles de temps ( $A_t$ ) a été utilisée pour calculer l'efficacité de dégradation du BR29 à cette a longueur d'onde maximale :

$$\text{Efficacité de dégradation (\%)} = \left( \frac{A_0 - A_t}{A_0} \right) \times 100 \quad \text{Eq II.3}$$

Et pour L'analyse cinétique du processus d'oxydation suggère que la réaction a suivi un pseudo-ordre du premier degré, ce qui a permis l'application de l'équation ci-dessous :

$$\ln \frac{A_0}{A_t} = k_1 \cdot t \quad \text{Eq II.4}$$

4

Où  $k_1$  est la constante de vitesse du modèle du première ordre ( $\text{min}^{-1}$ ),  $A_0$  c'est absorbance initiale du BR29,  $A_t$  est l'absorbance de colorant au temps spécifique  $t$  (min), puisque la valeur de coefficient de détermination  $R^2$  de la courbe  $\ln \frac{A_0}{A_t}$  en fonction de temps est supérieurs à 0.95 cas veut dire que les données expérimentales suivent bien le modèle du pseudo-ordre du premier ordre.

## II.2 Résultats et Discussion

### II.2.1 Caractérisation des échantillons de Zn synthétisés

#### II.2.1.1 Analyses par diffraction des rayons X (DRX) :

L'étude de la structure cristalline permet de détecter les phases cristallines présentes dans une substance, offrant ainsi des informations sur sa composition chimique [4]. L'identification de ces phases se fait en comparant les données obtenues par l'analyse de ces échantillons par DRX à celles des bases de données de référence JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standard) en utilisant des logiciels comme X-pert Highscore, et les résultats sont présentés dans la Figure II.1(a)-(d). De même le Tableau II.1 illustre les propriétés caractéristiques des différents échantillons produits, y compris la formule chimique, la symétrie, les paramètres de maille, la taille des cristallites (nm), les microdéformations (%) et la proportion (% vol.).

Dans la Figure II.1(a), on peut observer la composition et la structure cristalline de l'échantillon  $Zn_1$ . L'échantillon a été trouvé à contenir différent espèces de zinc comme l'oxyde de zinc (ZnO), le sulfite d'hydroxyde de zinc sodique ( $Na[Zn(OH)]_3(SO_3)_2$ ), le sulfate de zinc(II) tétrahydraté ( $[Zn(SO_4)(H_2O)_4]_2$ ) et le Sulfure de zinc ZnS, avec des proportions relatives de 18,75%, 41,67%, 20,83% et 18,75%, respectivement. Les structures cristallines

de ZnO et ZnS ont été trouvées être hexagonales, avec des valeurs  $2\theta$  en bon accord avec (JCPDS no.96-231-0815, 96-210-7060) et le groupe d'espace  $P_{63}mc$  et  $R_{3m}$ , respectivement. Ces valeurs sont cohérentes avec les rapports de littérature précédents, et les paramètres de réseau ont été déterminés à  $a=b=3,2420\text{Å}$  ;  $c=5,1880\text{Å}$  et  $a=b=3,8200\text{Å}$  ;  $c=187,8000\text{Å}$  pour ZnO et ZnS, respectivement. D'autre part,  $[\text{Zn}(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_4]_2$  a une structure cristalline monoclinique, avec des paramètres de réseau répertoriés dans le Tableau II.1 et des valeurs  $2\theta$  correspondant bien avec (JCPDS no.96-220-0783).  $\text{Na}[\text{Zn}(\text{OH})_3(\text{SO}_3)_2]$  a été trouvé à avoir une structure cristalline trigonale, avec les paramètres de réseau  $a=b=5,8233\text{Å}$  et  $c=13,3366\text{Å}$ , et des valeurs  $2\theta$  également en accord avec (JCPDS no.96-433-3192). La taille des cristallites de chaque espèce a été déterminée en utilisant la méthode de Scherrer, les résultats de la taille de cristallite ont montré que la plus petite taille de cristallite appartient à ZnS avec 48,8 nm, tandis que la plus grande taille de cristallite appartient à  $[\text{Zn}(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_4]_2$  avec 62,45 nm. Les tailles de cristallite de  $\text{Na}[\text{Zn}(\text{OH})_3(\text{SO}_3)_2]$  et ZnO sont respectivement de 53,60 nm et 55,72 nm.

L'analyse de diffraction des rayons X (DRX) de  $\text{Zn}_2$  a révélé que l'échantillon contient les mêmes espèces de zinc que  $\text{Zn}_1$ , notamment de l'oxyde de zinc (ZnO) hexagonal avec une proportion de 32,8 % et une taille de cristallite de 187,1 nm, du sulfite d'hydroxyde de zinc trigonal  $\text{Na}[\text{Zn}(\text{OH})_3(\text{SO}_3)_2]$  avec une proportion de 30,8 % et une taille de cristallite de 222 nm, du sulfate de zinc(II) tétrahydraté monoclinique  $[\text{Zn}(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_4]_2$  avec une proportion de 18,8 % et une taille de cristallite de 85 nm, ainsi que du wurtzite (ZnS) avec une proportion de 17,6 % et une taille de cristallite de 57 nm. Ces résultats ont été présentés dans la Figure II.1 (b), et les paramètres de réseau pour chaque espèce ont été répertoriés dans le Tableau II.1. Les pics de toutes les espèces de zinc ont montré une très bonne concordance avec leurs motifs de référence correspondants de JCPDS. L'analyse (XRD) de l'échantillon  $\text{Zn}_3$  (Figure II.1 (c)) a révélé sa composition comme un mélange de ZnO et de ZnS. Le composant major était le ZnO, constituant environ 77,93% de l'échantillon. La taille des cristallites de ZnO a été déterminée à 34,14 nm. De plus, l'analyse a identifié des pics à ( $2\theta=33,0881^\circ$ -  $47,5812^\circ$ -  $59,022^\circ$ ), correspondant à la présence de ZnS. Le composant ZnS représentait environ 23,07% de l'échantillon, avec une taille de cristallite de 18,76 nm. L'échantillon  $\text{Zn}_4$  est le ZnO commercial (figure II.1 (d)), Le diffractogramme DRX indique clairement une phase pure. Tous les pics de diffraction sont ceux de la phase hexagonale de

ZnO avec le numéro de carte (JCPDS, 96-210-7060), les paramètres de maille sont  $a = 3,2420 \text{ \AA}$  et  $c = 5,8080 \text{ \AA}$ , et une taille cristalline de  $332,8 \text{ nm}$ .

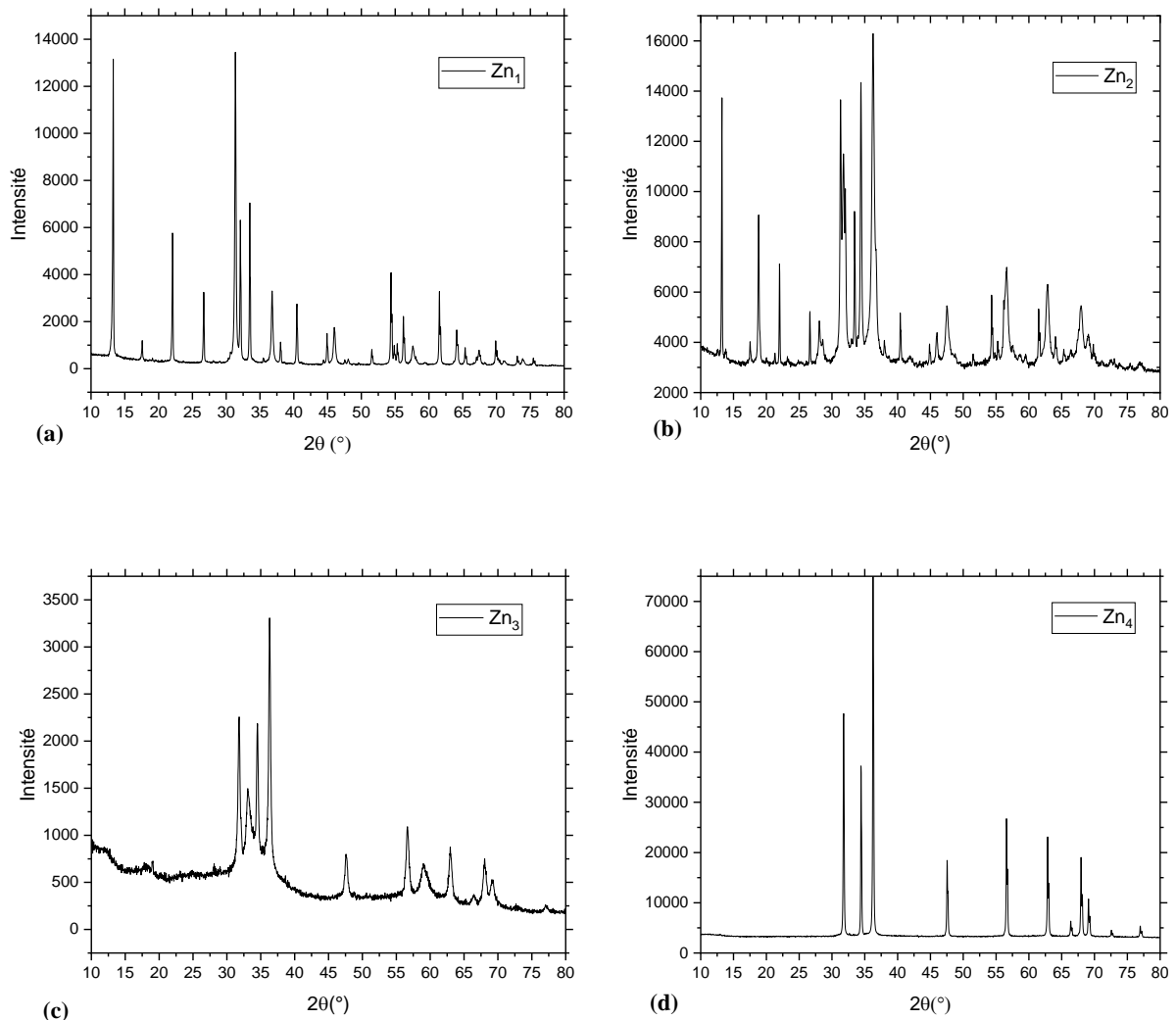
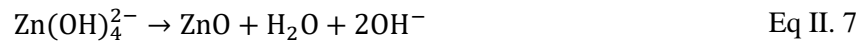


Figure II. 1 Résultat de la caractérisation des échantillons obtenus par DRX, (a)  $Zn_1$ , (b)  $Zn_2$  (c)  $Zn_3$  et (d)  $Zn_4$

$Zn_1$  et  $Zn_2$  ont été synthétisés par réduction de  $ZnSO_4$  par  $Na_2SO_3$  en l'absence et présence de NaOH respectivement. Les deux échantillons ont montré la formation des quatre espèces de zinc, mais avec des proportions et des tailles de cristallite variables. Les résultats indiquent que l'ajout de NaOH a augmenté la proportion de l'oxyde de zinc dans l'échantillon  $Zn_2$  à 32,8%, contre seulement 18,75% dans l'échantillon  $Zn_1$ , Cette observation est comparable aux résultats de plusieurs travaux, ont montré que l'augmentation du pH du mélange réactionnel augmente la pureté et la proportion du ZnO réduite [5, 6]. L'ajout excessif de NaOH aux sels de zinc entraîne la formation d'une solution incolore d'ions

zincate. Lorsqu'une solution contenant des ions zincate est chauffée, l'unité de croissance ( $Zn(OH)_4^{2-}$ ) se transforme progressivement en ZnO et en ions hydroxyle, comme indiqué ci-dessous [7] :



De plus, la proportion  $Na[Zn(OH)]_3(SO_3)_2$  est passée de 30,8 % dans l'échantillon  $Zn_1$  à 41 %, tandis que la proportion de  $[Zn(SO_4)(H_2O)_4]_2$  et de ZnS n'a pas changé de manière significative. De même, la forme et la taille des cristallites produites ont été considérées comme étant fortement influencées par la quantité de NaOH, selon un certain nombre d'études comme celle d'Ikono et al. [48] qui déclarent dans leur étude que lorsque le pH de la solution augmente de 7, 8, 10 et 12, la taille des cristallites passe de 10,94 - 17,44 et 38,27 à 74,04 nm, respectivement. Ce résultat est cohérent avec l'étude de nombreux rapports significatifs [8, 17, 18] qui montrent que la taille des cristallites est directement proportionnelle à la concentration de NaOH. Dans notre étude, la même observation a été faite ou la taille des cristallites de ZnO est passée depuis 55 nm dans  $Zn_1$  à 187 nm dans  $Zn_2$ , de même que pour les autres espèces comme  $Na[Zn(OH)]_3(SO_3)_2$ ,  $[Zn(SO_4)(H_2O)_4]_2$  et ZnS ou les tailles des cristallites sont passées de 53, 62, et 48 nm dans  $Zn_1$  à 222, 85, et 57,1 nm, respectivement dans  $Zn_2$ .

Parmi toutes les espèces de zinc présentes dans le catalyseur,  $Zn_1$  présente approximativement le même pourcentage de microdéformations avec 0,262- 0,217- 0,218 et 0,262 pour ZnO, le sulfate d'hydroxyle de zinc sodium, le sulfate de zinc(II) tétra-hydraté et ZnS respectivement. En revanche, pour  $Zn_2$ , le pourcentage les microdéformations du sulfate d'hydroxyle de zinc sodium et du sulfate de zinc(II) tétra-hydraté ont diminué à (0,072 et 0,06) respectivement, ce qui indique que NaOH a augmenté la cristallinité et la pureté des pics.

L'utilisation du thiosulfate de sodium n'a donné de résultat qu'en milieu basique. Ce résultat était prévu car la plupart des études qui utilisent le thiosulfate de sodium dans la réduction du métal l'utilisent dans des conditions basiques, acides ou en présence de surfactant [8-11]. Les espèces de zinc telles que  $Na[Zn(OH)]_3(SO_3)_2$ ,  $[Zn(SO_4)(H_2O)_4]_2$

obtenues dans Zn<sub>1</sub> et Zn<sub>2</sub> avec sulfite de sodium ne sont pas présentes dans Zn<sub>3</sub> obtenu avec du thiosulfate de sodium, seuls ZnO et ZnS ont été trouvés dans Zn<sub>3</sub>, et la proportion de ZnS a augmenté jusqu'à 23,07 %, alors qu'elle n'était que de 18 % dans Zn<sub>1</sub> et 17 % dans Zn<sub>2</sub>.

Tableaux II. 1 Les propriétés caractéristiques des différents échantillons produits

Formule chimique	Symétrie	Groupe spatial	Paramètres de maille (Å)	Taille des cristallites (nm)	Microdéformation (%)	Proportion (vol. %)
<b>Zn<sub>1</sub></b>						
ZnO	Hexagonal	P6 <sub>3</sub> mc	A=b= 3,2421 c= 5,1918	57	0,262	18,75
Na[Zn(OH)] <sub>3</sub> (SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Trigonale	P-3 c1	A=b= 5,8233 c= 13,3366	53,6	0,217	41,67
[Zn(SO <sub>4</sub> )(H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ] <sub>2</sub>	Monoclinique	P12(1)/c1	a= 5,9158 b= 13,4701 c= 7,8896 β= 90,6°	62,45	0,218	20,83
ZnS	Hexagonal	R <sub>3</sub> m	A=b= 3,7076 c= 12,5788	48,88	0,260	18,75
<b>Zn<sub>2</sub></b>						
ZnO	Hexagonal	P6 <sub>3</sub> mc	a= 3,2421 c= 5,1918	187,1	0,287	32,8
Na[Zn(OH)] <sub>3</sub> (SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Trigonal	P-3 c1	a= 5,8233 c= 13,3366	222	0,072	30,8
[Zn(SO <sub>4</sub> )(H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ] <sub>2</sub>	Monoclinique	P12(1)/c1	a= 5,9158 b= 13,4701 c= 7,8896 β= 90,6°	85	0,06	18,8
ZnS	Hexagonal	R <sub>3</sub> m	a= 3,7076 c= 12,5788	57,1	0,280	17,6
<b>Zn<sub>3</sub></b>						
ZnO	Hexagonal	P6 <sub>3</sub> mc	a=b= 3,2420 c=5,1880	64,75	0,322	76,93
ZnS	Cubic	F4 <sub>3</sub> m	a=b=c= 5,4040	18,76	0,563	23,07
<b>Zn<sub>4</sub></b>						
ZnO	Hexagonal	P6 <sub>3</sub> mc	a=b= 3,2420 c=5,1880	332,8	0,0143	100

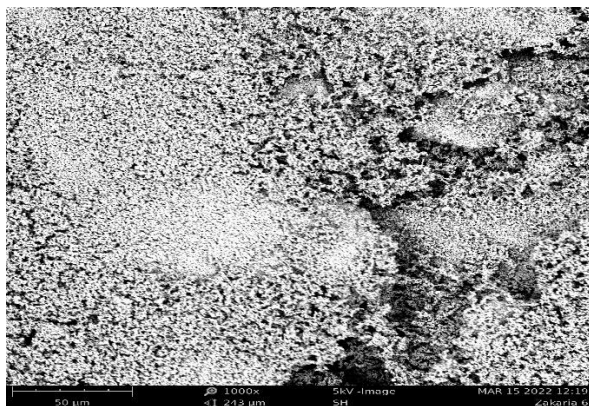
L'augmentation de la proportion de ZnS dans Zn<sub>3</sub> peut s'expliquer par la réaction de S<sup>+2</sup> dans le mélange réactionnel causée par la division de S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en S<sup>2+</sup> et SO<sub>3</sub><sup>-2</sup> [12]. La quantité de ZnO a augmenté de 18% dans Zn<sub>1</sub> et 32% dans Zn<sub>2</sub> à 77,93% dans Zn<sub>3</sub>. Cette augmentation peut s'expliquer par le contact important entre Zn<sup>+2</sup> et OH<sup>-</sup>, qui réagit plus librement que Zn<sup>+2</sup> et S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La nature de l'agent réducteur a également influencé la taille des

cristallites, qui est passée de 54 et 48 nm pour ZnO et ZnS dans Zn<sub>1</sub> et Zn<sub>2</sub> à 34 et 18 nm pour Zn<sub>3</sub>. ZnO et ZnS dans Zn<sub>3</sub> sont différents de ZnO et ZnS dans Zn<sub>1</sub> et Zn<sub>2</sub>, sur la base du résultat des microdéformations obtenues à partir de Zn<sub>3</sub>. L'utilisation de thiosulfate de sodium augmente les pourcentage microdéformations dans ZnO et ZnS à 0,322 et 0,563 respectivement.

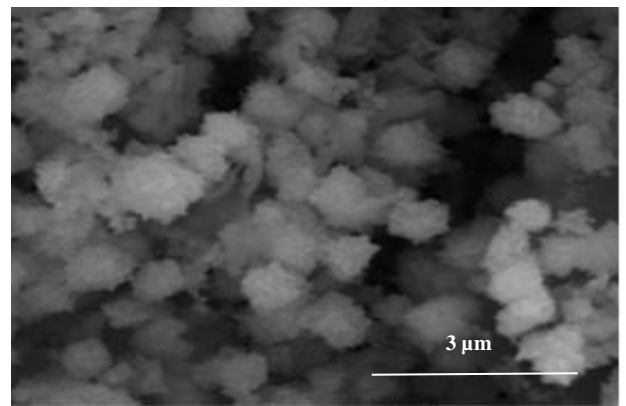
### II.2.1.2 Analyses par microscopie électronique à balayage (MEB)

Les images MEB des échantillons Zn<sub>1</sub> à Zn<sub>4</sub> sont présentées dans la Figure II.2(a)-(d). Selon les résultats de l'analyse MEB, l'échantillon Zn<sub>2</sub> est constitué d'une agglomération de fines particules d'une taille d'environ 80 nm, formant de plus grandes sphères rugueuses avec une forme de fleurs (flower-like) et un diamètre variant entre 1,4 et 1,9  $\mu\text{m}$  (Figure II.2(b)), tandis que l'échantillon Zn<sub>1</sub> présente une poudre plus fine constituée de particules agglomérées (Figure II.2(a)). Plusieurs études de recherche ont signalé que l'augmentation de la concentration de NaOH entraîne une diminution de la taille des particules métalliques [13, 14]. Cela est dû au fait que le NaOH en excès peut dissoudre les minéraux d'oxyde ou d'hydroxyde, ce qui entraîne une réduction de la taille des particules [15]. Cependant, dans notre étude, nous avons observé un résultat contraire où la taille des particules de l'échantillon Zn<sub>2</sub> a augmenté lorsque du NaOH a été ajouté, par rapport à l'échantillon Zn<sub>1</sub>.

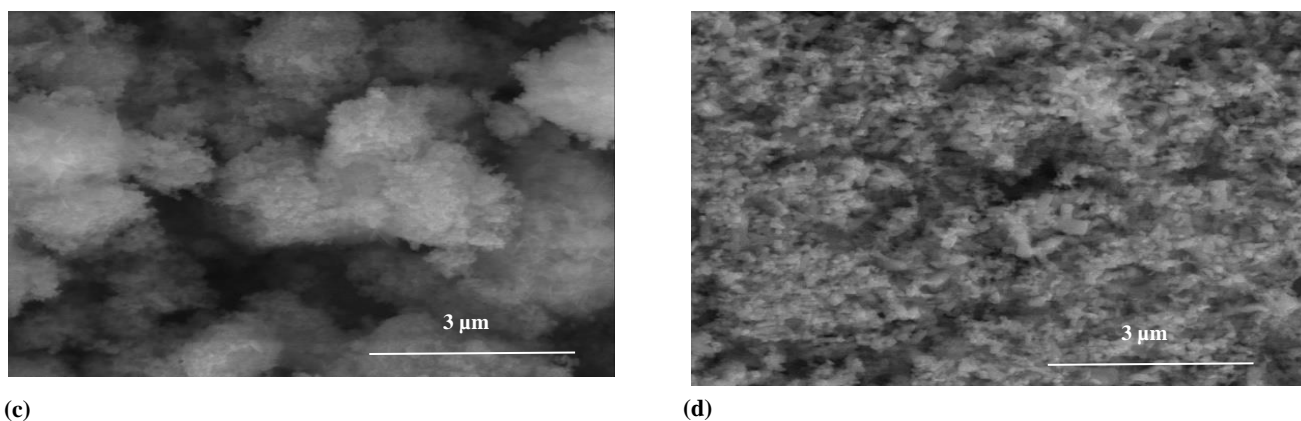
De même, l'image SEM de Zn<sub>3</sub> présentée dans la Figure II.2(c) montre que l'échantillon est principalement composé de fines particules sphériques d'environ de taille entre 90 nm à 140 nm, s'agglomèrent pour former des structures plus grandes avec des diamètres allant de 2 à 2,9  $\mu\text{m}$ . En revanche, les particules commerciales de ZnO se forment sous forme de petites tiges cylindriques mesurant de 0,1 à 1  $\mu\text{m}$  de longueur et 0,1  $\mu\text{m}$  de diamètre, comme la montre dans la Figure II.2(d).



(a)



(b)



(c) (d)  
 Figure II. 2 Résultat de la caractérisation des échantillons obtenus par MEB, (a)  $Zn_1$ , (b)  $Zn_2$  (c)  $Zn_3$  et (d)  $Zn_4$

### II.2.1.3 Analyses Par fluorescence X

Le tableau présenté ci-dessous donne les résultats de l'analyse FRX des échantillons synthétisés. Les résultats indiquent que le zinc était l'élément dominant dans l'échantillon  $Zn_1$ , représentant 42,12% de la composition de l'échantillon. L'oxygène et le soufre étaient les éléments les plus abondants suivants, constituant respectivement 36,64% et 14,03% de la composition de l'échantillon. Le sodium était l'élément le moins abondant, avec une composition de seulement 7,19%.

Suite à l'ajout de NaOH au mélange réactionnel, la proportion en masse de zinc dans l'échantillon  $Zn_2$  a augmenté à 55,17 %, tandis que la proportion en masse de soufre a diminué à 6,5 % par rapport à  $Zn_1$ , comme indiqué dans le tableau II.2. En revanche, la quantité en masse d'oxygène est restée presque constante. Pour l'échantillon  $Zn_3$ , qui a été synthétisé en utilisant du thiosulfate de sodium comme agent réducteur, le zinc est resté le composant principal avec une proportion en masse de 50,13 %, suivi de l'oxygène et du soufre avec des valeurs de 37,13 % et 12,69 %, respectivement.

Tableaux II. 2 Résultats de caractérisation des échantillons obtenus par FRX.

	Elément (en % massique)			
	Zinc (Zn)	Sodium (Na)	Soufre (S)	Oxygéné (O)
$Zn_1$	42,1207	07,194	14,0359	36,6494
$Zn_2$	55,1737	05,589	06,5062	32,7296
$Zn_3$	50,1346	-	12,6983	37,1369

### II.2.1.4 Analyses de surface spécifique :

Les caractéristiques physiques des trois échantillons synthétisés, à savoir  $Zn_1$ ,  $Zn_2$  et  $Zn_3$ , ont été déterminées en utilisant la méthode BET (Brunauer-Emmett-Teller). Cette analyse a permis la détermination de diverses propriétés telles que la surface BET, la taille et le diamètre des pores, ainsi que le volume des pores. L'isotherme obtenue à partir de cette analyse a révélé la taille des pores, qui sont classés en microporeux, mésoporeux ou macroporeux en fonction de leur taille.

La Figure II.3 illustre les isothermes d'adsorption-désorption de gaz  $N_2$  des échantillons synthétisés. Les résultats dit que Jusqu'à ce que la pression relative ( $p/p^\circ$ ) de 0,9, la quantité d'azote adsorbée sur chaque échantillon augmente progressivement. Au-dessus de cette pression, la quantité d'azote adsorbée augmente très rapidement, atteignant les valeurs maximales de 10,46 - 33,68 et 66,77  $cm^3/g$  pour  $Zn_1$ ,  $Zn_2$ , et  $Zn_3$ , respectivement. Ces isothermes sont clairement de type II, avec une boucle d'hystérésis de type H3, conformément à la classification des isothermes de sorption de l'UICPA ou de Brunauer [16]. L'analyse BET a révélé que les échantillons synthétisés,  $Zn_1$ ,  $Zn_2$  et  $Zn_3$ , présentent une structure mésoporeuse, indiquant que les pores ont une taille intermédiaire entre les micropores et les macropores. La forme des isothermes d'adsorption et de désorption suggère qu'il n'y a pas de formation identifiable de monocouche et que les interactions adsorbat-adsorbant sont relativement faibles, ou que les molécules sont regroupées à la surface d'un solide non poreux ou macroporeux. La présence de la boucle de type H3 est observée, ce qui indique la présence de pores en forme de fente ou de macropores partiellement remplis de condensat. Les caractéristiques physiques des échantillons synthétisés, y compris la taille des particules, les caractéristiques des pores et la surface BET, sont présentées dans le tableau II.4.

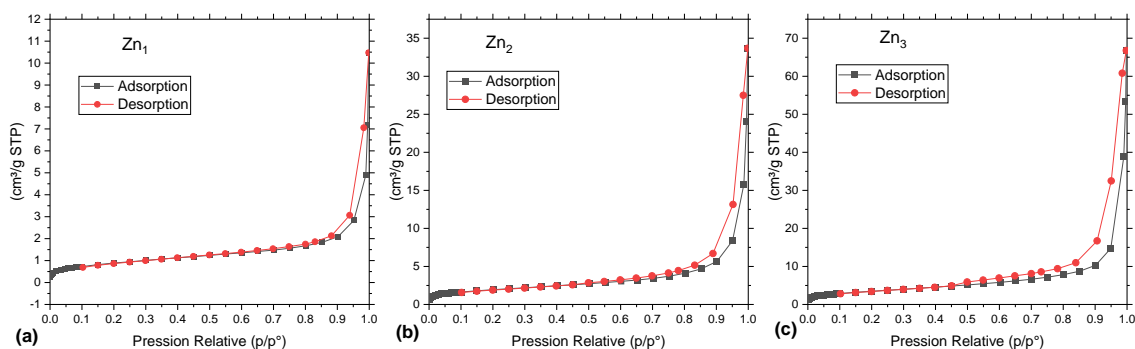


Figure II. 3 Résultat de caractérisation des échantillons obtenus par BET, (a)  $Zn_1$ , (b)  $Zn_2$  et (c)  $Zn_3$

Les surfaces BET des échantillons synthétisés, Zn<sub>1</sub>, Zn<sub>2</sub>, Zn<sub>3</sub> et Zn<sub>4</sub>, ont été calculées pour être respectivement de 3,2392 - 6,9732 - 12,7086 et 25 m<sup>2</sup>/g. L'ajout de NaOH au mélange de réaction de synthèse a entraîné une augmentation de deux fois la surface BET de Zn<sub>2</sub> par rapport à Zn<sub>1</sub>, passant de 3,2392 à 6,9732 m<sup>2</sup>/g. Le volume de pores a également augmenté d'environ trois fois, passant de 0,4331 à 1,2884 cm<sup>3</sup>/g, et le diamètre des pores a augmenté de 17,30 nm à 25,7306 nm. En revanche, l'utilisation de thiosulfate de sodium comme agent réducteur a donné une surface BET considérablement plus élevée de 12,7086 m<sup>2</sup>/g pour Zn<sub>3</sub>, ainsi qu'un volume de pores de 2,3012 cm<sup>3</sup>/g et un diamètre de pores de 20,3543 nm.

	Taille de grain nm	Diamètre des pores nm	Volume des pores cm <sup>3</sup> /g	Surface total des pores m <sup>2</sup> /g	Surface de Langmuir m <sup>2</sup> /g	Surface BET m <sup>2</sup> /g
Zn <sub>1</sub>	1852,3206	17,3085	0,4331	3,234	12,3057	3,2392
Zn <sub>2</sub>	860,44	25,7306	1,2884	4,783	31,8075	6,9732
Zn <sub>3</sub>	472,1217	20,3543	2,3012	8,183	62,3791	12,7086
Zn <sub>4</sub>	-	-	-	-	-	25

Tableaux II. 3 Résultat de caractérisation des échantillons obtenus par BET

## II.2.2 Oxydation du Basic Red 29 par persulfate on milieu homogène :

Le système RS-POA (les procédés d'oxydation avancée basé sur les radicaux sulfate), qui implique l'utilisation de persulfates activés (PS) pour oxyder les polluants organiques, a suscité une attention considérable parmi les autres POAs. Cela est dû à l'efficacité élevée des radicaux sulfates produits dans des conditions de fonctionnement modérées [17]. Avant d'examiner l'activité des produits synthétisés dans la réaction d'oxydation de BR29 par le persulfate en milieu hétérogène, la réaction a été d'abord étudiée en milieu homogène, c'est-à-dire un mélange de PS et de BR29. Les conditions de fonctionnement ont été variées et optimisées avant l'ajout des 4 solides synthétisés (Zn<sub>1</sub>, Zn<sub>2</sub>, Zn<sub>3</sub> et l'échantillon commercial Zn<sub>4</sub>).

### II.2.2.1 Effet de concentration initial de persulfate :

L'efficacité du système RS-POA dans le traitement des polluants organiques, y compris les colorants, est significativement influencée par la concentration initiale de l'oxydant, le persulfate (PS). Afin d'explorer cette relation, une série d'expériences a été réalisée en utilisant différentes doses initiales de PS, allant de 0,2 à 10 mM. L'efficacité d'oxydation d'un colorant représentatif, le BR29, a été évaluée dans des conditions de réaction

spécifiques, comprenant une température de 40 °C, une agitation magnétique à 100 tr/min et une concentration de colorant de 0,2 mM. Les expériences ont été menées au pH naturel de la solution (5,6) sans aucun ajustement. Comme la montre dans la figure II.4 (a), la dégradation du BR29 s'est avérée s'améliorer avec l'augmentation de la concentration de PS. Plus précisément, la dégradation est passée de 3,81% avec 0,2 mM de PS après 120 minutes de réaction à 24,83% - 44,27% - 67,82% et 75,51% pour 2, 4, 8 et 10 mM, respectivement. Ces résultats sont cohérents avec des études antérieures [18-20], qui ont également constaté que l'augmentation de la concentration de PS peut améliorer significativement le taux de dégradation des composés organiques.

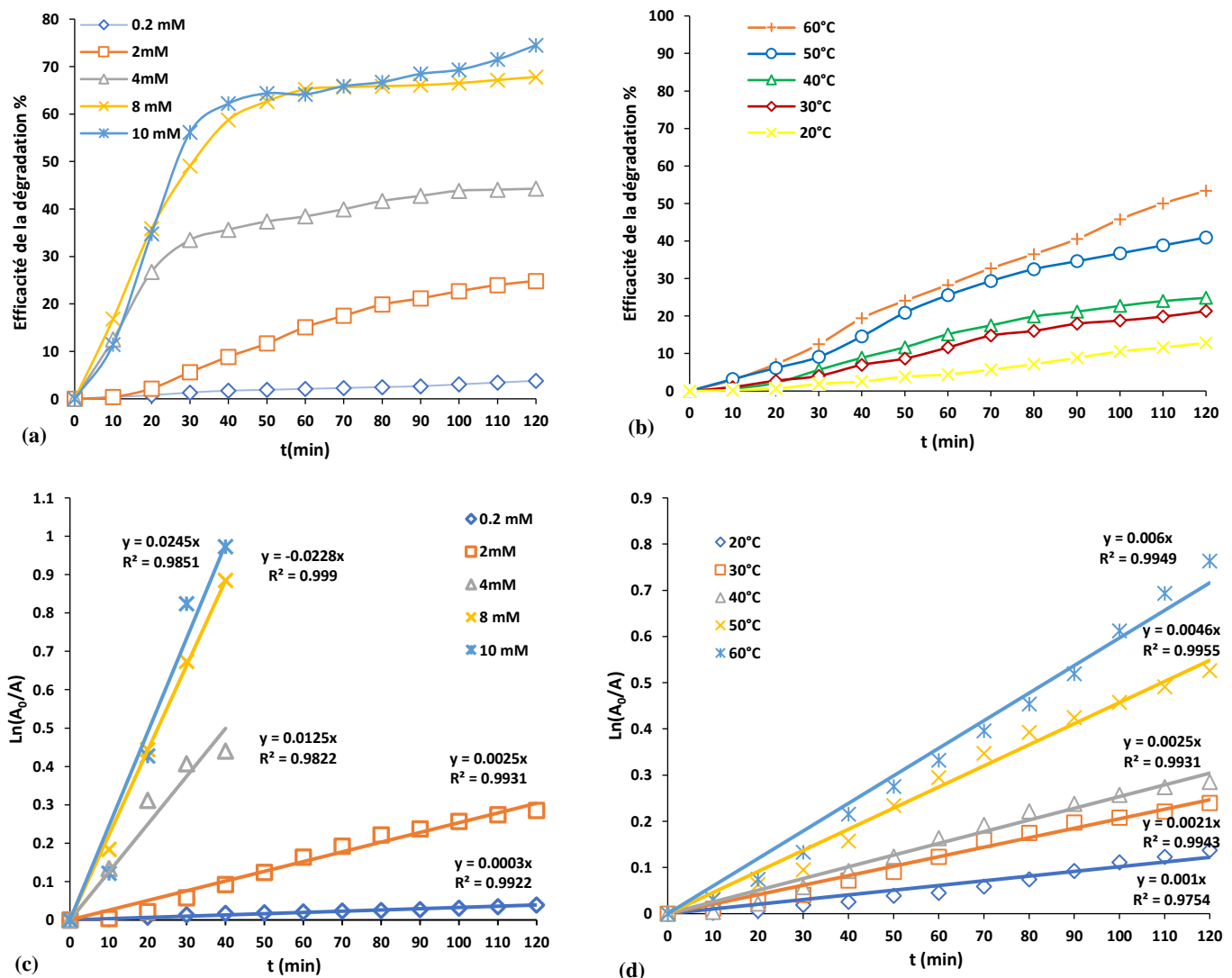


Figure II. 4 Effet de la concentration initiale du PS (a), de la température (b), variation des constantes de vitesse en fonction de concentration initiale du PS (c) et variation de constantes de vitesse en fonction de températures de réaction (d)

Les concentrations plus élevées de persulfate conduisent à la production de plus d'espèces oxydantes, y compris  $\text{SO}_4^{\bullet-}$ , qui est responsable de la dégradation de BR29. La quantité insuffisante de  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  à une concentration de PS de 0,2 mM a entraîné une dégradation faible et incomplète de BR29. Comme plus de radicaux actifs peuvent être produits à des concentrations de persulfate plus élevées, l'efficacité de la dégradation a augmenté de 2 à 8 mM de concentration de PS. Cependant, aucune modification de l'efficacité de la dégradation n'a été observée à des concentrations de PS de 8 mM et 10 mM (Figure II. 4 (a)). Cela est dû au fait que le taux de décomposition du colorant azoïque peut être légèrement réduit lorsque la concentration initiale de persulfate dépasse un certain point, en raison de la recombinaison du radical sulfate dans la production d'anions persulfate. Yang et al. [18] ont précédemment démontré ce phénomène dans leur étude de la décomposition du colorant azoïque Acid Orange 7.

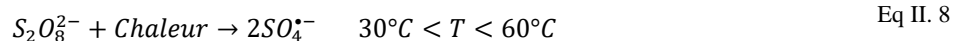
$k_1$  est la constante de vitesse de pseudo-premier ordre qui reflète la dégradation globale du BR29. La variation de  $k_1$  en fonction des changements de la concentration de persulfate est illustrée dans la Figure II. 4 (c). Les résultats montrant que, la constante de vitesse s'est améliorée de près de 76 fois (de 0,0003 à 0,0228 min<sup>-1</sup>) lorsque la concentration de PS a augmenté de 40 fois, de 0,2 mM à 8 mM. Cette étude vise à minimiser la concentration de PS et à optimiser les conditions de fonctionnement afin de maintenir un haut degré d'efficacité d'oxydation pour cela, la concentration de PS de 2 mM a été utilisée pour le reste des expériences.

#### **Effet de la température de réaction :**

La température de la réaction est un autre élément crucial qui affecte l'efficacité de la réaction de l'oxydation des colorants organiques dans les systèmes RS-POA. À des concentrations constantes de 0,2 mM de BR29 et de 2 mM de persulfate, et sans ajustement du pH avec agitation magnétique à 100 tr/min, l'effet de la température sur la dégradation du BR29 a été examiné à des températures de 20, 30, 40, 50, et 60°C.

La Figure II.4 (b) illustre comment l'élimination de colorant a été significativement améliorée lorsque la température a été augmentée de 20 à 60°C. Les résultats montrent que la température accélère l'oxydation du BR29, enregistrant 12,87 - 21,30 - 24,83 - 40,92 et 53,37% avec les températures de 20, 30, 40, 50, et 60°C, respectivement, après 120 min de réaction d'oxydation. Ce résultat confirme les aux observations des chercheurs concernant

l'effet de la température sur l'oxydation de polluants organiques par le persulfate [21-23]. Une augmentation de la température fournit suffisamment d'énergie pour rompre la liaison O-O dans le PS, ce qui conduit à la production de radicaux actifs  $SO_4^{\bullet-}$  (avec un potentiel standard de l'électrode de 2,6 V et une forte sélectivité) et  $HO^{\bullet}$  (avec un potentiel standard de l'électrode de 2,8 V et une faible sélectivité). Par conséquent, l'Eq II.8 et l'Eq II.9 démontrent que la température augmente la production de radicaux sulfate et hydroxyle, respectivement, ce qui accélère la dégradation des molécules de colorant [23].



Bien que la température puisse accélérer la vitesse de réaction, son impact sur la réaction d'oxydation de BR29 n'a pas été aussi significatif que la concentration en PS. La constante de vitesse n'a augmenté que de 5,4 fois lorsque la température est passée de 20°C à 60°C, comme la montre dans la Figure II.4 (c). L'analyse montre que la dégradation de BR29 suit un processus de pseudo-premier ordre. Les constantes de vitesse à 20°C, 30°C, 40°C, 50°C et 60°C étaient respectivement de 0,001 min<sup>-1</sup>, 0,0021 min<sup>-1</sup>, 0,0025 min<sup>-1</sup>, 0,0046 min<sup>-1</sup> et 0,006 min<sup>-1</sup>. Ces résultats sont cohérents avec les conclusions d'études antérieures, telles que celle d'Ikechukwu et al. [23], qui ont observé que l'oxydation de l'orange G par le persulfate suivait un processus de pseudo-premier ordre en fonction de la température.

### **Effet de pH :**

Le pH est l'un des facteurs critiques affectant l'oxydation par le  $SO_4^{\bullet-}$  des contaminants organiques. Pour étudier l'impact du pH sur l'efficacité de dégradation de BR29, une série d'expériences ont été menées dans des conditions de 40 °C, 100 tr/min, et des concentrations de réactifs de 2 mM PS et 0,2 mM BR29, avec différents niveaux de pH allant de 2 à 11. Les résultats de cette étude sont présentés dans la Figure II.5 (a).

Les résultats indiquent que la dégradation de BR29 est fortement améliorée en augmentant le pH de la solution. L'efficacité de dégradation de BR29 est relativement faible dans des conditions acides avec un pH de 2, atteignant seulement 10,47 % après 120 minutes de réaction. Cependant, lorsque le pH de la solution est augmenté jusqu'au pH naturel (sans ajustement) de 5,6, l'efficacité de dégradation a augmenté jusqu'à 24,83 % dans le même temps de réaction. À pH 7 et 9, des efficacités de dégradation de 35,32 % et 41,15 % ont été enregistrées respectivement. La plus haute efficacité de dégradation a été observée à pH 11,

atteignant 80,47 % après 70 minutes de réaction. Ces résultats sont cohérents avec des études antérieures qui ont signalé l'effet du pH sur l'oxydation de composés organiques en utilisant du persulfate [26-28].

En fait, l'augmentation de l'efficacité de dégradation du BR29 lors de l'augmentation du pH de la solution est causée par l'activation alcaline. Le nombre de radicaux hydroxyles produits par l'interaction du radical sulfate avec  $\text{OH}^-/\text{H}_2\text{O}$  augmente avec l'augmentation du pH de la solution Eq II.10 et 11 [6, 7], ce qui augmente l'efficacité de la dégradation.

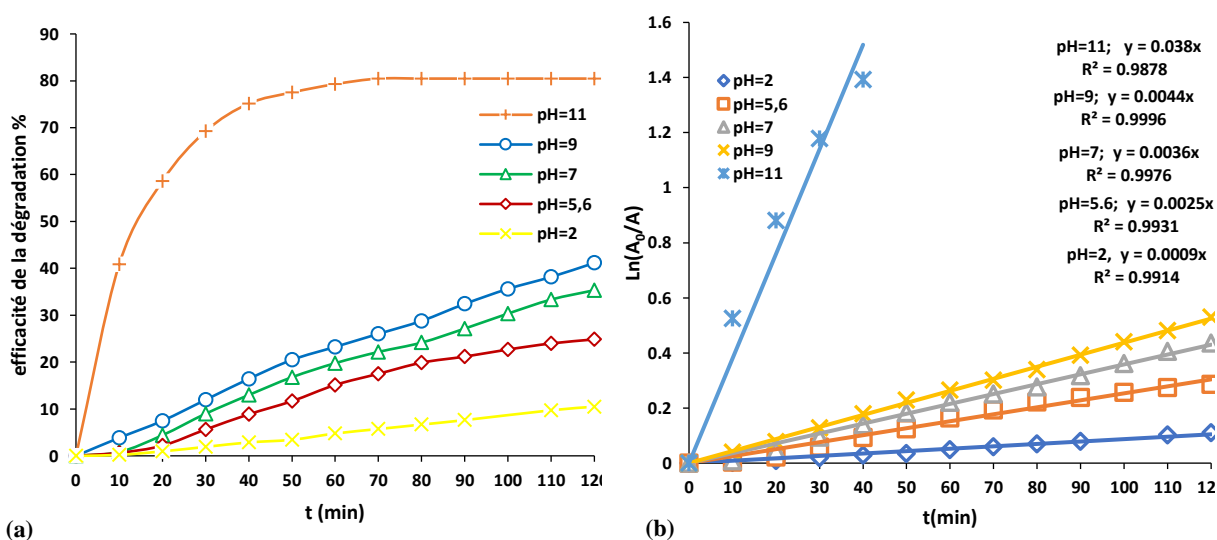
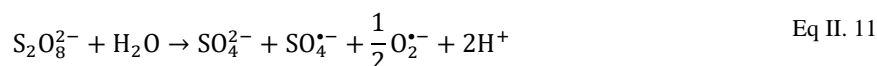
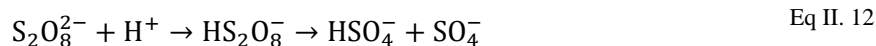


Figure II. 5 Effet du pH initial (a) et variation des constantes de vitesse en fonction du pH initial (d).

Des études de littératures ont montré que le type d'agent oxydant responsable de la dégradation des polluants organiques dans les systèmes d'oxydation de persulfate (PS) dépend du pH de la solution. Dans les solutions basiques, les radicaux hydroxyles ( $\text{HO}^{\bullet}$ ) sont les principaux agents oxydants, tandis que dans les solutions neutres et acides, les radicaux sulfate ( $\text{SO}_4^{\bullet-}$ ) sont les principaux agents oxydants. Dans des environnements acides, la molécule de PS est connue pour se dissocier en bisulfate ( $\text{HSO}_4^-$ ) et en oxyde de tétra-sulfate, comme le montrent les réactions (Eqs. II.12-13). Dans des environnements fortement acides, les radicaux sulfate ( $\text{SO}_4^{\bullet-}$ ) peuvent se dissocier en molécules d'oxygène ( $\text{O}_2$ ). La décomposition catalytique-acide du persulfate a été trouvée pour entraver la dégradation de BR29 à un pH de 2 par rapport aux autres conditions de pH [6, 7].



La figure II.5 (b) présente l'influence du pH sur la constante de vitesse de la dégradation de BR29, qui suit un pseudo-premier ordre. Les résultats révèlent qu'une augmentation du pH entraîne une augmentation de la constante de vitesse de la dégradation de BR29. La constante de vitesse augmente presque 39 fois lorsque le pH augmente de 2 à 11 (de  $0,001 \text{ min}^{-1}$  à  $0,0389 \text{ min}^{-1}$ ). Notamment, une augmentation significative d'environ 8 fois est observée lorsque le pH augmente de 9 à 11 (de  $0,0044 \text{ min}^{-1}$  à  $0,0389 \text{ min}^{-1}$ ) par rapport à une augmentation de 1,44 fois lorsque le pH augmente de 5,6 (sans ajustement du pH) à 7 ou une augmentation de 2,77 fois lorsque le pH augmente de 2 à 5,6 (sans ajustement du pH). Ces résultats démontrent que le pH influence fortement la vitesse de dégradation de BR29, un pH plus élevé conduisant à une vitesse de dégradation plus efficace.

### II.2.3 Oxydation du Basic Red 29 par persulfate en milieux hétérogènes :

Les résultats présentés ci-dessus mettent en évidence l'efficacité du persulfate dans l'oxydation du BR29 dans un milieu homogène. Cependant, pour améliorer l'efficacité de ce processus d'oxydation, l'activation du persulfate avec un catalyseur à base de métal s'avère bénéfique. À cet égard, nous avons étudié l'activité catalytique de quatre échantillons différents : Zn<sub>1</sub> (synthétisé à l'aide de Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>), Zn<sub>2</sub> (synthétisé à l'aide de Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> dans un milieu basique), Zn<sub>3</sub> (synthétisé à l'aide de Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) et Zn<sub>4</sub> (ZnO commercial). Ces échantillons ont été évalués dans différentes conditions opératoires, notamment la masse du catalyseur, la température de réaction et le pH de la solution. En étudiant l'impact de ces paramètres, nous cherchons à comprendre les voies d'activation se produisant à la surface des catalyseurs et à optimiser les conditions opératoires pour une dégradation efficace du BR29. De telles investigations sont cruciales pour améliorer les performances globales du système et maximiser l'élimination des polluants organiques.

#### II.2.3.2 Effet des paramètres opératoires sur la réaction de dégradation du BR29 par le système PS/Zn

##### a- Effet de la masse de catalyseur :

Afin d'étudier l'effet de la masse de catalyseur sur la réaction d'oxydation de BR29 par RS-POA différentes quantités : 2, 5, 10 et 20 mg de zinc synthétisé (Zn<sub>1</sub>, Zn<sub>2</sub> et Zn<sub>3</sub>) et du ZnO commercial (Zn<sub>4</sub>) ont été testées dans les conditions suivantes : 40 °C, 100 tr/min

d'agitation magnétique, et des concentrations de réactifs de 2 mM de persulfate et 0,2 mM de colorant BR29, les résultats sont illustrés dans la Figure II.6.

Les résultats de ces expériences démontrent clairement une amélioration significative de la dégradation de BR29 avec l'augmentation de la masse de catalyseur. En effet, la réaction d'oxydation avec les trois solides synthétisés a suivi un mécanisme en deux étapes, la première étape présentant une cinétique extrêmement rapide pour les 50 premières minutes et la seconde atteignant presque la stabilisation. Notamment, au cours des 50 premières minutes de la réaction, le taux de réaction de dégradation de BR29 était exceptionnellement rapide, avec des valeurs oscillantes entre 60,54 % et 81,64 % lorsque la dose de masse de Zn<sub>1</sub> augmentait de 2 à 20 mg, respectivement. Le taux de réaction s'est presque stabilisé à 83,12 % après 120 minutes, même lorsque la dose de masse de Zn<sub>1</sub> a été augmentée de 5 mg à 20 mg. Des résultats similaires ont été obtenus pour Zn<sub>2</sub>. Cependant, l'effet de la masse de catalyseur n'a pas été notable à partir de 5 mg, en particulier avec Zn<sub>1</sub> et Zn<sub>2</sub> (Figure II.6 (a) et (b)). L'augmentation de la dose de catalyseur a conduit à davantage de sites catalytiques accessibles pour l'activation du persulfate (PS) via le transfert électronique du métal de transition et la formation de  $SO_4^{\bullet-}$ , conduisant à une minéralisation plus efficace du substrat organique. Par conséquent, l'oxydation rapide observée au cours des 50 premières minutes de l'expérience peut être attribuée à la génération accrue de radicaux réactifs. Cependant, l'amélioration légère de l'efficacité de la décoloration à mesure que la dose de catalyseur augmente au-dessus de 5 mg peut être expliquée par la combinaison de radicaux réactifs telle que représentée par l'équation II. 14 [24]. Ces résultats sont cohérents avec les conclusions rapportées par Fuzhen et al. [19].



Les catalyseurs Zn<sub>1</sub> et Zn<sub>2</sub> contiennent plusieurs espèces de zinc à sa surface qui peuvent avoir contribué de manière efficace à l'activation du persulfate (PS), ce qui nécessitant seulement une petite quantité pour obtenir des rendements élevés. Cependant, le catalyseur Zn<sub>3</sub>, qui est une combinaison de ZnO et de ZnS, a démontré une augmentation du rendement d'oxydation de BR29 sur l'ensemble de la durée d'expérience, avec l'augmentation de sa masse (Figure II.6 (c)). En revanche, Zn<sub>4</sub>, formé uniquement de ZnO, a montré une forte amélioration dans les réactions de dégradation avec une augmentation de sa masse de 2 mg à 20 mg. Ces résultats suggèrent que plus il y a d'espèces présentes à la surface du

catalyseur, plus la réaction est rapide et moins elle dépend de la masse du catalyseur. Par conséquent, un catalyseur composé uniquement de ZnO ou de ZnO+ZnS est moins actif qu'un catalyseur qui inclut des espèces supplémentaires de sulfure de zinc en combinaison avec ZnO+ZnS.

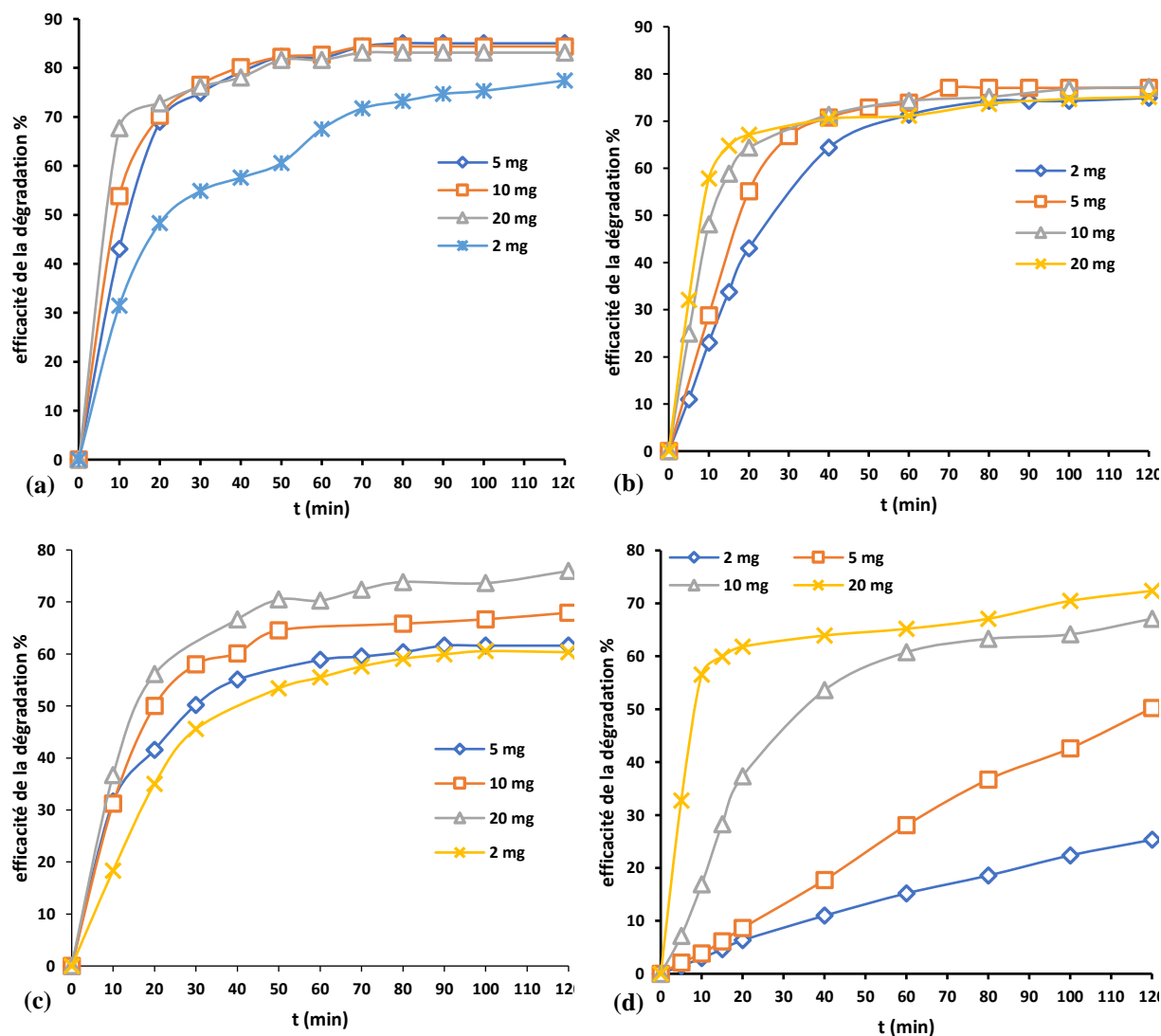


Figure II. 6 Effet de dosage massique de différents catalyseurs en efficacité de dégradation de BR29 : Zn<sub>1</sub>(a), Zn<sub>2</sub>(b) Zn<sub>3</sub>(c) et Zn<sub>4</sub>(d)

L'influence de la quantité de masse sur la cinétique du système hétérogène a été étudiée, Toutes les réactions ont suivi une cinétique de premier ordre apparente, comme indiqué dans le Tableau II 6. Les résultats ont indiqué qu'augmenter la masse du composite de zinc Zn<sub>1</sub> de dix fois (de 2 mg à 20 mg) n'a entraîné qu'une augmentation de 5,48 fois de la constante de vitesse de réaction, passant de 0,0188 min<sup>-1</sup> à 0,1031 min<sup>-1</sup>. Une observation similaire a été faite pour Zn<sub>2</sub>, où la constante de vitesse de réaction n'a augmenté que de 2,48 fois, passant de 0,0263 min<sup>-1</sup> à 0,0749 min<sup>-1</sup>. En revanche, la constante de vitesse de réaction

a augmenté d'environ 35 fois (de  $0,0024 \text{ min}^{-1}$  à  $0,0833 \text{ min}^{-1}$ ) lors de l'utilisation de ZnO commercial dans les mêmes conditions. Une comparaison entre Zn<sub>1</sub> et Zn<sub>2</sub> a révélé que la constante de vitesse de réaction de dégradation avec une masse de catalyseur de 5 mg était presque la même pour les deux catalyseurs. Cependant, la constante de vitesse a été trouvée deux fois plus rapide pour Zn<sub>2</sub> que pour Zn<sub>3</sub>. De plus, pour une même charge de masse de 5 mg, la constante de vitesse de réaction de dégradation pour le catalyseur composite Zn<sub>1</sub> était d'environ dix fois plus rapide que celle du catalyseur commercial ZnO.

Tableaux II. 4 Valeurs des constantes de vitesses en fonction de dosage massique des différents catalyseurs

Masse	Constante de vitesse $k_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )							
	Zn <sub>1</sub>		Zn <sub>2</sub>		Zn <sub>3</sub>		Zn <sub>4</sub>	
	$k_1.t$	R <sup>2</sup>	$k_1.t$	R <sup>2</sup>	$k_1.t$	R <sup>2</sup>	$k_1.t$	R <sup>2</sup>
2 mg	0,0188.t	0,9704	0,0263.t	0,9986	0,0206.t	0,9992	0,0025.t	0,9964
5 mg	0,0444.t	0,9768	0,0375.t	0,9978	0,0225.t	0,9729	0,0056.t	0,9975
10 mg	0,0467.t	0,9653	0,0559.t	0,9918	0,0241.t	0,9656	0,0174.t	0,9801
20 mg	0,1031.t	0,9991	0,0749.t	0,9901	0,0274.t	0,9631	0,0686.t	0,9777

#### b- Effet de la température de réaction :

La température à laquelle se déroule le processus SR-POA joue un rôle crucial dans la décomposition des colorants à l'aide de persulfate activé. La chaleur n'active pas seulement le persulfate mais favorise également le transfert de matière de la phase liquide à phase solide, qui joue un rôle important dans le transfert des oxydants, des intermédiaires et des molécules de colorant vers la surface du catalyseur, entraînant ainsi une augmentation de la vitesse de réaction [19, 25]. Dans cette étude, l'effet de différentes températures (20, 30, 40, 50, 60 et 70°C) a été évalué sur l'oxydation du colorant BR29 par le persulfate, en utilisant des échantillons de catalyseur à base de zinc de 5 mg sous une vitesse de mélange magnétique constante de 100 tr/min. La concentration de persulfate de 2 mM et de colorant BR29 de 0,2 mM est restée constante sans aucun ajustement de pH. Les résultats illustrés dans les figures II.7 (a) à (d) montrent une amélioration de la dégradation de BR29 dans toutes les conditions testées. En comparant les résultats obtenus à basse température (20°C) en milieu homogène et hétérogène, une différence significative est observée. Le PS seul a dégradé 12,68 % de BR29 après 120 min, tandis que cette valeur a augmenté à 38,39 %, 58,56 % et 37,34 % après l'ajout de Zn<sub>1</sub>, Zn<sub>2</sub> et Zn<sub>3</sub>, respectivement. Cependant, l'ajout de Zn<sub>4</sub> (ZnO commercial) n'a que légèrement augmenté l'efficacité d'oxydation de BR29 à 19,41 % après le même temps de

réaction. Avec une augmentation de la température, il y a eu une accélération de la dégradation de BR29, enregistrant 97,46 %, 96,62 % et 88,18 % à 70°C avec Zn<sub>1</sub>, Zn<sub>2</sub> et Zn<sub>3</sub>, respectivement, après 120 min, tandis que Zn<sub>4</sub> a enregistré 71,51 % à 70°C après le même temps de réaction. De plus, les résultats ont montré une différence considérable due à la variation de la composition du catalyseur.

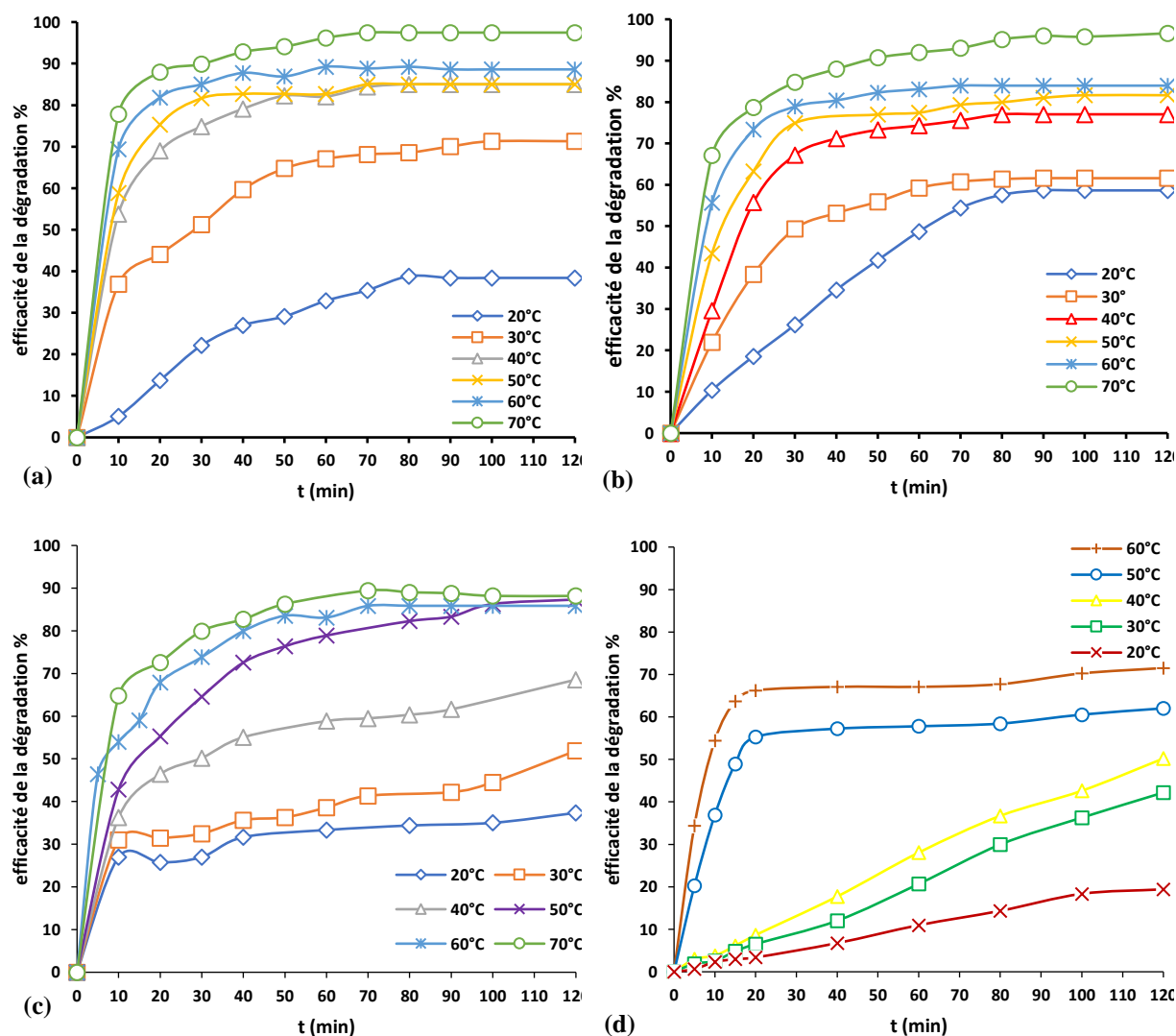


Figure II. 7 Effet de température de réaction en efficacité de dégradation de BR29 : Zn<sub>1</sub>(a), Zn<sub>2</sub>(b) Zn<sub>3</sub>(c) et Zn<sub>4</sub>(d)

L'étude cinétique a montré une augmentation significative de la constante de vitesse de la réaction pour les quatre catalyseurs avec l'augmentation de la température de 20°C à 70°C. En fait, tous les réaction suivent pseudo premier ordre comme l'illustre le tableau II.7, on voit que la constante de vitesse de réaction l'élimination du BR29 a été augmenté de 6 fois dans les systèmes homogènes avec le persulfate seul lorsque la température de la réaction passe de 20 à 60°C, de 0.001 à 0.006 min<sup>-1</sup>, tandis que l'utilisation de 5 mg de Zn<sub>1</sub> à la

température la plus basse de 20°C augmente le taux d'activation de 5.6 fois dans les systèmes hétérogènes, la même observation étant faite avec Zn<sub>2</sub> et Zn<sub>3</sub>, tandis que le taux d'activation augmente d'environ 11 fois dans les deux échantillons et de seulement 2 fois avec Zn<sub>4</sub>. Les résultats montrent que l'utilisation de systèmes hétérogènes comme les composites BR29/PS/Zn à basse température a un impact plus important sur le taux de dégradation que la simple augmentation de la température dans les systèmes homogènes.

Tableaux II. 5 Valeurs des constantes de vitesses en fonction de différentes températures de fonctionnement

Température	La constante de vitesse $k_1$ (min <sup>-1</sup> )							
	Zn <sub>1</sub>		Zn <sub>2</sub>		Zn <sub>3</sub>		Zn <sub>4</sub>	
	$k_1.t$	R <sup>2</sup>	$k_1.t$	R <sup>2</sup>	$k_1.t$	R <sup>2</sup>	$k_1.t$	R <sup>2</sup>
20°C	0,0054.t	0,958	0,0109.t	0,9993	0,0118.t	0,9716	0,0019.t	0,9955
30°C	0,023.t	0,973	0,0189.t	0,9783	0,0127.t	0,9596	0,0044.t	0,9943
40°C	0,0451.t	0,9632	0,0376.t	0,9977	0,0225.t	0,9729	0,0056.t	0,9975
50°C	0,0627.t	0,978	0,048.t	0,9959	0,0264.t	0,9606	0,0413	0,9957
60°C	0,0735.t	0,9556	0,0692.t	0,9923	0,041.t	0,9676	0,0625.t	0,9765
70°C	0,1149.t	0,9762	0,0841.t	0,9747	0,0726.t	0,9545		

### c- Effet de pH:

Le pH de la solution affecte la performance des systèmes d'oxydation des colorants organiques avec le PS en milieu hétérogène de plusieurs façons. Pour étudier l'impact du pH initial, des expériences ont été menées en variant le pH de la solution de colorant à différentes valeurs testées étaient 2 - 4 - 5,6 (sans ajustement), 7 - 9 et 11. L'étude a été réalisée en utilisant 5 mg d'échantillons synthétisés (Zn<sub>1</sub>, Zn<sub>2</sub> et Zn<sub>3</sub>) ainsi que l'échantillon commercial Zn<sub>4</sub>, sous agitation magnétique de 100 tr/min, une concentration de persulfate de 2 mM et une concentration de colorant BR29 de 0,2 mM.

D'après les résultats de la figure II.8, l'augmentation du pH a amélioré la réaction d'oxydation du colorant BR29 de manière significative par rapport au système homogène. En effet, après 120 minutes à pH non ajusté 5,6, la réaction d'oxydation a enregistré 85,02 - 77,03 - 68,56 et 50,21% avec Zn<sub>1</sub>, Zn<sub>2</sub>, Zn<sub>3</sub>, et le ZnO commercial Zn<sub>4</sub> respectivement, contre à 24,83% obtenus dans les mêmes conditions en milieu homogène. Le ZnO commercial (Zn<sub>4</sub>) a fourni la meilleure activation du PS en milieu acide à pH acide (2), où l'efficacité de l'oxydation a atteint 66,66%. Zn<sub>1</sub> a également démontré une bonne activation du PS pour l'amélioration de l'oxydation du BR29 à ce pH (milieu acide pH = 2) avec une efficacité de 53,37%, par contre avec Zn<sub>2</sub> et Zn<sub>3</sub> il était de 32,5 et 18,46% respectivement. À pH 11, les rendements obtenus avec Zn<sub>1</sub>, Zn<sub>2</sub> et Zn<sub>3</sub> ont atteint 100 % après 30 et 40 min,

respectivement, alors qu'un maximum de 80,47 % a été enregistré dans le système homogène après 70 min.

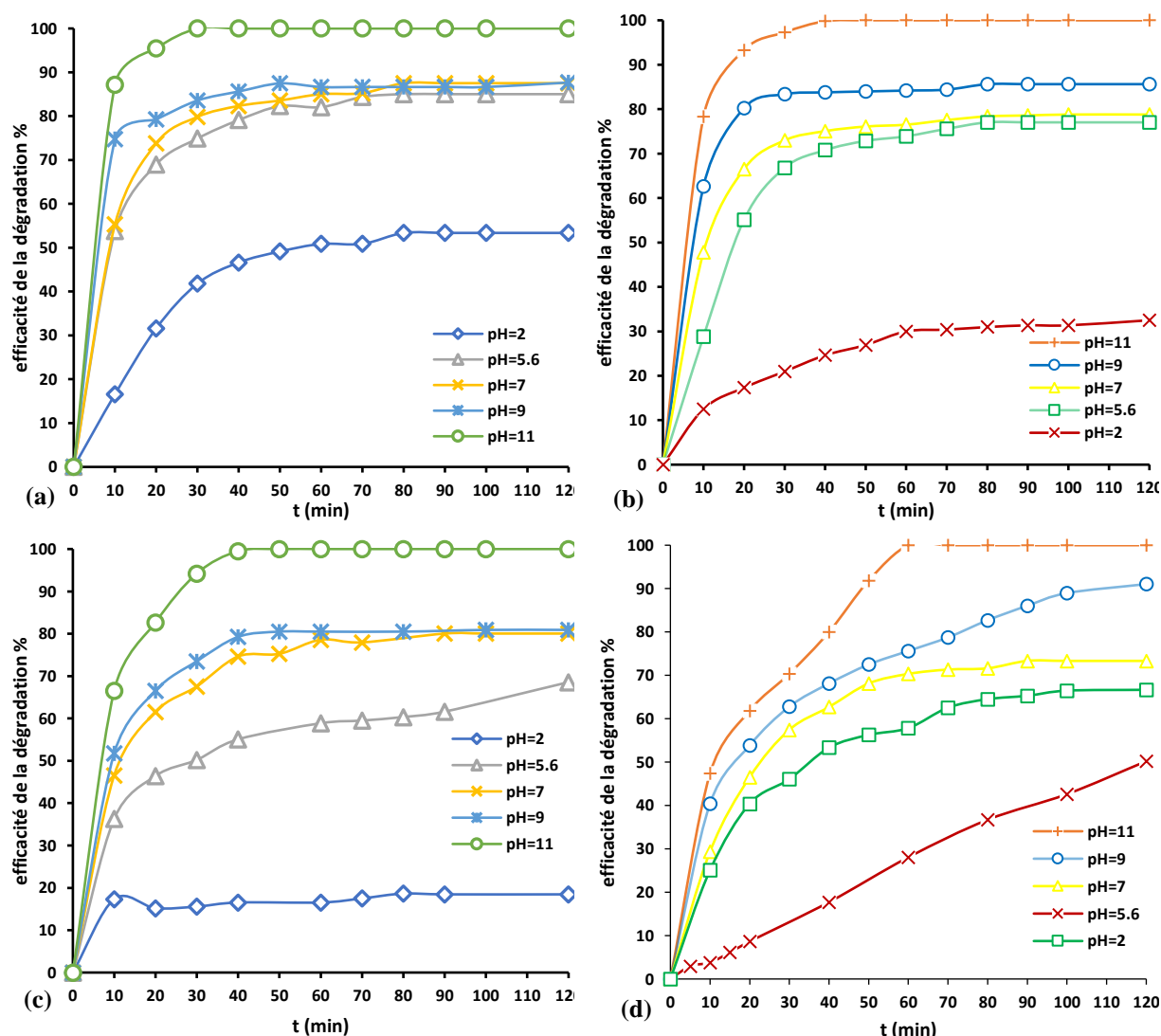


Figure II. 8 Effet de pH initial de solution sur l'efficacité de décoloration du BR29 en utilisant, Zn<sub>1</sub> (a), Zn<sub>2</sub> (b), Zn<sub>3</sub> (c) et Zn<sub>4</sub> (d).

D'après les équations II.15 et II.16, l'ion hydrogène (H<sup>+</sup>) élimine les radicaux sulfate et hydroxyle à faible pH (pH<5) [58]. Cette hypothèse peut expliquer pourquoi le milieu acide a une moins bonne efficacité d'activation du PS pour éliminer le BR29. Il convient d'observer que le ZnO commercial a enregistré une meilleure efficacité à pH=2 comparé au pH=5,6. Cela est probablement dû au fait qu'une partie du ZnO a été lessivée dans le milieu acide et a formé du Zn<sup>2+</sup>, qui a ensuite activé le PS.





Les processus RS-POA est considérablement accéléré par les conditions alcalines, ce qui entraîne également la conversion du  $SO_4^{\bullet-}$  en  $\bullet OH$  [66]. L'impact du pH sur les systèmes hétérogènes est souvent expliqué par la relation entre le pH de la solution et le  $pH_{pzc}$  des catalyseurs. Par exemple,  $Zn_2$  a un  $pH_{pzc}$  de 8,03, ce qui signifie que lorsque le pH de la solution est inférieur au  $pH_{pzc}$ ,  $Zn_2$  a une charge de surface positive, et lorsque le pH de la solution est supérieur au  $pH_{pzc}$ , il a une charge de surface négative. Par conséquent, à un pH acide, il y a une répulsion entre le solide et le colorant cationique BR29, ce qui réduit le taux de dégradation du colorant. Cela s'explique par le fait que les réactions hétérogènes se produisent à la surface du catalyseur. À mesure que le pH de la solution augmente, la surface du solide devient lentement chargée négativement, ce qui favorise l'interaction entre les cations du colorant, PS, et la surface du catalyseur. Cette explication de la relation entre le pH de la solution et le  $pH_{pzc}$  est applicable à tous les autres catalyseurs ( $Zn_1$ ,  $Zn_3$  et  $Zn_4$ ). De plus, le PS est très actif dans un environnement basique, ce qui accélère la dégradation de BR29 en fournissant plus de radicaux sulfate  $SO_4^{\bullet-}$  dans le mélange réactionnel.

#### **d- L'effet des cations lié à persulfate :**

L'efficacité du système RS-POA dans les processus catalytiques peut être influencée par les cations présents dans le système de persulfate, tels que  $K^+$ ,  $Na^+$  et  $NH_4^+$ . Chacune de ces cations a des propriétés physiques et chimiques uniques qui peuvent affecter son activation et sa réactivité. Pour étudier l'impact du type de sel de persulfate, le processus d'oxydation du colorant BR29 a été répété en présence de persulfate d'ammonium dans les mêmes conditions opératoires que l'expérience précédente. Les réactions ont été effectuées avec une concentration de colorant de 0,2 mM, une concentration de persulfate de 2 mM et en utilisant 5 mg de catalyseur à 40°C et 100 tpm.

Dans les milieux homogènes, le persulfate de potassium a donné de meilleurs résultats d'oxydation de BR29, enregistrant 26,58 après 120 min par rapport à 12,23 avec le persulfate d'ammonium (comme indiqué dans la figure II.9 (a)). Cette différence suggère que les processus d'activation des deux oxydants sont différents. Ces résultats sont cohérents avec ceux rapportés par la recherche de Peternel et al. [26] qui indique que le type de sel de persulfate est un paramètre de processus importants dans les réactions l'oxydation des colorants organiques. En milieu hétérogène (figure II.9 (b)), L'amélioration de l'efficacité de

l'oxydation du BR29 a été observée en particulier avec Zn<sub>1</sub> qui a donné une efficacité de 89,66. Les trois autres catalyseurs Zn<sub>2</sub>, Zn<sub>3</sub> et Zn<sub>4</sub> ont donné des rendements comparables variant entre 64,34% et 65,18%.

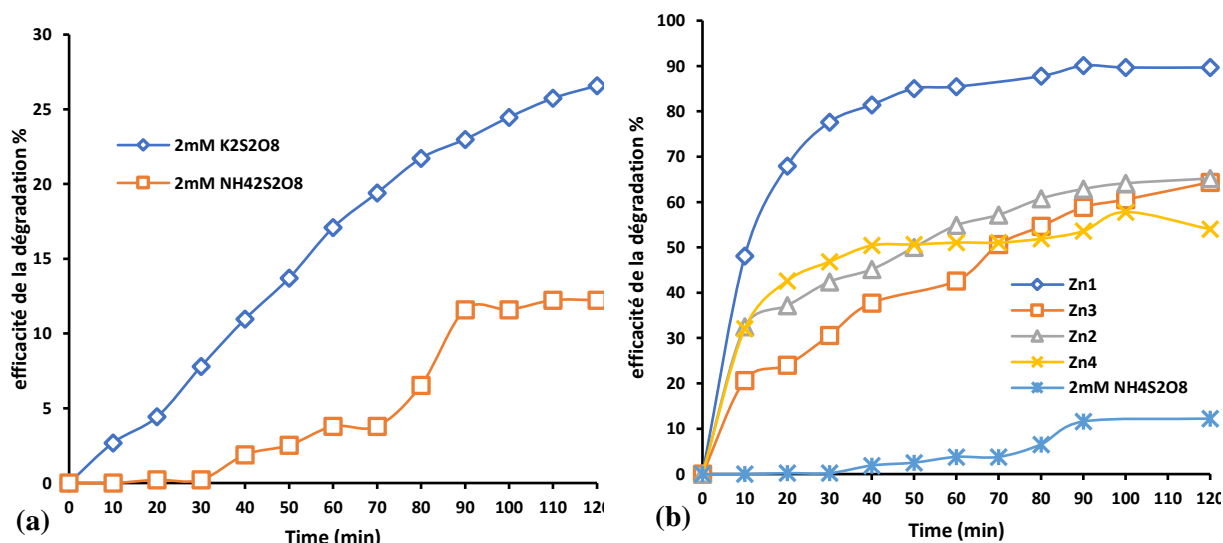


Figure II. 9 L'effet des cations lié à persulfate (a) et Effet de l'ajout de l'échantillon de zinc sur l'efficacité de de dégradation de BR29 par persulfate d'ammonium (b)

Dans la présente étude, nous avons examiné l'impact des conditions opératoires sur l'efficacité l'oxydation du colorant BR29 par l'ammonium et du persulfate de potassium, et avons comparé les résultats des deux sels. Premièrement, l'effet de la température sur l'efficacité d'oxydation a été évalué en faisant varier la température de 20 à 70 degrés Celsius, tout en maintenant la concentration du colorant à 0,2 mM, la concentration de persulfate à 2 mM, la concentration du catalyseur à 5 mg et le pH non ajusté à 5,6. Les résultats de la Figure II 10 ont montré que l'augmentation de la température de réaction a conduit à une plus grande efficacité d'oxydation pour tous les échantillons.

En comparant l'efficacité des deux sels de persulfate, le persulfate de potassium a constamment démontré une plus grande efficacité que le persulfate d'ammonium. Par exemple, les résultats avec Zn<sub>2</sub> ont révélé qu'à des températures de réaction basses de 20 et 30°C, l'efficacité de l'élimination de BR29 avec le persulfate de potassium était significativement plus élevée, atteignant respectivement 58,65% et 61,60% après 120 minutes de réaction, par rapport au persulfate d'ammonium qui n'a atteint que 38,18% et 42,52% d'efficacité au même temps de réaction. Avec tous les catalyseurs, sauf ZnO commercial (Zn<sub>4</sub>) à 20 et 30°C, l'efficacité d'oxydation obtenue avec le persulfate de potassium était constamment meilleure que celle obtenue avec le persulfate d'ammonium. La différence était

particulièrement remarquable avec Zn<sub>3</sub>, où les résultats obtenus avec le persulfate d'ammonium et le persulfate de potassium différaient en moyenne de plus de 20. Il est intéressant de noter que la littérature ne fournit aucune explication sur l'effet de ces cations sur ce type de réaction.

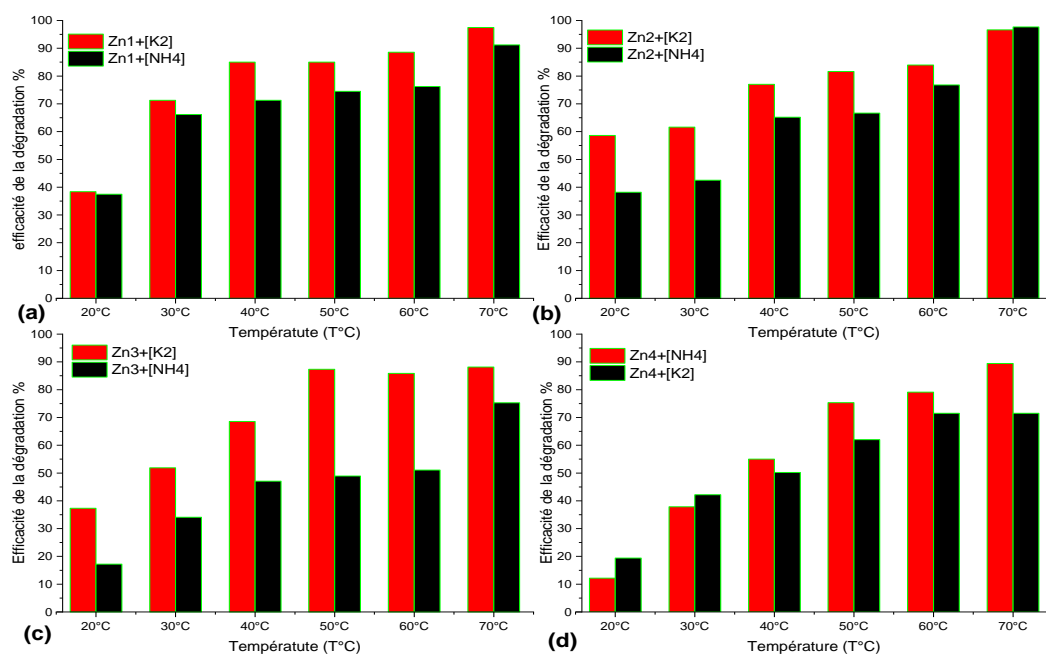


Figure II. 10 Effet de température de réaction en avec l'échantillon Zn1 (a), Zn2(b), Zn2(c) et Zn4(d) sur l'oxydation du BR29 par persulfate d'ammonium

Alors que l'autre paramètre opérationnel est resté constant à 40°C de température du mélange réactionnel, une concentration de colorant BR29 de 0,2 mM, du persulfate d'ammonium de 2 mM, une agitation magnétique de 100 tr/min et aucun ajustement du pH (5,6), le second paramètre opérationnel étudié est l'effet de la dose de catalyseur sur l'activation du persulfate. Cet effet a été clarifié en faisant varier la dose d'échantillons de 2 à 30 mg. La Figure II.11 montre que l'augmentation de la masse de catalyseur améliore l'efficacité de l'élimination du colorant BR29 avec tous les échantillons, en produisant plus de radicaux sulfates à partir de l'anion persulfate. Cependant, à des masses de catalyseur plus élevées, l'efficacité de l'élimination du colorant est réduite en raison de la combinaison de radicaux réactifs, comme expliqué précédemment dans l'Équation 14 [19]. En comparant les résultats obtenus avec le persulfate de potassium et le persulfate d'ammonium, il était évident

que le persulfate de potassium était plus efficace. Par exemple, avec  $Zn_1$ , la dose de catalyseur à laquelle la combinaison de radicaux réactifs a commencé à se produire était de 5 mg avec le persulfate de potassium, mais de 10 mg avec le persulfate d'ammonium. De même, avec  $Zn_2$ , l'efficacité maximale d'élimination du colorant a été atteinte à une dose de catalyseur de 5 mg en utilisant le persulfate de potassium, alors qu'elle a été atteinte à 10 mg en utilisant le persulfate d'ammonium. Cette analyse suggère que l'activation du persulfate est plus pratique avec le persulfate de potassium, une petite quantité de catalyseur était suffisante pour atteindre une élimination maximale du colorant en utilisant du persulfate de potassium.

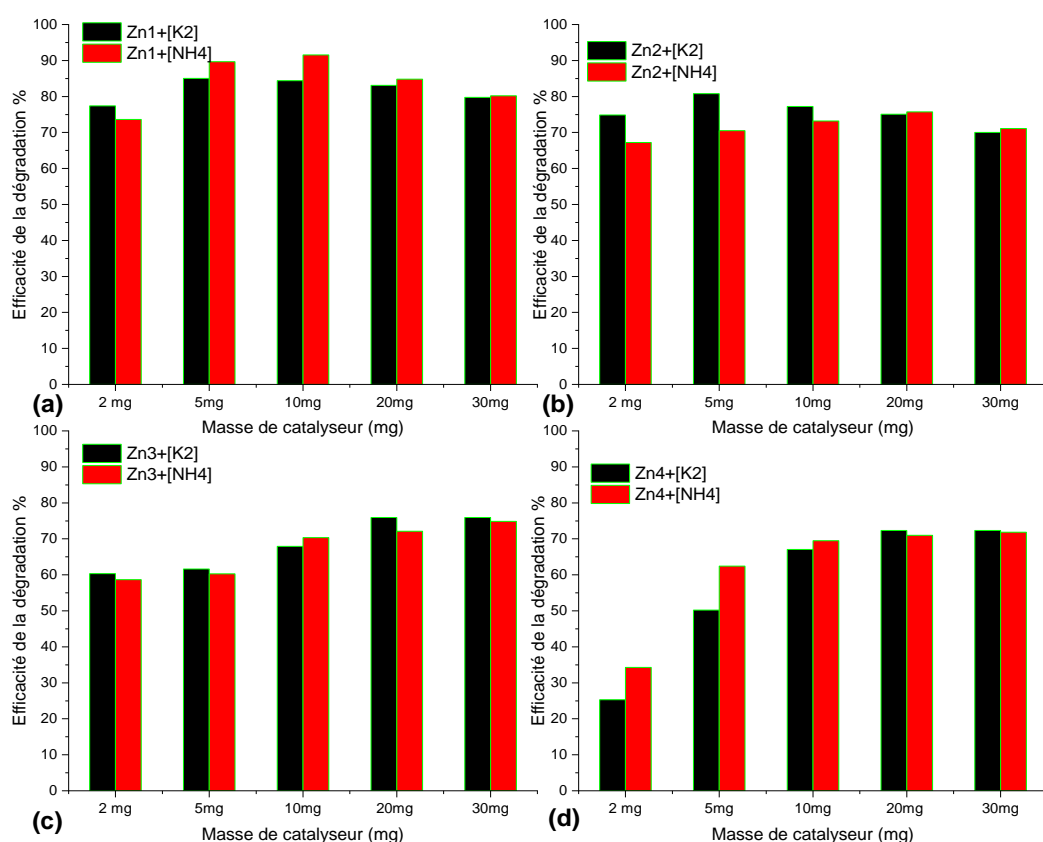


Figure II. 11 Effet de la masse du catalyseur  $Zn_1$  (a),  $Zn_2$ (b),  $Zn_3$  (c) et  $Zn_4$  (d) sur l'oxydation du BR29 par persulfate d'ammonium et potassium

L'effet du pH initial de la solution a été le dernier paramètre opérationnel examiné. Pour ce faire, En utilisant 5 mg d'échantillons de zinc sous agitation magnétique à 100 tr/min et en utilisant 2 mM de persulfate d'ammonium et 0,2 mM de colorant BR29 à différents niveaux de pH (2, 4, 5, 6, 7, 9 et 11), les résultats présentés dans la Figure II.12 ont été

obtenus. Les résultats ont suggéré que le persulfate de potassium était plus efficace que le persulfate d'ammonium. De plus, les résultats ont montré qu'une augmentation de la dégradation du BR29 a été observée avec l'augmentation des niveaux de pH lorsque le persulfate de potassium a été utilisé avec les quatre catalyseurs. En revanche, lorsqu'on a utilisé du persulfate d'ammonium, les rendements de dégradation ont augmenté de pH 2 à pH 9, après quoi une forte baisse a été observée à pH 11.

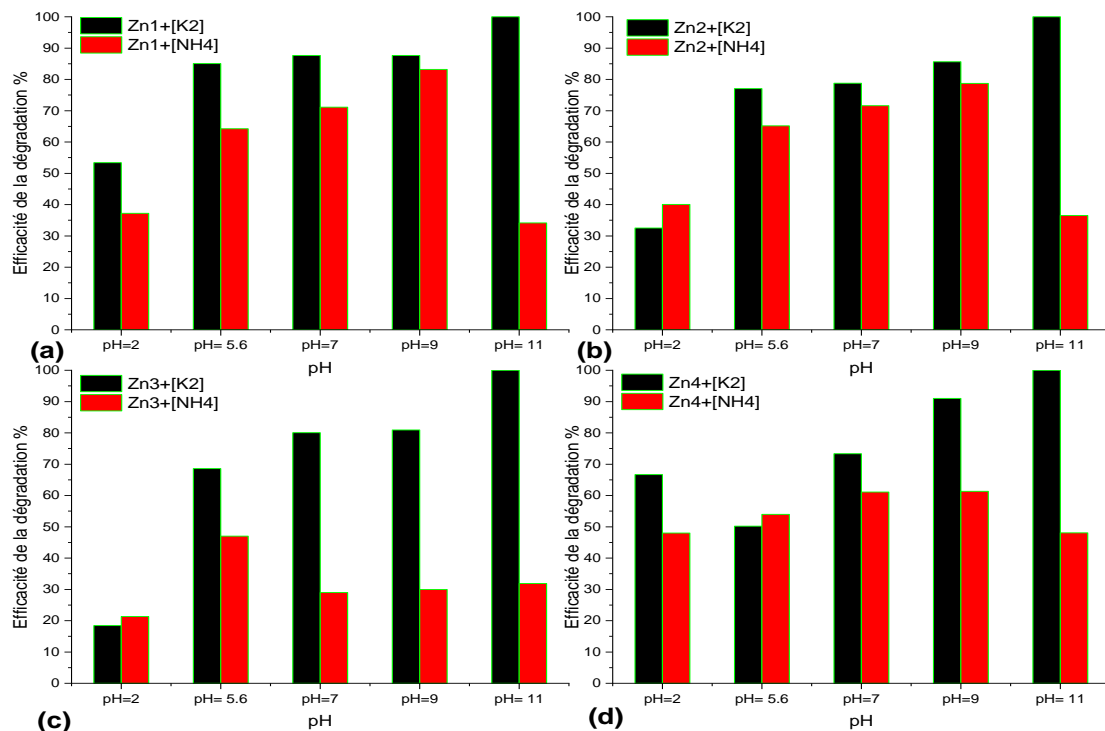


Figure II. 12 Effet de pH initial de réaction en avec l'échantillon Zn<sub>1</sub> (a), Zn<sub>2</sub> (b), Zn<sub>3</sub> (c) et Zn<sub>4</sub> (d) sur l'oxydation du BR29 par persulfate d'ammonium et potassium

En ce qui concerne les catalyseurs, Zn<sub>1</sub> et Zn<sub>2</sub> ont produit des rendements supérieurs à ceux de Zn<sub>3</sub> et Zn<sub>4</sub>. Notamment, Zn<sub>3</sub> n'a montré aucun effet sur les rendements de dégradation lorsque le pH est passé de 7 à 11, présentant une stagnation autour de 28. Les rendements élevés de Zn<sub>1</sub> et Zn<sub>2</sub> peuvent potentiellement être attribués à la présence de différentes espèces de zinc, tandis que Zn<sub>3</sub> et Zn<sub>4</sub> ne contiennent que ZnS+ZnO et ZnO, respectivement. Ces résultats soulignent l'efficacité du zinc multi-composants synthétisé, qui

contient trois types d'espèces de zinc soufré capables de fonctionner sur une large plage de pH et avec différents types de sel de persulfate. Ces résultats sont en accord avec des études antérieures, indiquant que le système contenant du soufre peut activer le PS sur une large plage de pH de départ [27, 28].

En général, les SR-POA peuvent être une méthode efficace et polyvalente pour dégrader les colorants dans le traitement des eaux usées. Le choix du type de persulfate et les conditions de réaction doivent être optimisés pour chaque application spécifique afin d'obtenir la meilleure efficacité d'oxydation. De nombreuses études ont montré que le persulfate de potassium ( $K_2S_2O_8$ ) est la forme la plus couramment utilisée pour l'oxydation chimique in situ (ISCO) et les procédés d'oxydation avancés (POA) en raison de sa grande solubilité, de sa stabilité et de sa faible toxicité. Nous avons pu démontrer tout au long des résultats de cette étude que notre catalyseur multi-composite, qui a été établi en laboratoire, peut fonctionner efficacement dans des circonstances relativement indépendantes du type de persulfate utilisé.

### **II.2.3.1 Analyse comparative entre les catalyseurs dans l'activation du PS dans des conditions optimales**

Les échantillons de zinc synthétisés ont été introduits dans le système PS/BR29 pour accélérer la vitesse de la réaction de décoloration par le persulfate dans les conditions opératoires de réaction d'oxydation optimal déjà trouvé depuis les investigations précédentes. Les réactions ont été effectuées à 40 degrés Celsius, à 100 tr/min d'agitation magnétique, une concentration de colorant de 0,2 mM, une concentration de persulfate de 2 mM et 5mg de catalyseur. Mais premièrement l'adsorption du BR29 par les échantillons a été vérifiée avant que les catalyseurs ne soient ajoutés au système PS/BR29. 10 mg de chaque échantillon ont été mis en contact avec 100 mL de solution de colorant à 0,2 mM de concentration pendant 120 min à 40 °C et 100 tr/min d'agitation magnétique. Pendant toute la durée de la réaction, aucune diminution de l'absorbance n'a été observée.

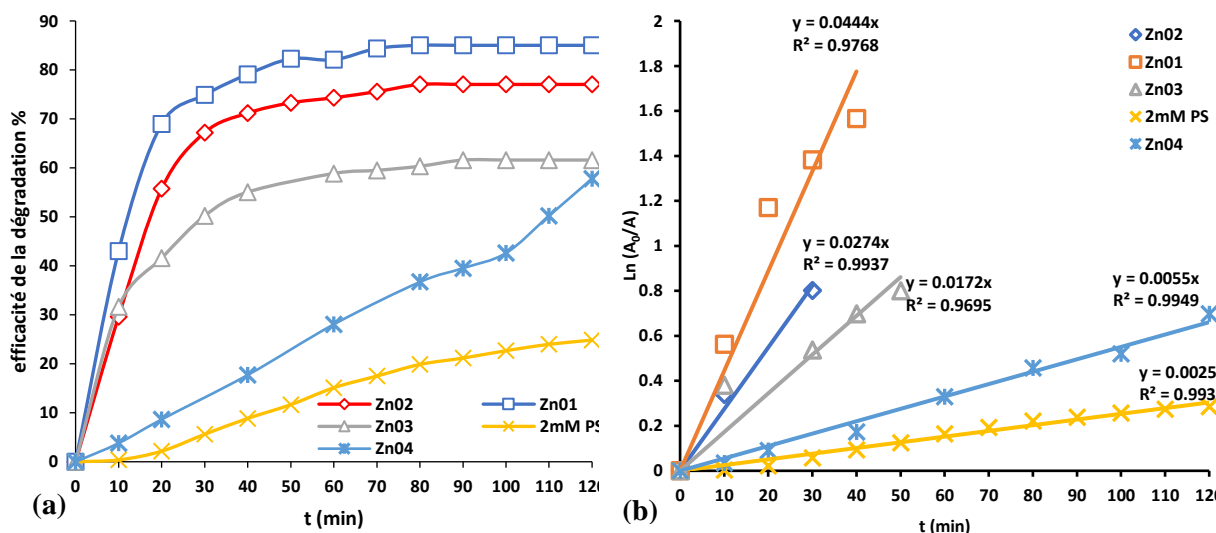


Figure II. 13 Effet de l'ajout de l'échantillons de zinc sur l'efficacité de de dégradation de BR29 (a) et Effet de l'ajout de l'échantillons de zinc sur la variation de constantes de vitesses de réactions (b).

L'ajout de catalyseurs synthétiques dans le système PS/BR29/Zn améliore significativement la dégradation par rapport aux systèmes homogènes utilisant uniquement le persulfate. Parmi les catalyseurs à base de zinc testés, Zn<sub>1</sub>, qui comprend trois types d'espèces de sulfure de zinc et d'oxyde de zinc, a montré la plus haute efficacité d'oxydation. Environ 82% d'oxydation ont été atteints en 50 minutes, comparé à seulement 11% avec le persulfate seul. La réaction d'oxydation s'est ensuite stabilisée, atteignant 85% après 120 minutes. De manière similaire, Zn<sub>2</sub>, qui contient également trois types d'espèces de sulfure de zinc et d'oxyde de zinc mais avec des proportions différentes, a montré une efficacité d'oxydation améliorée similaire à celle trouvée avec Zn<sub>1</sub>. Il a atteint 73% en environ 50 minutes et s'est stabilisé à un niveau légèrement supérieur après 120 minutes. En revanche, Zn<sub>3</sub>, qui ne contient qu'un seul type d'espèce de sulfure de zinc avec de l'oxyde de zinc, a montré une efficacité plus faible dans la réaction d'oxydation de BR29. Il a atteint une efficacité de 58% après 60 minutes et s'est stabilisé à 61% après 120 minutes. Le catalyseur commercial Zn<sub>4</sub>, qui ne contient aucune espèce de sulfure de zinc, a démontré la plus faible efficacité dans l'oxydation de BR29 avec le système PS/BR29/Zn. Après 120 minutes de réaction, il a atteint un taux de dégradation de 57,80%. Dans l'ensemble, l'ajout de catalyseurs synthétiques, en particulier ceux contenant des espèces de sulfure de zinc, a amélioré l'efficacité d'oxydation de BR29 dans le système PS/BR29/Zn par rapport au persulfate seul.

Ces résultats ont été confirmés par les spectres BR29 pris pendant sa décoloration, comme montre la Figure II.14. La Figure II.14(a) montrée les spectres de décoloration du

BR29 par le persulfate seul et la Figure II.14(b) montre les spectres de décoloration du colorant en présence  $Zn_1$  avec le persulfate. Il est clair que dès que  $Zn_1$  a été ajouté à la solution de système BR29/PS, tous les pics caractéristiques du BR29 (452 et 511 nm) ont diminué plus rapidement dans les premiers 50 minutes et ont presque disparu après 120 minutes par rapport aux spectres du PS seul. La liaison azoïque sur le chromophore des colorants, qui absorbe essentiellement dans le spectre visible entre 440 et 560 nm et apparaît rouge en solution [29], peut être efficacement rompue par le système PS/BR29/Zn. Les spectres d'absorption UV-vis du BR29 résiduel de la réaction d'oxydation révèlent une diminution de l'absorbance à 511 nm, ce mécanisme de destruction de la liaison azoïque a entraîné une diminution des pics caractéristiques du BR29 cette longueur d'onde jusqu'à leur quasi-disparition. Une constatation similaire a été trouvée avec  $Zn_2$  comme montre la figure II.14(c).  $Zn_3$  et  $Zn_4$  étaient les catalyseurs qui apparaissent des spectres de décoloration moins dégradé par rapport aux autres échantillons, comme le montrent les figures II.14(d) et II.14(e), respectivement.

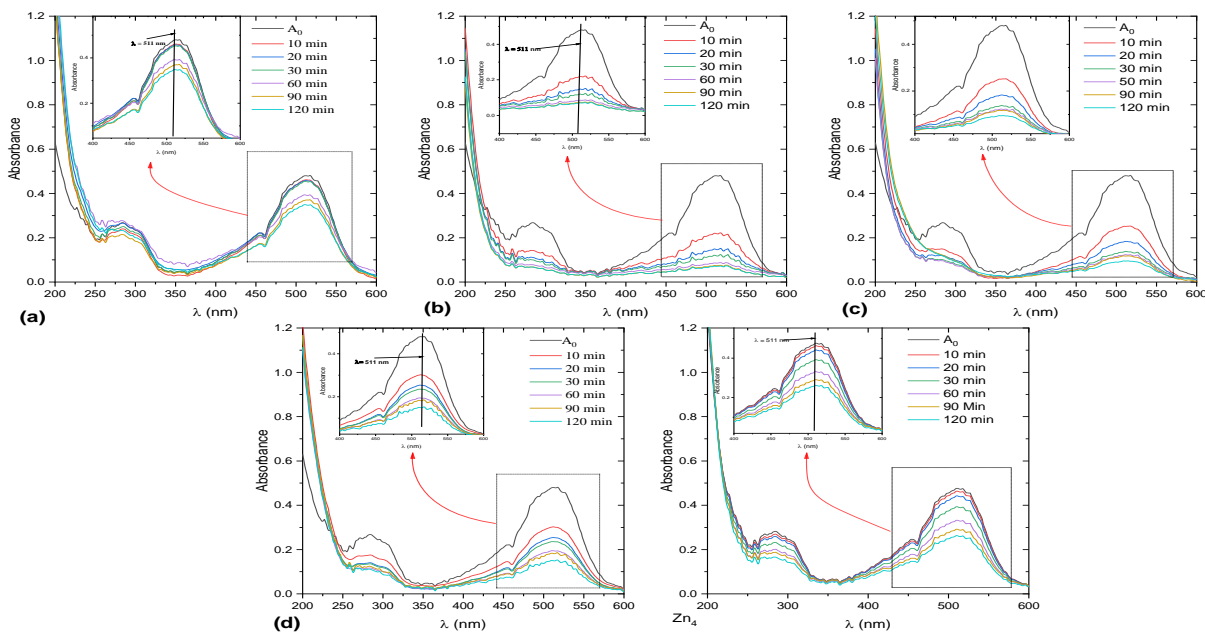
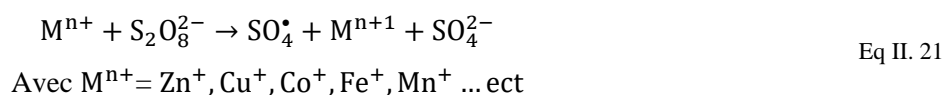


Figure II. 14 Variation du spectre d'absorption UV-Visible au cours de réaction d'oxydation du BR29 : PS seul (a), PS/ $Zn_1$  (b), PS/ $Zn_2$  (c), PS/ $Zn_3$  (d) et PS/ $Zn_4$  (e).

L'efficacité de dégradation du BR29 dans les systèmes RS-POA a augmenté de façon spectaculaire au cours des 50 premières minutes avant de chuter, comme le montrent les résultats de tous les échantillons synthétisés. Les échantillons de zinc synthétisés améliorent

l'oxydation de BR29 en présence de persulfate en activant le persulfate par le biais d'ions de métaux de transition. Les ions de métaux de transition jouent un rôle crucial dans la création de radicaux sulfates  $SO_4^{\bullet-}$  pour la décomposition de la matière organique dans les solutions aqueuses [30, 31]. Le mécanisme par lequel les ions de métaux de transition activent le persulfate implique le transfert d'électrons du métal à faible valence vers le persulfate, ce qui entraîne la génération de radicaux sulfates, comme décrit dans l'équation Eq II.21. Ce mécanisme d'activation a été largement décrit en détail dans le chapitre I, partie IV.1.3. La présence des échantillons de zinc synthétisés, agissant en tant que catalyseurs, facilite l'activation du persulfate et améliore la génération de radicaux sulfates. Cela conduit à une meilleure efficacité d'oxydation et à la dégradation de BR29. Cependant, à mesure que les anions de persulfate initiaux sont progressivement consommés, l'efficacité de dégradation peut commencer à diminuer, ce qui explique la baisse d'efficacité observée après la phase initiale.



L'efficacité de dégradation du BR29 dans les systèmes RS-POA a augmenté de façon spectaculaire au cours des 50 premières minutes avant de chuter, comme le montrent les résultats de tous les échantillons synthétisés. Les échantillons de zinc synthétisés améliorent l'oxydation de BR29 en présence de persulfate en activant le persulfate par le biais d'ions de métaux de transition. Les ions de métaux de transition jouent un rôle crucial dans la création de radicaux sulfates  $SO_4^{\bullet-}$  pour la décomposition de la matière organique dans les solutions aqueuses [30, 31]. Le mécanisme par lequel les ions de métaux de transition activent le persulfate implique le transfert d'électrons du métal à faible valence vers le persulfate, ce qui entraîne la génération de radicaux sulfates, comme décrit dans l'équation Eq II.21. Ce mécanisme d'activation a été largement décrit en détail dans le chapitre I, partie IV.1.3. La présence des échantillons de zinc synthétisés, agissant en tant que catalyseurs, facilite l'activation du persulfate et améliore la génération de radicaux sulfates. Cela conduit à une meilleure efficacité d'oxydation et à la dégradation de BR29. Cependant, à mesure que les anions de persulfate initiaux sont progressivement consommés, l'efficacité de dégradation peut commencer à diminuer, ce qui explique la baisse d'efficacité observée après la phase initiale. Dans les systèmes d'activation hétérogènes du PS, la surface du catalyseur est cruciale puisque la réaction catalytique s'y produit. Les nanomatériaux et les micro-matériaux

ont donc été privilégiés pour l'activation du PS en tant que catalyseurs hétérogènes en raison de leur grande surface spécifique (BET), de leur énergie de surface élevée et de leur réactivité. la surface BET de multi-composant catalyseur Zn<sub>1</sub> était de 3,23 m<sup>2</sup>/g, cependant, il était presque la même efficacité dans l'activation du PS que échantillon Zn<sub>2</sub> qui a une surface BET presque double de 6,97 m<sup>2</sup>/g, la même observation a été faite avec échantillon Zn<sub>3</sub> où la surface BET était de 12,70 m<sup>2</sup>/g environ le double de de surface de Zn<sub>2</sub> et 3 fois de surface de Zn<sub>1</sub> et malgré cela, il était le moins efficace des échantillons synthétisés, le ZnO commercial présente la plus grande surface BET de 25 m<sup>2</sup>/g, mais son efficacité de dégradation du BR29 est plus faible. De même, l'analyse FRX révèle que Zn<sub>1</sub> a une proportion massique de zinc (Il est fondamental pour l'activation du persulfate par la méthode d'activation des métaux de transition) considérablement plus faible que Zn<sub>2</sub> et Zn<sub>3</sub>, bien qu'ayant une meilleure efficacité. Ce résultat suggère que la composition du catalyseur, qui comprend tous les composants catalytiques, est le paramètre crucial. D'après la DRX, les données montrent que trois espèces de soufre distinctes et de l'oxyde de zinc sont présents dans Zn<sub>1</sub> et Zn<sub>2</sub>. Lors de l'activation du persulfate pour l'oxydation des colorants, ils sont nettement plus performants que le Zn<sub>3</sub>, qui ne contient qu'une seule espèce de soufre, et le Zn<sub>4</sub>, qui ne comprend que du ZnO, lorsque tous ces composants sont présents et fonctionnent ensemble.

D'après l'étude cinétique présentée dans la Figure II.13(b), toutes les expériences peuvent être classées comme des réactions de pseudo-premier ordre. Les résultats indiquent une amélioration substantielle de la constante de vitesse de la réaction d'oxydation de BR29 lorsque les échantillons de zinc synthétisés sont utilisés en conjonction avec le persulfate. En particulier, l'échantillon à composant multiple Zn<sub>1</sub> démontre une amélioration remarquable de la constante de vitesse ( $k_1$ ). La constante de vitesse augmente de 18 fois, passant de 0,0025 min<sup>-1</sup> dans le système PS/BR29 à 0,0444 min<sup>-1</sup> dans le système PS/BR29/Zn<sub>1</sub>. De même, Zn<sub>2</sub> présente une amélioration significative de  $k_1$ , augmentant d'environ 10 fois, passant de 0,0025 min<sup>-1</sup> dans le système PS/BR29 à 0,0274 min<sup>-1</sup> dans le système PS/BR29/Zn<sub>2</sub>. Zn<sub>3</sub> et Zn<sub>4</sub> qui contenant de ZnO+ZnS et ZnO seulement en leurs surface respectivement démontrent également des augmentations notables de leurs constantes de vitesse mais c'était dix fois moins que celle trouvé avec les échantillons a composé multiples comme Zn<sub>1</sub> et Zn<sub>2</sub>. En effet, Zn<sub>3</sub> montre une amélioration d'environ 6,88 fois, tandis que Zn<sub>4</sub> montre une amélioration d'environ 2,2 fois par rapport au système PS/BR29. Dans l'ensemble, l'ajout des échantillons de zinc synthétisés en combinaison avec le persulfate conduit à des améliorations

substantielles des constantes de vitesse de la réaction d'oxydation de BR29 mais avec des efficacités différents, ce qui indique que la coopération entre les espèces trouvées à la surface d'un catalyseur a une efficacité d'oxydation accrue.

#### II.2.4 Vérification de la durabilité des catalyseurs et les mécanismes possibles de dégradation du BR29.

La stabilité du catalyseur et le maintien d'un niveau élevé d'activation du persulfate après un premier cycle d'utilisation est important pour les applications pratiques. Pour évaluer cela, l'échantillon commercial  $Zn_4$  et les échantillons synthétisés  $Zn_1$  à  $Zn_3$  ont été examinés par DRX après la réaction d'oxydation de BR29, et les résultats sont présentés dans les figures II.15 à II.18 et le tableau II.8.

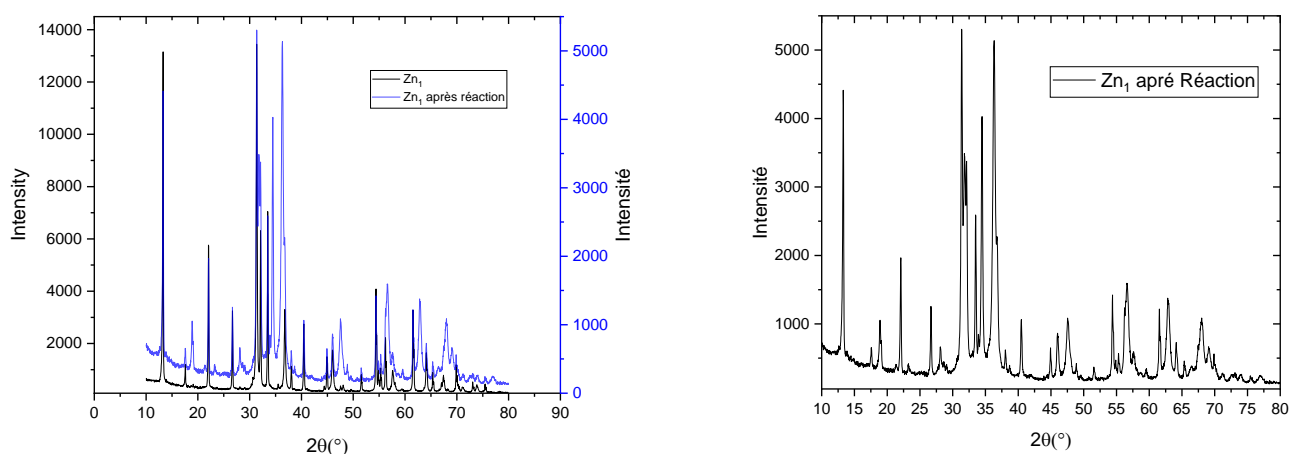


Figure II. 15 Caractérisation par DRX du zinc multi-composé  $Zn_1$  après réaction d'oxydation du BR29 à 0,2 mM PS à une concentration de 2 mM en présence de 5 mg de catalyseurs à 40 °C et 100 tr/min

Les spectres de diffraction des rayons X (DRX) de tous les échantillons ont subi des changements significatifs en raison des conditions difficiles présentes dans le milieu de réaction au persulfate et de l'influence des radicaux produits pendant les réactions. Dans le cas de  $Zn_1$ , l'analyse DRX a indiqué que tous les composants étaient encore présents, mais que leurs proportions relatives avaient changé. En particulier, la proportion de ZnO a légèrement augmenté, passant de 18,75 % dans l'échantillon initial à environ 20,2 % dans l'échantillon post-réaction. En revanche, la fraction de ZnS a diminué de manière significative, passant de 18,8 % dans l'échantillon initial à 6 % dans l'échantillon post-réaction, ce qui indique que le persulfate peut corroder le ZnS. La quantité de  $Na[Zn(OH)]_3(SO_3)_2$  présente est restée relativement constante, tandis que la proportion de sulfate de zinc tétrahydraté a augmenté de 20,83 % à 34 % après la réaction. Suite à la

réaction d'oxydation, une réduction de la taille des particules cristallines de ZnO et ZnS a été observée dans Zn<sub>1</sub>. Plus précisément, la taille des cristallites de ZnO a diminué de 55,72 nm à 19,55 nm, tandis que celle de ZnS est passée de 48,88 nm dans l'échantillon préfabriqué à 36,6 nm après la réaction. Les tailles de cristallites de  $[\text{Zn}(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_4]_2$  et de  $\text{Na}[\text{Zn}(\text{OH})_3(\text{SO}_3)_2]$  ont connu seulement une légère diminution de 53,6 et 62,45 nm à 49,80 et 52,81 nm, respectivement, après la réaction. Les microdéformations de toutes les espèces sont restées essentiellement inchangées. Ces changements dans les tailles de cristallites des différentes espèces peuvent être attribués aux conditions de réaction fortes présentes pendant la réaction de persulfate, qui est connue pour produire un grand nombre de radicaux qui peuvent interagir avec les matériaux et entraîner des changements dans leur morphologie.

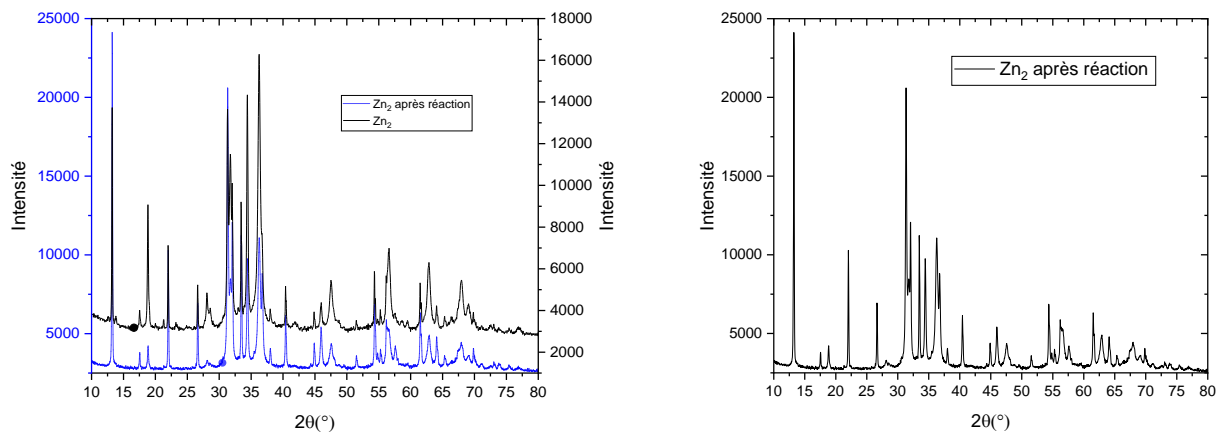


Figure II. 16 Caractérisation par DRX du zinc multi-composé Zn<sub>2</sub> après réaction oxydation du BR29 à 0,2 mM PS à une concentration de 2 mM en présence de 5 mg de catalyseurs à 40 °C et 100 tr/min

D'après l'analyse DRX du Zn<sub>2</sub> (Figure II.16), une petite variation de la proportion de ZnO entre 35,2 et 32,8 %, mais avec une diminution remarquable de la taille des cristallites après la réaction d'oxydation du BR29 passant de 187,1 nm à 86,1 nm. Aussi après l'activation du PS, les microdéformations du ZnO dans Zn<sub>2</sub> ont également diminué de manière significative de 0,287% à 0,02%. de Même que pour Zn<sub>1</sub> ce résultat indique que le ZnO est soumis à une certaine corrosion par le PS, mais que la corrosion n'était pas significative par rapport au ZnS. Ce composé sulfureux a une taille de cristallite de 57,1 nm, ce qui est la plus petite valeur parmi les autres espèces de composés du Zn<sub>2</sub>, comme le montre le Tableau II.1, ce qui a favorisé sa dissolution, comme l'ont observé Baig et al, qui ont découvert que les substances avec de petites tailles de cristallites avaient des taux de dissolution élevés [32]. Les autres éléments du composite Zn<sub>2</sub>,  $\text{Na}[\text{Zn}(\text{OH})_3(\text{SO}_3)_2]$  et  $[\text{Zn}(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_4]_2$ , présentent également quelques fluctuations, comme une augmentation de

la proportion de 30,8 à 43% pour le sulfite d'hydroxyde de zinc sodique. Cela s'est produit alors que le pourcentage de du sulfate de zinc(II) tétrahydraté  $[\text{Zn}(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_4]_2$  était à peu près la même. De plus, après la réaction d'activation du PS, nous avons observé une augmentation de la taille des cristallites de 222 et 85 nm à 423 et 104,9 nm, respectivement aux  $\text{Na}[\text{Zn}(\text{OH})_3(\text{SO}_3)_2]$  et  $[\text{Zn}(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_4]_2$ , et une légère diminution des microdéformations de 0,072 et 0,06% à 0,064 et 0,056%, respectivement comme illustré dans (Tableau II.1 et II.8). Le processus de dissolution ré-précipitation de la réaction peut être à l'origine de cette augmentation de la taille des cristallites [33].

En ce qui concerne la disparition complète de ZnS, le  $\text{Zn}_3$  connaît le même phénomène que  $\text{Zn}_2$ . Il est passé d'un composite qui contenait deux espèces (ZnO et ZnS) à un composé qui ne contient qu'une seule espèce (ZnO). Ce ZnO subit une diminution considérable de la taille des cristallites de 64,7 nm à 34,14 nm et une petite diminution des microdéformations de 0,322% à 0,197% comme elle est montrée dans la Figure II.17 et Tableau II.8.

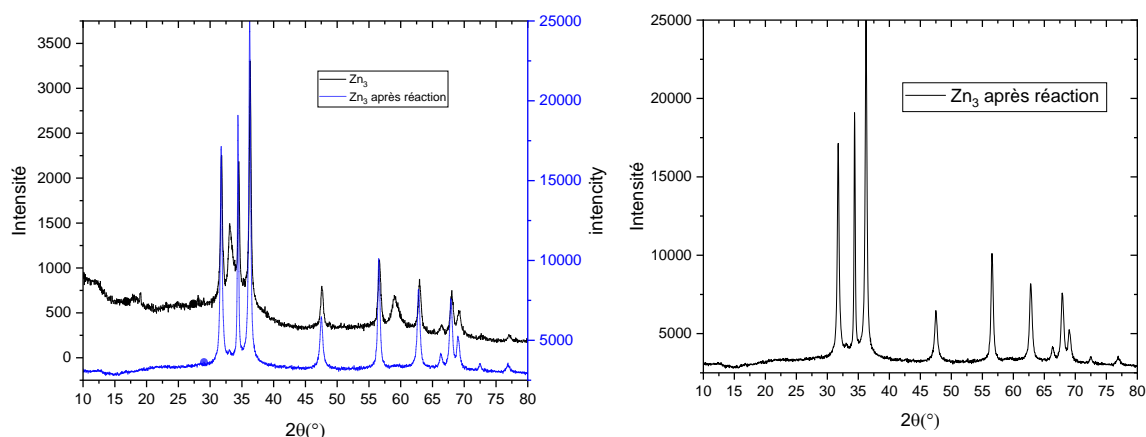


Figure II. 17 Caractérisation par DRX du zinc multi-composé  $\text{Zn}_3$  après réaction oxydation du BR29 à 0,2 mM PS à une concentration de 2 mM en présence de 5 mg de catalyseurs à 40 °C et 100 tr/min

Avec le catalyseur  $\text{Zn}_4$ , une petite fraction de ZnO a été convertie en hydroxyde de zinc avec une proportion de 9%, (Figure II.18). Le ZnO présente une diminution de la taille des cristallites de 325 à 215 nm et des microdéformations de 0,0143% à 0,00997%, comme  $\text{Zn}_2$  et  $\text{Zn}_3$ .

L'objectif principal de la procédure d'activation du PS est d'exciter le PS, de rompre la liaison (O—O) et de générer des radicaux sulfate  $\text{SO}_4^{\bullet-}$ . La liaison peroxyde dans la molécule

de persulfate doit être rompue par des processus de transfert d'électrons dans l'activation du PS catalytique ou un métal de transition, comme indiqué dans l'équation II.21. Lorsqu'on considère l'activation d'espèces oxydées et réduites impliquant des catalyseurs solides tels que Zn1, Zn2 et Zn3, la prédiction des mécanismes de réaction peut être difficile en raison de la complexité de ces phénomènes. Cependant, il est observé que l'efficacité de l'activation du peroxyde de sulfate est directement proportionnelle à la richesse du catalyseur solide en espèces.

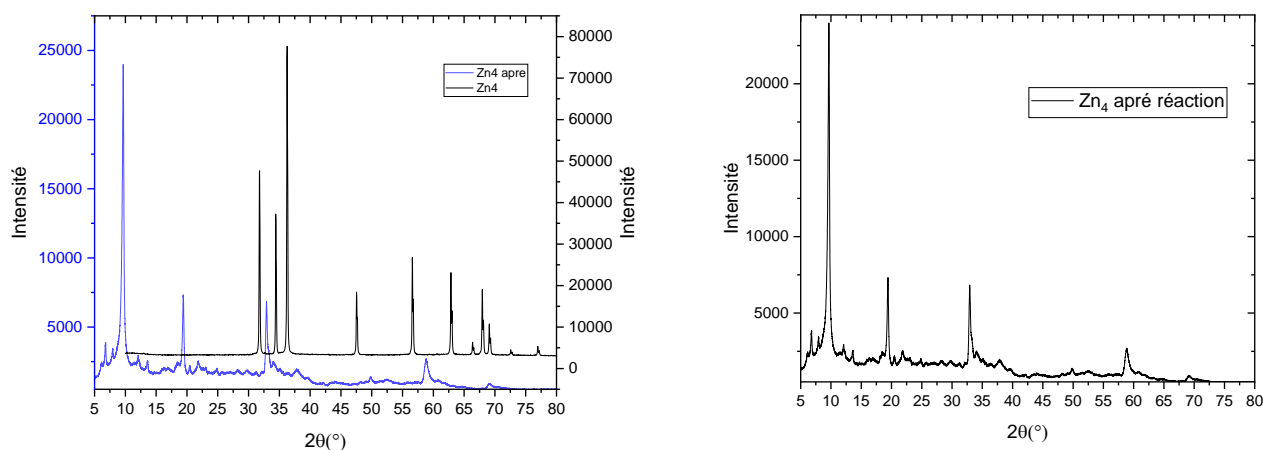


Figure II. 18 Caractérisation par DRX du zinc multi-composé  $Zn_4$  après réaction d'oxydation du BR29 à 0,2 mM PS à une concentration de 2 mM en présence de 5 mg de catalyseurs à 40 °C et 100 rpm

Cela est étayé par la comparaison des résultats obtenus avec du ZnO pur ( $Zn_4$ ) et le reste des catalyseurs synthétisés, où le ZnS semble être l'élément majeur dans l'activation du peroxyde de sulfate. D'autres espèces, telles que  $Na[Zn(OH)_3(SO_3)_2]$ , semblent également jouer un rôle important. Les espèces de soufre dans  $Na[Zn(OH)_3(SO_3)_2]$  contiennent des groupes  $SO_3^{2-}$  qui peuvent réagir pour produire des radicaux d'oxysoufre ( $SO_3^{\bullet}$ ) dans des milieux oxydants tels que le peroxyde de sulfate. Récemment, le bisulfite ( $HSO_3^{2-}$ ) a été utilisé dans de nouveaux systèmes SR-AOP catalysés par des métaux de transition au lieu de peroxyde de sulfate ou de peroxyde de monosulfate pour oxyder divers polluants, notamment des colorants azoïques [34, 35].

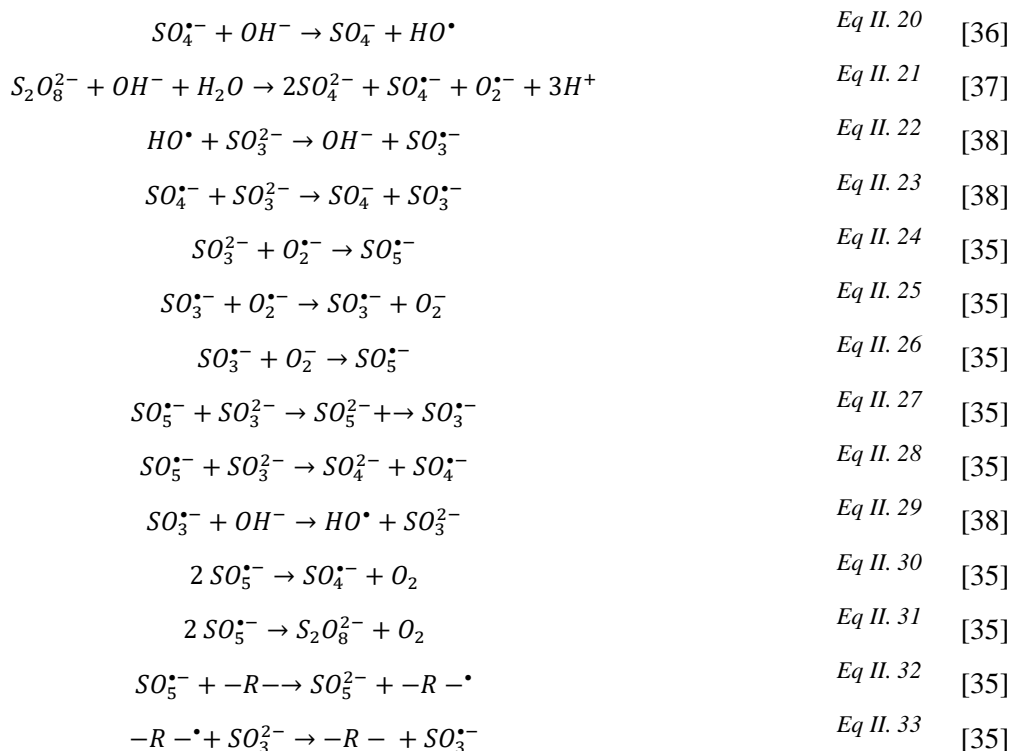
En plus  $SO_3^-$  peut se combiner avec des radicaux comme  $HO^{\bullet}$  et  $SO_4^{\bullet-}$  produits par l'activation du PS pendant le processus d'oxydation pour former le radical  $SO_3^{\bullet-}$ ,  $SO_3^{\bullet-}$  peut agir seul pour produire des radicaux libres comme  $SO_4^{\bullet-}$ ,  $SO_5^{\bullet-}$  et  $HO^{\bullet}$ , (équation II.25 à 32). Le radical  $SO_3^{\bullet-}$ , qui a un potentiel redox de 0,63 eV, peut servir d'oxydant de molécule organique des colorant, mais il peut aussi réagir rapidement avec l' $O_2$  présent dans le mélange

réactionnel pour former le radical peroxymonosulfate ( $SO_5^{\bullet-}$ ) (équation II.29), qui est considérablement plus réactif, ou avec l' $OH^{\bullet}$  du mélange réactionnel pour produire un radical hydroxyle  $HO^{\bullet}$  (équation II.32). Le radical  $SO_5^{\bullet-}$  nouvellement créé peut alors être utilisé pour oxyder les molécules de colorants organiques ou réagir avec  $SO_3^{2-}$  pour produire de nouveaux radicaux  $SO_3^{\bullet-}$  ou sulfate  $SO_4^{\bullet-}$  comme décrit dans l'équation II.31. De plus, une voie pour l'auto-réaction des radicaux  $SO_5^{\bullet-}$  qui génèrent  $SO_4^{\bullet-}$  et  $S_2O_8^{2-}$  a également été proposée.

Tableaux II. 6 Les propriétés caractéristiques des différents échantillons produits après réaction oxydation du BR29 à 0,2 mM PS à une concentration de 2 mM en présence de 5 mg de catalyseurs à 40 °C et 100 tpm

Formule chimique	Symétrie	Groupe spatial	Paramètres de maille (Å)	Taille des cristallites (nm)	Microdéformation (%)	Proportion (vol. %)
<b>Zn<sub>1</sub></b>						
ZnO	Hexagonal	P6 <sub>3</sub> mc	A=b= 3,2421 c= 5,1918	19,55	0,446	20,2
Na[Zn(OH)] <sub>3</sub> (SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Trigonale	P-3 c1	A=b= 5,8233 c= 13,3366 a= 5,9158	49,80	0,277	40
[Zn(SO <sub>4</sub> )(H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ] <sub>2</sub>	Monoclinique	P12(1)/c1	b= 13,4701 c= 7,8896 β= 90,6°	52,81	0,286	34,8
ZnS	Hexagonal	R <sub>3</sub> m	A=b= 3,7076 c= 12,5788	36,6	0,479	6
<b>Zn<sub>2</sub></b>						
ZnO	Hexagonal	P6 <sub>3</sub> mc	a= 3,2447 c= 5,2002	86,1	0,020	35,2
Na[Zn(OH)] <sub>3</sub> (SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Trigonal	P-3 c1	a= 5,8323 c= 13,3605 a= 5,9453	423	0,064	43
[Zn(SO <sub>4</sub> )(H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ] <sub>2</sub>	Monoclinique	P12(1)/c1	b= 14,2103 c= 7,9467 β= 88,6°	104,9	0,056	21,8
<b>Zn<sub>3</sub></b>						
ZnO	Hexagonal	P6 <sub>3</sub> mc	a= 3,2447 c= 5,1880	34,14	0,197	100
<b>Zn<sub>4</sub></b>						
ZnO	Hexagonal	P6 <sub>3</sub> mc	a=3,2311 c=5,1770 a=23,2052	215	9,97 10 <sup>-4</sup>	91
Zn(OH) <sub>2</sub>	Orthorhombique		b=8,0463 c=3,3016	81,37	2,23 10 <sup>-2</sup>	9





Ces composés soufrés, qui sont multifonctionnels et capables de générer des cations métalliques et des radicaux extrêmement réactifs, activent efficacement le persulfate dans les processus de dégradation du BR29. Ces espèces peuvent être la raison pour laquelle les échantillons Zn<sub>1</sub> et Zn<sub>2</sub>, qui comprennent de l'oxyde de zinc et trois espèces de soufre (S<sup>2-</sup>, SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> et SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), présentent une meilleure efficacité catalytique dans l'activation du PS que Zn<sub>3</sub>, qui ne contient qu'une seule espèce de soufre (S<sup>2-</sup>), ou même Zn<sub>4</sub>, qui ne contient aucune espèce de soufre en dehors de ZnO.

Les mécanismes d'oxydation de composés organiques en présence de persulfate à l'aide de catalyseurs hétérogènes sont complexes et peu compris par rapport à ceux utilisant des catalyseurs homogènes. Dans les systèmes catalytiques hétérogènes, des mécanismes à la fois radicaux et non radicaux peuvent se produire simultanément, ce qui rend difficile de prédire quelle voie prédominera. Dans le cas de la dégradation de BR 29, il est possible que de nombreux processus radicaux soient impliqués dans l'oxydation par persulfate. Toutefois, pour comprendre pleinement les connexions entre toutes ces espèces et l'oxydation du colorant BR29, davantage de recherches sont nécessaires sur les piègeurs de radicaux.

### II.2.5 Identification des espèces réactives

Dans le système RS-POA, des radicaux libres incluant  $\text{SO}_3^{\bullet-}$ ,  $\text{SO}_4^{\bullet-}$ ,  $\text{SO}_5^{\bullet-}$ ,  $\text{O}_2^{\bullet}$ , et  $\text{HO}^{\bullet}$  peuvent être présents. Il est crucial de déterminer le principal radical réactif dans un système SR-AOP. En général, un piègeur chimique peut être utilisé pour déterminer les radicaux les plus réactifs dans un système, à condition qu'il soit stable, qu'il n'endommage pas les catalyseurs et qu'il ait une réactivité très forte avec le radical cible. Dans ce travail des recherches sur l'oxydation du BR29 ont été menées en présence de 0,1 M différents d'agents de piégeage des radicaux comme le méthanol (MeOH), le tert-butanol (TBA), l'azoture de sodium ( $\text{NaN}_3$ ) et la benzoquinone (BQ), ces piègeurs sont ajoutés au PS seul, et PS en présence des catalyseurs PS/échantillons synthétisés ( $\text{Zn}_2$  comme un exemple) et PS/échantillon commercial ( $\text{Zn}_4$  un exemple) comme elle est montré les Figures II.19 (a)-(c), afin de clarifier l'implication des espèces oxydantes. Tous les essais ont été réalisés à 40°C, 100 tr/min d'agitation magnétique, avec 5 mg de catalyseurs et 2 mM de persulfate et 0,2 mM de colorant BR29 et en ajoutant les piègeurs à 0,1M.

Le méthanol (MeOH) peut piéger les radicaux hydroxyles ( $k_{\text{HO}^{\bullet}, \text{MeOH}} = 9,7 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) et sulfates ( $k_{\text{SO}_4^{\bullet}, \text{MeOH}} = 3,2 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) de manière similaire. Alors que le tert-butanol (TBA) est généralement considéré comme le piègeur des radicaux hydroxyles à cause de la grande valeur de constante de vitesse à piéger les radicaux hydroxyle ( $k_{\text{HO}^{\bullet}, \text{TBA}} = (3,8-7,6) \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) comparée à celle des radicaux sulfates ( $k_{\text{SO}_4^{\bullet}, \text{TBA}} = (4-9,1) \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) [39]. En fait avec leur ajout, la réduction de la dégradation du BR29 était d'environ 1,61% dans le cas de PS seul, 1,51% dans le cas PS/ $\text{Zn}_2$ , et 11,96% dans le cas de PS/ $\text{Zn}_4$  après 120 min de réaction, ce qui prouve que l'ajout de tert-butanol dans les trois cas a eu un petit effet quenching. À partir de ces résultats, on peut conclure que les radicaux  $\text{HO}^{\bullet}$  exercent un faible effet sur l'oxydation du BR29, et la réduction de l'efficacité de l'oxydation notée dans le cas PS/ $\text{Zn}_4$  pourrait être expliquée par le TBA hydrophile pourrait être adsorbé sur la surface du catalyseur, réduisant la quantité de sites actifs catalytiques, ce qui est un inconvénient potentiel de l'utilisation du TBA pour le piégeage de  $\text{HO}^{\bullet}$  dans le système hétérogène [40], et ce phénomène n'est pas observé avec  $\text{Zn}_2$ .

Par contre en présence des deux échantillons ( $\text{Zn}_2$  et  $\text{Zn}_4$ ), l'effet quenching du méthanol était plus significatif car il a réduit la dégradation du BR29 de 23,83 % dans le cas PS/ $\text{Zn}_2$  et de 32,7 % le cas PS/ $\text{Zn}_4$ . Cependant, l'effet n'était que marginal dans le système PS

homogène, où il n'y avait qu'une diminution de 5,21% après le même temps de réaction. Le fait que la réaction de dégradation du BR29 ait été plus efficacement inhibée dans les deux échantillons  $Zn_2$  et  $Zn_4$  en cas d'addition de méthanol alors que l'ajout de TBA n'a eu qu'un impact minime suggère que les radicaux sulfates, par opposition aux radicaux hydroxyles, sont les espèces radicalaires prédominantes dans les systèmes hétérogènes.

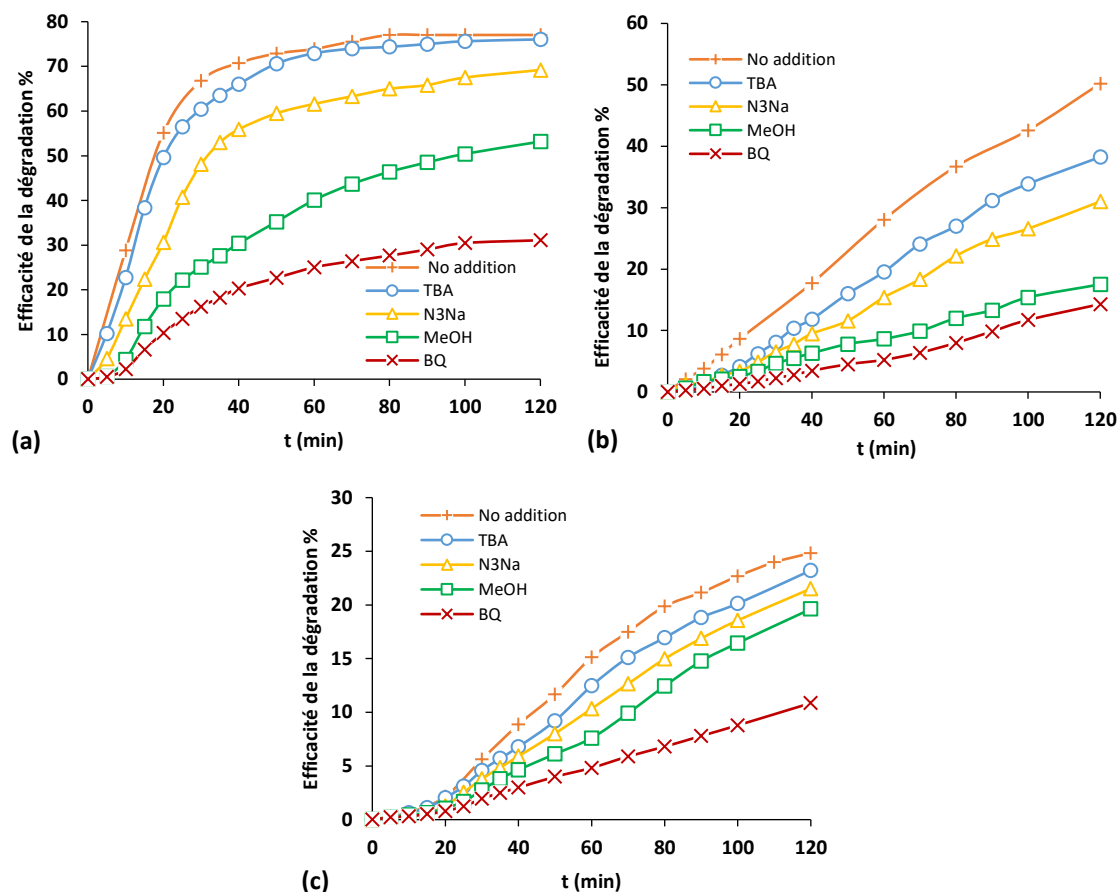


Figure II. 19 Addition de scavengers à 0,1 M aux systèmes RS-POA contenant 5 mg de  $Zn_2$  (a), ou 5 mg de  $Zn_4$  (b) et de PS seul (c).

Comme nous pouvons voir aussi à la Figure II.19 (a), l'ajout de méthanol au système PS/ $Zn_2$  réduit considérablement l'efficacité de l'oxydation du BR29 au cours des 50 premières minutes. Cependant, la réaction d'oxydation s'améliore de 23% lorsque le temps de réaction augmente jusqu'à 120 minutes, ce qui peut s'expliquer par l'implication d'autres espèces radicalaires telles que  $SO_3^{\bullet-}$ ,  $SO_5^{\bullet-}$  et  $O_2^{\bullet-}$ . Dans l'étude de Wu et al. [41] sur les systèmes CoS/S(IV)/PS, des résultats similaires ont été obtenus. En raison de sa faible capacité d'oxydation et de l'épuisement rapide avec l'oxygène, la contribution du  $SO_3^{\bullet-}$  avec MeOH et TBA pourrait être négligée [42, 43]. De plus, les alcools et le  $SO_5^{\bullet-}$  ont des constantes de vitesse de réaction extrêmement faibles ( $k_{SO_5^{\bullet-}, Alcohols} = 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) [44]. Le MeOH et le TBA

ne sont pas des piègeurs efficaces de  $\text{SO}_5^{\bullet-}$  à cet égard. Par conséquent, en utilisant le MeOH et le TBA, il est seulement possible de déterminer les implications de  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  et de  $\text{HO}^\bullet$ .

L'addition de P-benzoquinone (BQ) à la réaction de dégradation a donné une inhibition considérable de l'efficacité d'oxydation de 44,95% avec  $\text{Zn}_2$  et de 35,91% avec  $\text{Zn}_4$ . La BQ a l'affinité de piéger les radicaux superoxyde  $\text{O}_2^\bullet$  ( $k_{\text{O}_2^\bullet, \text{BQ}} = 1 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) [39]. Ceci indique que le radical anion superoxyde  $\text{O}_2^\bullet$  joue un rôle important dans la dégradation du BR29, ce radical provient de la transformation des radicaux sulfate ou des radicaux hydroxyles en radical anion superoxyde quand ils réagissent avec l' $\text{O}_2$  ou du cycle des radicaux oxysulfureux. Ce résultat est comparable à celui de Fan et al [45], qui ont trouvé que les composites g- $\text{C}_3\text{N}_4$  dopés au Mn activaient le PS et généraient de l' $\text{O}_2^\bullet$ , qui catalysait la décomposition de l'acétaminophène. De plus, les résultats indiquent que l'ajout de  $\text{NaN}_3$  au mélange réactionnel a réduit l'oxydation du BR29 de 3,32 % avec le PS seul, de 7,84 % avec  $\text{Zn}_2$  et de 19,09 % avec  $\text{Zn}_4$ .  $\text{NaN}_3$  a une forte réactivité avec  $^1\text{O}_2$  et est considéré comme un piègeur de celui-ci. [33] D'après les résultats, le  $^1\text{O}_2$  est également impliqué dans l'oxydation du BR29 dans le système PS/ $\text{Zn}_4$  mais moins dans le système d'échantillon PS/ $\text{Zn}_2$ .

### II.2.6 Effet de la combinaison d'ultrasons et de $\text{H}_2\text{O}_2$ avec SR-POA

Comme indiqué au chapitre I, un certain nombre de procédés d'oxydation avancés ont été combinés avec le système RS-POA pour créer un système AOP hybride. Ces procédés comprennent l'ajout de réactifs d'oxydation supplémentaires, tels que  $\text{H}_2\text{O}_2$ , ou de procédures, telles que l'irradiation par ultrasons ou l'irradiation UV. Bien que l'ajout d'autres POA rende le système de réaction plus complexe et plus difficile à concevoir, à installer, à exploiter et à optimiser. Les systèmes présentent un certain nombre d'avantages potentiels, notamment l'amélioration synergique de la vitesse de dégradation des contaminants organiques et l'augmentation des performances du PS (et la réduction de la concentration initiale de PS utilisé) pour l'élimination des polluants organiques. Afin de réduire le temps que met le BR29 à se dégrader, des ultrasons et du  $\text{H}_2\text{O}_2$  ont été introduits dans les systèmes PS/Zn étudiés dans ce travail.

#### II.2.6.1 combinaison d'ultrasons avec SR-POA

L'utilisation de l'énergie ultrasonique pour l'activation du PS a suscité un certain intérêt dans les études récentes [46], où l'activation du PS est effectivement accomplie par la température et la pression locales considérablement élevées créées en solution par

l'effondrement des bulles de cavitation. Comme nous l'avons dit précédemment, les radicaux  $\text{HO}^\bullet$  ont un faible impact sur l'oxydation du BR29, et cela est sans doute dû à leur faible concentration dans le mélange réactionnel. Par conséquent, l'irradiation US est la méthode idéale pour augmenter leur quantité. Selon Wei et al. [47], la quantité de  $\text{HO}^\bullet$  créée était jusqu'à un ordre 1 fois supérieure à la quantité de  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  produite pendant l'activation sonochimique du PS. Ils ont expliqué ce résultat par l'interaction entre le  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  et les molécules d'eau dans les bulles de cavitation ce qui augmente la transformation de radicaux sulfates en radicaux hydroxyyles.

Un dispositif Branson B200 a été utilisé pour générer une fréquence ultrasonore de 40 kHz afin d'étudier l'impact de l'application d'une irradiation US sur l'efficacité d'oxydation du colorant BR29 par le persulfate en présence de deux échantillons le  $\text{Zn}_2$  et  $\text{Zn}_4$ . Chaque expérience a été réalisée en utilisant 5 mg de catalyseur ( $\text{Zn}_2$  ou  $\text{Zn}_4$ ), 2 mM de persulfate et 0,2 mM de colorant BR29 à 40 °C sans agitation ni ajustement du pH. Par rapport au système sans ultrasons (PS/Zn), les résultats de la Figure 20 montre que l'application d'ultrasons PS/US/Zn accélère la réaction d'oxydation.

#### **II.2.6.1.1 Étude comparative de la dégradation du BR29 sous différents systèmes**

La figure II.20 (a) montre que lorsque l'irradiation US était utilisée seule, l'élimination du colorant BR29 avait peu ou pas d'effet, alors que 25% du colorant BR29 pouvait être oxydé par le persulfate seul dans des systèmes homogènes après 120 minutes de réaction. Des résultats similaires ont été rapportés par Nasser et al. [48], qui indiquent des efficacités d'élimination de 57,34 % et 26,88 % pour la dégradation de la tétracycline lorsque le PS et l'US seuls étaient utilisés respectivement. En outre, Yin et al. [49] ont rapporté que la sulfaméthazine était dégradée avec une efficacité de 54.3 % par le PS seul, contre 8,6 % par l'US seul.

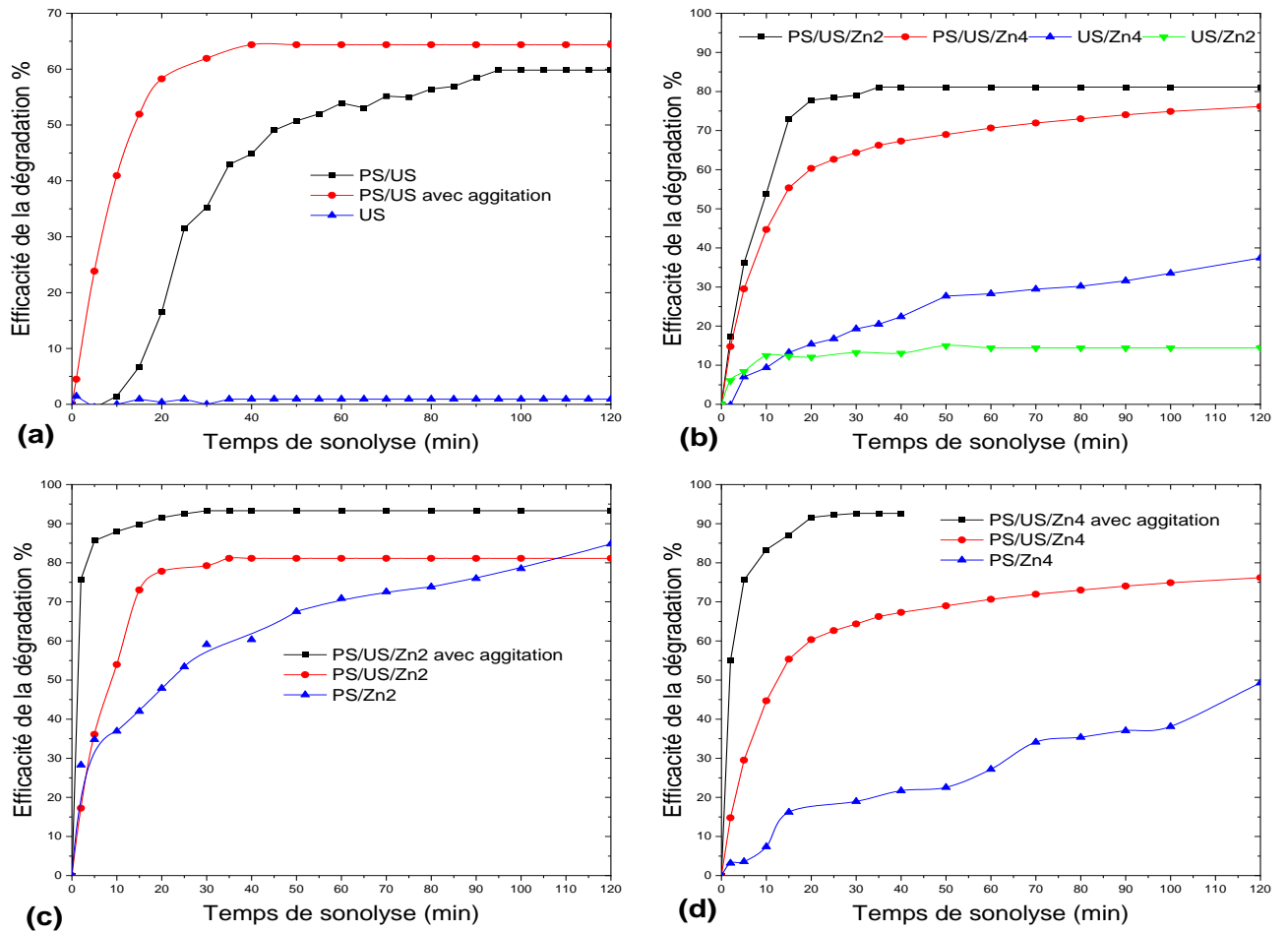
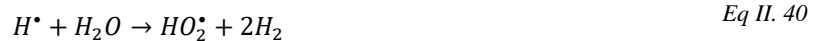


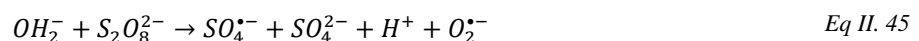
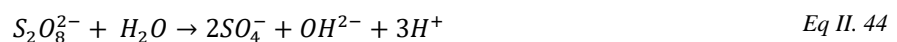
Figure II. 20 effet de combinaison d'ultrasons avec les systèmes SR-POA: US et PS seuls (a), effet d'addition des catalyseurs au système PS/US (b) effet d'agitation au système US/PS/Zn2 (c) et effet d'agitation au système US/PS/Zn4 (d)

Étant donné que nous menons nos expériences à basse fréquence (40 kHz, 19W), ce qui permet aux bulles de cavitation de durer longtemps et encourage les réactions de combinaison radicalaire qui réduiraient le taux de dégradation [46, 50], la quantité faible de  $HO^\bullet$  formée via la dissociation des molécules d'eau (Eq II.37) pourrait expliquer le degré faible de dégradation trouvé par le système US seul.





L'utilisation combinée de persulfate (PS) et d'ultrasons (US), appelée PS/US, a démontré des performances supérieures en termes d'efficacité de traitement et de temps de réaction par rapport aux méthodes de traitement individuelles. Nos résultats indiquent une augmentation notable de l'efficacité de dégradation allant jusqu'à 58,73% dans une période de réaction de 120 minutes lorsque la combinaison PS/US est utilisée dans des systèmes homogènes. Pour expliquer les effets synergiques observés, différentes théories suggèrent que l'homolyse induite par les ultrasons du lien O-O dans le PS joue un rôle crucial. Ce processus conduit à la formation de  $SO_4^{\bullet-}$  (tel que représenté par l'équation II.45) [51, 52]. De plus, l'application d'ultrasons dans des solutions aqueuses induit un mouvement turbulent vigoureux, ce qui améliore le transfert de masse des processus chimiques au sein de la solution [53]. Ce mouvement turbulent, associé à l'activation du PS, entraîne l'implication de plusieurs radicaux tels que  $SO_4^{\bullet-}$ ,  $HO^{\bullet}$ ,  $HO_2^{\bullet}$ ,  $O_2^{\bullet}$ , et d'autres, qui contribuent tous à une oxydation réactive approfondie [51]. Par conséquent, les effets synergiques résultant de l'utilisation combinée de l'US et du PS présentent un degré de complexité plus élevé par rapport aux autres systèmes à base de PS. De nombreuses études se sont concentrées sur la comparaison de l'efficacité des traitements simples et combinés impliquant les ultrasons et le PS, comme mentionné dans le chapitre précédent.



Selon les résultats présentés dans la Figure II 20, l'ajout d'un en présence des ultrasons a un impact négligeable sur l'efficacité de l'oxydation du BR29 (US/Zn). En effet, l'oxydation finale obtenue avec 5 mg du système US/Zn<sub>2</sub> et US/Zn<sub>4</sub> a donné environ 14,42% et 32,42% après 120 min de temps de réaction, ce résultat augmenté jusqu'à à 81,12 et 76,16% (PS/US/Zn<sub>2</sub> et PS/US/Zn<sub>4</sub>) respectivement après le même temps de réaction lorsque du persulfate a été ajouté au mélange réactionnel. Ce résultat est comparable à celui de Wang et

al. [54] qui ont montré que l'US pourrait améliorer l'activation du système PS par la poudre de  $\text{Fe}^0$  pour la décoloration de l'acide orange 7.

### II.2.6.2 Combinaison d'ultrasons et $\text{H}_2\text{O}_2$ avec SR-POA

Dans cette partie de travail, le peroxyde d'hydrogène  $\text{H}_2\text{O}_2$  et les ultrasons ont été introduits tous les deux en même temps dans les systèmes RS-POA déjà étudiés (dans les circonstances idéales découvertes lors des étapes précédentes) afin de raccourcir le temps de dégradation du BR29. Les tests ont été réalisés à  $40^\circ\text{C}$  sans agitation ni ajustement du pH avec une irradiation US produisant une fréquence ultrasonique de 40 kHz, 5 mg de catalyseurs, et des doses de réactifs de 2 mM de persulfate, 0,2 mM de colorant BR29 et  $\text{H}_2\text{O}_2$  à 1mM.

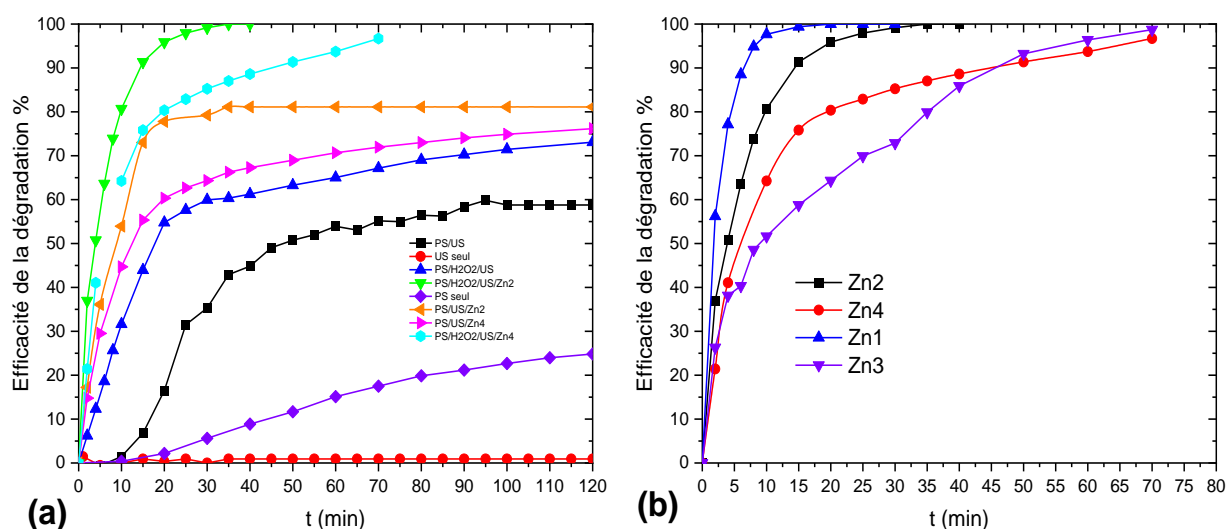


Figure II. 21 Effet de l'US à 40 kHz et de l'ajout de 1 mM  $\text{H}_2\text{O}_2$  sur la dégradation du BR29 : effet de différents systèmes (a) et effet de différents catalyseurs (b).

La figure II.21 présente une comparaison de l'oxydation du BR29 dans des solutions aqueuses par six processus d'oxydation combinés. La figure II.21 (a) montre que seulement 59,04% du BR29 a été éliminé par le système US/PS après 120 minutes, alors que l'ajout de 1 mM  $\text{H}_2\text{O}_2$  a considérablement amélioré le processus de décomposition du BR29 dans le système homogène PS/US/ $\text{H}_2\text{O}_2$  pour atteindre 73,25% après le même temps de réaction. Dans les cas hétérogènes, l'ajout de notre échantillon de catalyseur synthétique ( $\text{Zn}_2$ ) ou catalyseur commercial ( $\text{Zn}_4$ ) au système PS/US peut augmenter l'élimination des colorants à

81,12% et 76,16%, respectivement. Cependant, avec l'ajout de 1 mM de  $H_2O_2$ , le procédé hybride US/PS/ $H_2O_2$ / $Zn_2$  a atteint un pourcentage d'élimination de 100 % après seulement 35 minutes (Figure II.22 (b)), alors qu'avec US/PS/ $H_2O_2$ / $Zn_4$ , il était de 97,03 % après 70 minutes (Figure II.22 (c)). La Figure II.21(b) illustre spécifiquement le processus d'oxydation de BR29 dans le système hybride PS/US/ $H_2O_2$ , en incorporant nos échantillons catalyseur  $Zn_1$ ,  $Zn_2$  et  $Zn_3$ . Il est remarquable que  $Zn_1$  présente une efficacité considérablement améliorée par rapport aux autres catalyseurs. De manière remarquable, une décomposition complète du colorant a été réalisée en seulement 20 minutes en utilisant  $Zn_1$ . En revanche,  $Zn_3$  a nécessité une durée plus longue de 80 minutes pour une décoloration complète. En tenant compte de ces résultats convaincants, nous anticipons que la décoloration de BR29 se produirait à un rythme considérablement accéléré si une agitation était introduite dans notre système (PS/US/ $H_2O_2$ / $Zn$ ). L'ajout d'une agitation favoriserait un meilleur transfert de masse des réactifs et améliorerait le contact entre le catalyseur et le colorant. Par conséquent, la cinétique de réaction serait améliorée, ce qui conduirait à une décoloration accélérée de BR29.

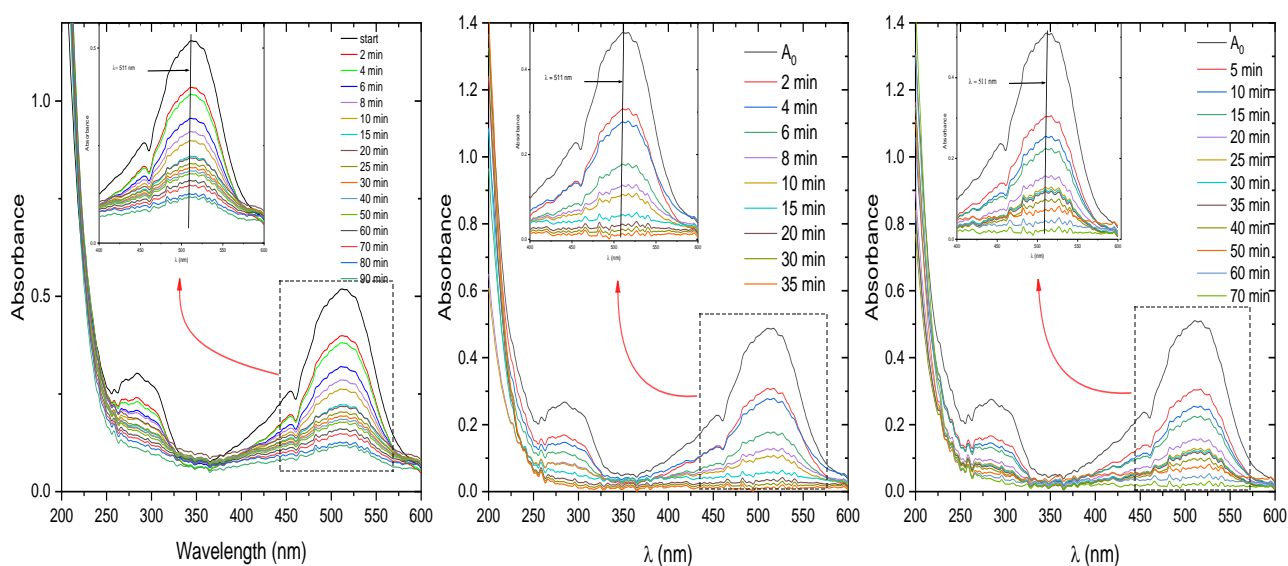


Figure II. 22 Variation du spectre d'absorption UV-Visible au cours de réaction d'oxydation du BR29 : US/PS/ $H_2O_2$  seul (a), US/PS/ $H_2O_2$ / $Zn_2$  (b), US/PS/ $H_2O_2$ / $Zn_2$  (c).

La quantité et le coût de l'énergie utilisée dans un système comme les processus d'oxydations des polluants organique sont des facteurs clés à prendre en compte lors de la comparaison des systèmes, ainsi que leur performance. Les systèmes d'eau et

d'assainissement, ainsi que les méthodes suggérées pour le traitement de l'eau et des eaux usées, ne sont pas exempts du fait que l'énergie est l'un des problèmes et des défis auxquels sont confrontés les gens dans les communautés d'aujourd'hui [56]. La formule suivante est utilisée pour déterminer la consommation d'énergie (kWh/m<sup>3</sup>) dans divers systèmes [57]:

$$EC = \frac{P \times t \times 1000}{V \times 60 \times \log \left( \frac{A_0}{A_t} \right)}$$

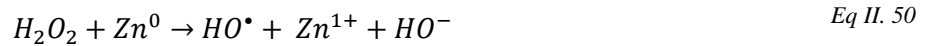
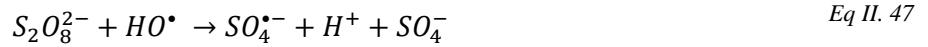
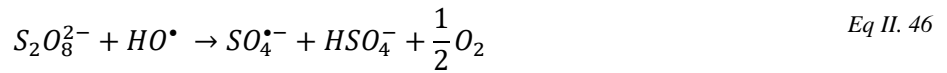
Alors que P est une mesure de l'apport énergétique (en kW) du système sonochimique, t c'est le temps nécessaire pour traiter les eaux usées, V représente le volume de la solution à l'intérieur du réacteur, A<sub>0</sub> et A<sub>t</sub> sont les absorbances correspondant aux les concentrations initiale et finale du BR29, t c'est le temps nécessaire pour traiter les eaux usées, les valeur (1000 et 60) sont utilisé pour la conversion des watts en kilowattheures : kWh = (watts × heures) ÷ 1 000.

Le système hybride US/PS/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Zn<sub>2</sub> a utilisé beaucoup moins d'énergie que les autres systèmes, comme le montrent les résultats. Les résultats révèlent réellement que les consommations d'énergie pour les systèmes US/Zn<sub>2</sub>, US/PS, US/PS/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, US/PS/Zn<sub>2</sub>, et US/PS/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Zn<sub>2</sub> étaient respectivement de 190,52 - 16,41 - 9,92 - 5,12 et 1,60 kWh/m<sup>3</sup>. Le coût du traitement de la solution de BR29 par les différents systèmes US/Zn, US/PS, US/PS/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, US/PS/Zn, et US/PS/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Zn s'est avéré être de 1017- 88- 53- 28- et 5,44 da, respectivement. Ceci en tenant compte du coût de l'électricité en Algérie, qui est équivalent à 5,340 da par kWh/m<sup>3</sup>. Nous pouvons utiliser la même méthodologie pour comparer les consommations énergétiques et les coûts de traitement du BR29 avec ce système hybride en présence de nos échantillons synthétisés. En fait, Zn<sub>1</sub> utilise beaucoup moins d'énergie que les autres catalyseurs 0,91 kWh/m<sup>3</sup> (4 da), alors que Zn<sub>3</sub> et Zn<sub>4</sub> utilisent respectivement 3,68 (20 da) et 3,45 kWh/m<sup>3</sup> (19 da).

#### II.2.6.2.2 Mécanisme de dégradation du BR29 sous le système PS/US/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Zn

Nous pouvons suggérer une voie de décomposition du BR29 par le système hybride US/PS/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Zn sur la base des résultats rapportés ci-dessus. Dans un milieu aqueux, le processus d'oxydation sonochimique entraîne la formation de bulles qui finissent par grossir et s'effondrer. Les espèces réactives de l'oxygène, notamment H•, HO• et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, sont libérées à la suite de la dissociation thermique des molécules d'eau et d'oxygène dans et autour des

bulles de cavitation qui s'effondrent (Eqs. II.37 à II.38).  $S_2O_8^{2-}$  peut être décomposé par ces  $H^\bullet$ ,  $HO^\bullet$  dans le milieu réactionnel pour créer  $SO_4^{\bullet-}$  (Eqs. II.49 et II.50) [55, 56]. En même temps, des radicaux libres comme  $SO_3^{\bullet-}$ ,  $SO_4^{\bullet-}$ ,  $SO_5^{\bullet-}$ ,  $O_2^\bullet$ , et  $HO^\bullet$  seront produits en plus grandes quantités en raison de l'existence d'un catalyseur multi-composé de zinc dans la solution, qui améliore la décomposition de  $S_2O_8^{2-}$  grâce aux effets de leurs différents composants. De plus, l'irradiation aux ultrasons modifie les caractéristiques de la surface du catalyseur, ce qui peut également augmenter la production de ces radicaux libres. En outre, l'irradiation ultrasonore non seulement dégrade directement le polluant mais augmente également la quantité de  $SO_4^{\bullet-}$  en décomposant le  $S_2O_8^{2-}$  (Eq II.52) [55, 57]. En plus des processus mentionnés ci-dessus, les mécanismes de type Fenton-like et sonochimique de  $H_2O_2$  peuvent également avoir lieu dans le milieu réactionnel par l'échantillon de zinc. Ces voies permettent la conversion de  $H_2O_2$  en  $HO^\bullet$  par le biais d'échantillons de catalyseurs multi-composants de zinc et d'ultrasons (Eq II. 53). Enfin, les molécules de BR29 sont oxydées par toutes ces espèces actives en  $CO_2$ ,  $H_2O$  et sous-produits.



### II.3 Conclusion

Dans cette étude, des catalyseurs à base de zinc ont été synthétisés par réduction du sulfate de zinc à l'aide de sulfite de sodium et de thiosulfate de sodium sous air, avec des variations des conditions de pH. Le sulfite de sodium a réussi à réduire le sulfate de zinc dans des conditions neutres et alcalines, tandis que le thiosulfate a donné des résultats uniquement dans des conditions alcalines. Le produit obtenu à l'aide de sulfite de sodium était composé de quatre espèces distinctes de zinc :  $ZnO$ ,  $Na[Zn(OH)]_3(SO_3)_2$ ,  $[Zn(SO_4)(H_2O)_4]_2$  et  $ZnS$ , avec des proportions variables en fonction du pH ( $Zn_1$  et  $Zn_2$ ). En revanche, le thiosulfate de sodium a produit un produit comprenant  $ZnO$  et  $ZnS$  ( $Zn_3$ ).

Les trois catalyseurs synthétisés ont été utilisés dans la dégradation d'un colorant azoïque, le BR29, en présence de persulfate dans différentes conditions opérationnelles. Les résultats ont montré que le catalyseur contenant les quatre espèces présentait une activité supérieure. Par exemple, dans un système homogène avec une concentration diluée de persulfate de 2 mM, la dégradation du Basic Red 29 atteignait 24,83% après 120 minutes à 40 °C. Cependant, avec l'ajout de 5 mg des catalyseurs (Zn<sub>1</sub>, Zn<sub>2</sub> et Zn<sub>3</sub>), les rendements de dégradation augmentaient respectivement à 85,02%, 77,03% et 57,80%, tandis que le ZnO commercial atteignait un rendement de dégradation de 50,21% dans les mêmes conditions. Il a été observé que la présence des espèces ZnS et SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> agissait comme des dopants pour l'activation du persulfate, améliorant ainsi l'efficacité de l'échantillon composite.

Tous les catalyseurs ont présenté un comportement de pseudo-premier ordre lors des processus de dégradation. Le mécanisme de dégradation impliquait trois espèces clés : le radical superoxyde, l'oxygène singulet et le radical sulfate. Notamment, le catalyseur Zn1 a montré un temps de réaction considérablement réduit de 25 minutes pour une décomposition complète, tandis que le ZnO commercial nécessitait environ 70 minutes, même avec l'application supplémentaire d'ultrasons à 40 kHz et l'injection de 1 mM de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

## Références

1. Habibi, M., et al., *Highly impressive activation of persulfate ions by novel ZnO/CuCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanostructures for photocatalytic removal of tetracycline hydrochloride under visible light*. Environmental Technology & Innovation, 2021. **24**: p. 102038.
2. Asgari, G., et al., *Sonophotocatalytic treatment of AB113 dye and real textile wastewater using ZnO/persulfate: Modeling by response surface methodology and artificial neural network*. Environmental research, 2020. **184**: p. 109367.
3. Su, C. and R.D. Ludwig, *Treatment of hexavalent chromium in chromite ore processing solid waste using a mixed reductant solution of ferrous sulfate and sodium dithionite*. Environmental Science & Technology, 2005. **39**(16): p. 6208-6216.
4. Tansman, G., P. Kindstedt, and J. Hughes, *Powder x-ray diffraction can differentiate between enantiomeric variants of calcium lactate pentahydrate crystal in cheese*. Journal of Dairy Science, 2014. **97**(12): p. 7354-7362.
5. Ikono, R., et al., *Effect of PH variation on particle size and purity of nano zinc oxide synthesized by sol-gel method*. Int J Engl Technol, 2012. **12**: p. 5-9.
6. Jay Chithra, M., M. Sathya, and K. Pushpanathan, *Effect of pH on crystal size and photoluminescence property of ZnO nanoparticles prepared by chemical precipitation method*. Acta Metallurgica Sinica (English Letters), 2015. **28**(3): p. 394-404.
7. Kumar, K.M., et al., *Synthesis and characterisation of flower shaped zinc oxide nanostructures and its antimicrobial activity*. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2013. **104**: p. 171-174.
8. Saranya, M., et al., *Growth of CuS nanostructures by hydrothermal route and its optical properties*. Journal of Nanotechnology, 2014. **2014**.
9. Suleiman, M., et al., *Synthesis of nano-sized sulfur nanoparticles and their antibacterial activities*. J Mater Environ Sci, 2015. **6**(2): p. 513-518.

10. Yin, Y., X. Xu, and Z. Zhang, *Synthesis of cadmium sulfide nanoparticles in situ using  $\gamma$ -radiation*. Chemical Communications, 1998(16): p. 1641-1642.
11. Murasheva, K., et al., *Characteristics of copper sulfide nanoparticles obtained in the copper sulfate–sodium thiosulfate system*. Journal of Structural Chemistry, 2017. **58**(7): p. 1383-1390.
12. Pua, F.-L., et al., *Preparation of transition metal sulfide nanoparticles via hydrothermal route*. Sains Malaysiana, 2010. **39**(2): p. 243-248.
13. Yadav, V.D., R. Jain, and P. Dandekar, *Influence of sodium hydroxide in enhancing the surface plasmon resonance of silver nanoparticles*. Materials Research Express, 2017. **4**(8): p. 085015.
14. Hamidani, M., et al., *Highly active copper in dye discoloration via a heterogeneous Fenton-like process*. Journal of the Iranian Chemical Society, 2020. **17**(5): p. 1201-1209.
15. Lafta, S.H., *Effect of pH on structural, magnetic and FMR properties of hydrothermally prepared nano Ni ferrite*. Open Chemistry, 2017. **15**(1): p. 53-60.
16. Thommes, M., et al., *Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)*. Pure and applied chemistry, 2015. **87**(9-10): p. 1051-1069.
17. Xiao, P.-f., L. An, and D.-d. Wu, *The use of carbon materials in persulfate-based advanced oxidation processes: A review*. New Carbon Materials, 2020. **35**(6): p. 667-683.
18. Yang, S., et al., *Activated carbon catalyzed persulfate oxidation of Azo dye acid orange 7 at ambient temperature*. Journal of hazardous materials, 2011. **186**(1): p. 659-666.
19. Liu, F., et al., *Degradation of Acid Orange 7 by an ultrasound/ZnO-GAC/persulfate process*. Separation and Purification Technology, 2018. **194**: p. 181-187.

20. Shu, H.-Y., M.-C. Chang, and S.-W. Huang, *UV irradiation catalyzed persulfate advanced oxidation process for decolorization of Acid Blue 113 wastewater*. Desalination and water treatment, 2015. **54**(4-5): p. 1013-1021.
21. Yang, S., et al., *Degradation efficiencies of azo dye Acid Orange 7 by the interaction of heat, UV and anions with common oxidants: persulfate, peroxymonosulfate and hydrogen peroxide*. Journal of hazardous materials, 2010. **179**(1-3): p. 552-558.
22. Andrewa, O.A., S. Pirgalioglua, and Ş. Doğanb, *Heat activated persulfate oxidation of Reactive Black 5*. Desalination and Water Treatment, 2019. **177**: p. 393-399.
23. Ike, I.A., J.D. Orbell, and M. Duke, *Feasibility, mechanisms, and optimisation of organic pollutant degradation by thermally activated persulphate*. Chemical Engineering Research and Design, 2018. **136**: p. 304-314.
24. Li, B., et al., *Removal of 1, 1, 1-trichloroethane from aqueous solution by a sono-activated persulfate process*. Ultrasonics sonochemistry, 2013. **20**(3): p. 855-863.
25. Ahmadi, S., C.A. Igwegbe, and S. Rahdar, *The application of thermally activated persulfate for degradation of Acid Blue 92 in aqueous solution*. International Journal of Industrial Chemistry, 2019. **10**(3): p. 249-260.
26. Peternel, I., et al., *UV-assisted persulfate oxidation: the influence of cation type in the persulfate salt on the degradation kinetics of an azo dye pollutant*. Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis, 2013. **108**(1): p. 17-39.
27. Fan, J., et al., *Mackinawite (FeS) activation of persulfate for the degradation of p-chloroaniline: surface reaction mechanism and sulfur-mediated cycling of iron species*. Chemical Engineering Journal, 2018. **333**: p. 657-664.
28. Deng, S., et al., *Mechanochemically synthesized S-ZVIbm composites for the activation of persulfate in the pH-independent degradation of atrazine: Effects of sulfur dose and ball-milling conditions*. Chemical Engineering Journal, 2021. **423**: p. 129789.

29. Jaggi, N., M. Giri, and K. Yadav, *Absorption and fluorescence spectra of disperse red 19-An azo dye*. 2013.
30. Liang, C. and I.-L. Lee, *In situ iron activated persulfate oxidative fluid sparging treatment of TCE contamination—A proof of concept study*. Journal of contaminant hydrology, 2008. **100**(3-4): p. 91-100.
31. Zhou, J., et al., *Persulfate activation by MnCuS nanocomposites for degradation of organic pollutants*. Separation and Purification Technology, 2021. **261**: p. 118290.
32. Baig, A., et al., *Relationships among carbonated apatite solubility, crystallite size, and microstrain parameters*. Calcified Tissue International, 1999. **64**: p. 437-449.
33. Okada, K., et al., *Relationship between formation conditions, properties, and crystallite size of boehmite*. Journal of colloid and interface science, 2002. **253**(2): p. 308-314.
34. Liu, Z., et al., *A novel heterogeneous system for sulfate radical generation through sulfite activation on a CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanocatalyst surface*. Journal of Hazardous Materials, 2017. **324**: p. 583-592.
35. Das, T.N., *Reactivity and role of SO<sub>5</sub>•-radical in aqueous medium chain oxidation of sulfite to sulfate and atmospheric sulfuric acid generation*. The Journal of Physical Chemistry A, 2001. **105**(40): p. 9142-9155.
36. Zhou, Y., et al., *Applications and factors influencing of the persulfate-based advanced oxidation processes for the remediation of groundwater and soil contaminated with organic compounds*. Journal of hazardous materials, 2018. **359**: p. 396-407.
37. Wang, W., et al., *Different activation methods in sulfate radical-based oxidation for organic pollutants degradation: Catalytic mechanism and toxicity assessment of degradation intermediates*. Science of the Total Environment, 2021. **772**: p. 145522.
38. Kuo, D.T., D.W. Kirk, and C.Q. Jia, *The chemistry of aqueous S (IV)-Fe-O<sub>2</sub> system: state of the art*. Journal of Sulfur Chemistry, 2006. **27**(5): p. 461-530.

39. Ghanbari, F. and M. Moradi, *Application of peroxymonosulfate and its activation methods for degradation of environmental organic pollutants*. Chemical Engineering Journal, 2017. **310**: p. 41-62.
40. Guan, Y.-H.M.J., Ren Y.-M. Liu Y.-L. Xiao J.-Y. Lin L.-q. Zhang C. Water Res, 2013. **47**: p. 5431-5438.
41. Mansor, M., et al., *Insights into the biogeochemical cycling of cobalt: precipitation and transformation of cobalt sulfide nanoparticles under low-temperature aqueous conditions*. Environmental Science & Technology, 2020. **54**(9): p. 5598-5607.
42. Yuan, Y., et al., *Rapid oxidation of paracetamol by Cobalt (II) catalyzed sulfite at alkaline pH*. Catalysis Today, 2018. **313**: p. 155-160.
43. Chen, Y., et al., *Degradation of the  $\beta$ -blocker propranolol by sulfite activation using FeS*. Chemical Engineering Journal, 2020. **385**: p. 123884.
44. Hayon, E., A. Treinin, and J. Wilf, *Electronic spectra, photochemistry, and autoxidation mechanism of the sulfite-bisulfite-pyrosulfite systems. SO<sub>2</sub>-, SO<sub>3</sub>-, SO<sub>4</sub>-, and SO<sub>5</sub>-radicals*. Journal of the American Chemical Society, 1972. **94**(1): p. 47-57.
45. Fan, J., H. Qin, and S. Jiang, *Mn-doped g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composite to activate peroxymonosulfate for acetaminophen degradation: the role of superoxide anion and singlet oxygen*. Chemical Engineering Journal, 2019. **359**: p. 723-732.
46. Ike, I.A., et al., *Critical review of the science and sustainability of persulphate advanced oxidation processes*. Chemical Engineering Journal, 2018. **338**: p. 651-669.
47. Wei, Z., F.A. Villamena, and L.K. Weavers, *Kinetics and mechanism of ultrasonic activation of persulfate: an in situ EPR spin trapping study*. Environmental science & technology, 2017. **51**(6): p. 3410-3417.
48. Nasserri, S., et al., *Degradation kinetics of tetracycline in aqueous solutions using peroxydisulfate activated by ultrasound irradiation: effect of radical scavenger and water matrix*. Journal of Molecular Liquids, 2017. **241**: p. 704-714.

49. Yin, R., et al., *Enhanced peroxymonosulfate activation for sulfamethazine degradation by ultrasound irradiation: performances and mechanisms*. Chemical Engineering Journal, 2018. **335**: p. 145-153.
50. Guo, J., et al., *Degradation of nitrobenzene by sodium persulfate activated with zero-valent zinc in the presence of low frequency ultrasound*. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2017. **78**: p. 137-143.
51. Monteagudo, J., et al., *Sono-activated persulfate oxidation of diclofenac: degradation, kinetics, pathway and contribution of the different radicals involved*. Journal of hazardous materials, 2018. **357**: p. 457-465.
52. Gagol, M., A. Przyjazny, and G. Boczkaj, *Wastewater treatment by means of advanced oxidation processes based on cavitation—a review*. Chemical Engineering Journal, 2018. **338**: p. 599-627.
53. Weng, C.-H. and K.-L. Tsai, *Ultrasound and heat enhanced persulfate oxidation activated with Fe0 aggregate for the decolorization of CI Direct Red 23*. Ultrasonics sonochemistry, 2016. **29**: p. 11-18.
54. Wang, X., et al., *Degradation of Acid Orange 7 by persulfate activated with zero valent iron in the presence of ultrasonic irradiation*. Separation and Purification Technology, 2014. **122**: p. 41-46.
55. Shah, N.S., et al., *Synergistic effects of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> in the gamma radiation induced degradation of congo-red dye: Kinetics and toxicities evaluation*. Separation and Purification technology, 2020. **233**: p. 115966.
56. Khan, J.A., et al., *Degradation kinetics and mechanism of desethyl-atrazine and desisopropyl-atrazine in water with OH and SO<sub>4</sub><sup>-</sup> based-AOPs*. Chemical Engineering Journal, 2017. **325**: p. 485-494.
57. Pirsahab, M. and N. Moradi, *Sonochemical degradation of pesticides in aqueous solution: investigation on the influence of operating parameters and degradation pathway—a systematic review*. RSC advances, 2020. **10**(13): p. 7396-7423.



## *Chapitre III*

# *Amélioration de la performance d'oxydation des systèmes Zinc/Persulfate par des champs magnétiques externes*

## Chapitre III

### *Amélioration de la performance d'oxydation des systèmes Zinc/Persulfate par des champs magnétiques externes (CME)*

#### **Introduction**

Les procédés d'oxydation avancés (POA) ont été largement utilisés pour le traitement des eaux usées contenant divers contaminants organiques. Parmi ces procédés, les systèmes à base de sulfate (RS-POA) ont démontré d'excellentes performances dans la dégradation des contaminants organiques [1, 2]. Ces réactions impliquent la formation d'espèces radicalaires extrêmement réactives, telles que les radicaux hydroxyles ( $HO^{\bullet}$ ) et les radicaux sulfates ( $SO_4^{\bullet-}$ ), qui sont capables de dégrader efficacement quasiment tous les composés organiques. Ces espèces réactives sont produites lorsqu'un agent oxydant, tel que le peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$ ) ou les persulfates (PS), interagit avec un catalyseur, la lumière UV, l'irradiation US, ou tout ce qui précède combiné en même temps comme nous l'avons vu dans les chapitres précédents. Cependant, des problèmes tels que les limitations de transport de masse, la faible activité du catalyseur ou bien la faible efficacité de la dégradation due à l'absence de méthodes d'activation efficaces peuvent limiter l'efficacité des RS-POA. Ces dernières années, l'application de champs magnétiques externes (CME) a été présentée comme une méthode prometteuse pour améliorer l'efficacité des POA à base de sulfate [3-5]. L'utilisation de champs magnétiques peut induire divers phénomènes physico-chimiques qui favorisent l'activation du persulfate et son interaction avec les polluants cibles, ce qui conduit à une dégradation plus efficace [5].

Les POA assistés par champ magnétique impliquent l'application d'un champ magnétique externe pendant le processus de traitement par le biais de matériaux magnétiques tels que les aimants ou de générateurs de champ magnétique électrique tels que les bobines. Des études ont montré que l'application de champs magnétiques peut augmenter la formation de radicaux sulfates, ce qui entraîne une dégradation plus efficace des contaminants [3, 4]. De plus, les champs magnétiques peuvent améliorer le transport des réactifs vers la surface du catalyseur, ce qui améliore encore les réactions. Cependant, les conditions optimales pour le

champ magnétique, telles que l'intensité, la fréquence et la durée du champ, et les effets de ces paramètres sur les POA doivent être étudiés pour optimiser le processus.

Dans la première partie de ce chapitre, nous avons étudié la dégradation du BR29 par le persulfate en milieu homogène en présence du champ magnétique. Différents paramètres ont été étudiés tels que la température, le pH initial de la solution du colorant, l'intensité du champ magnétique et son orientation. Il est bien établi que l'ajout d'un catalyseur active le persulfate [6]. L'ajout d'un catalyseur au système précédent peut encore améliorer l'activation du persulfate en renforçant les processus radicalaires et en augmentant le transfert de masse entre le catalyseur et le polluant. C'est pourquoi, dans la deuxième partie de ce chapitre, nous avons étudié l'efficacité de dégradation du BR29 par le persulfate activé par les catalyseurs synthétisés et en présence d'un champ magnétique externe. Dans ce cas, les paramètres tels que l'intensité du champ magnétique et la masse du catalyseur ont été optimisés.

### **III.1 Matériels et méthodes**

#### **III.1.1 Réactifs chimiques utilisés**

Les différents réactifs ont été utilisés sans purification et chaque solution a été préparée avec de l'eau distillée.

- Basic Red 29 (Sigma Aldrich, 19 %) (C.I. 11460), abréviation : BR29, de formule chimique :  $C_{19}H_{17}ClN_4S$ , et de masse moléculaire : 368,88 g/mol, le tableau I.2 du chapitre I présente ses caractéristiques physico-chimiques.
- Persulfate de Potassium (99 %, Sigma Aldrich), de formule chimique:  $K_2S_2O_8$ , et de masse moléculaire : 270,322 g/mol.
- Les 3 catalyseurs :  $Zn_2$ ,  $Zn_3$  et  $Zn_4$  (fabriqués en laboratoire, chapitre II).

#### **III.1.2 Mode opératoire**

Afin d'obtenir une efficacité maximale de dégradation des colorants azoïques tels que le Basic Red 29 (BR29), nous avons mené une série d'expériences en utilisant un système de réacteur discontinu pour optimiser le processus d'activation du persulfate par les champs magnétiques externes. Tout d'abord, nous avons étudié l'effet d'un champ magnétique externe sur l'efficacité de la dégradation du colorant BR29 en utilisant un système homogène d'une solution aqueuse contenant uniquement le colorant BR29 et le persulfate. Différentes

conditions opératoires ont été étudiées, telles que l'effet de l'orientation du champ magnétique, la température de réaction, le pH initial de la réaction, l'effet de l'intensité du champ magnétique ainsi que la vérification du phénomène de mémoire magnétique. Ensuite, nous avons étudié les performances d'un système hétérogène en utilisant les catalyseurs  $Zn_2$ ,  $Zn_3$  et  $Zn_4$  synthétisés dans le deuxième chapitre. Différents aimants à anneau avec différents diamètres ont été utilisés pour créer le champ magnétique externe. Les diamètres extérieurs ( $R_a$ ) de ces aimants annulaires vont de 2 à 4 cm, tandis que les diamètres intérieurs ( $R_i$ ) vont de 1 à 2,15 cm (voire Figure III.1).

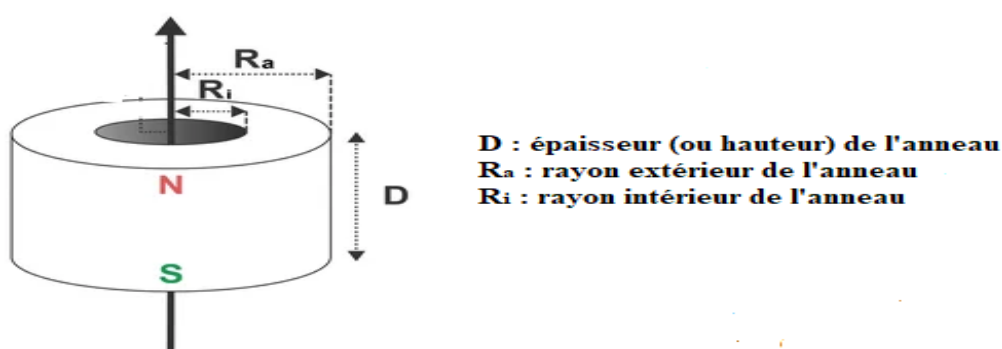


Figure III. 1 Schéma d'un aimant annulaire avec les illustrations des diamètres extérieurs ( $R_a$ ) et intérieurs ( $R_i$ ) (photo depuis internet)

L'expérience typique consiste à mélanger 50 ml de solution de BR29 préparée à une certaine concentration, avec 50 ml de  $K_2S_2O_8$ . Le champ magnétique externe a été fourni en plaçant l'aimant en bas du bécher. Les expériences ont été réalisées dans des béchers cylindriques en pyrex de 250 et 100 ml. Les réacteurs ont été maintenus à une température constante de  $20^\circ C$  grâce à un bain thermostaté et avec l'utilisation d'un agitateur magnétique à 100 tr/min. NaOH et  $H_2SO_4$  avec une concentration de 0,05M ont été utilisés pour ajuster le pH des solutions. Tout au long du processus d'oxydation, des échantillons de 2 mL de la solution ont été prélevés à l'aide d'une seringue pour effectuer des mesures d'absorbance spectrophotométriques. Le spectrophotomètre UV-Vis (LigthWave II, BioChem) a été utilisé pour suivre l'efficacité de la dégradation de la solution au cours du temps, et la concentration restante du colorant BR29 a été calculée en mesurant l'absorbance à 511 nm. L'efficacité de la dégradation du BR29 a été déterminée en soustrayant l'absorbance initiale ( $A_0$ ) de l'absorbance à différents intervalles de temps ( $A_t$ ).

$$\text{Efficacité de dégradation (\%)} = \left( \frac{A_0 - A_t}{A_0} \right) \times 100 \quad \text{Eq III.1}$$

De plus, comme le processus d'oxydation suit un ordre pseudo-premier, l'équation suivante peut être appliquée :

$$\ln \frac{A_0}{A_t} = k_1 \cdot t \quad \text{Eq III.2}$$

Où  $k_1$  est la constante de vitesse du modèle du première ordre ( $\text{min}^{-1}$ ),  $A_0$  est l'absorbance initiale du BR29,  $A_t$  est l'absorbance de colorant au temps spécifique  $t$  (min), puisque la valeur de coefficient de détermination  $R^2$  de la courbe  $\ln \frac{A_0}{A_t}$  en fonction de temps est supérieurs à 0.95 cas veut dire que les données expérimentales suivent bien le modèle du pseudo-ordre du premier ordre.

## III.2 Résultats et Discussion

### III.2.1 Effet de l'orientation du champ magnétique

Dans les systèmes de traitement de l'eau assistés par champ magnétique, l'un des éléments les plus importants est l'orientation du champ magnétique. En effet, en raison de l'effet de Lorentz (LF), les particules chargées se déplacent plus rapidement et ont une orientation différente selon l'endroit où sont placés les aimants [7, 8]. Afin d'examiner comment l'orientation du champ magnétique affecte l'élimination du BR29 par oxydation, un premier schéma d'exposition magnétique a été utilisé (Figure III.2(a)) avec un aimant annulaire de 2 cm posé au fond du bécher. Un deuxième mode a été utilisé qui consiste à mettre sur les côtés du bécher deux aimants annulaires de même diamètre (2 cm) pour la répulsion ou l'attraction bipolaire (Figure III.2(b)). Chaque expérience a été réalisée dans un bécher de 250 ml avec les conditions suivantes : température de fonctionnement de 20 °C avec un pH naturel 5,6 (sans ajustement), vitesse d'agitation mécanique de 100 tr/min, concentrations des réactifs de 2 mM pour le persulfate et 0,2 mM pour le colorant BR29.

Le résultat illustré dans la figure III.3 (a) montre que l'ajout de champs magnétiques statique généré par l'aimant de 2 cm améliore de façon significative l'efficacité de l'oxydation dans les deux formes d'exposition. Cette amélioration d'efficacité fait référence à l'activation du persulfate par le champ magnétique malgré le fait que la réaction se déroule à basse température. En effet, lorsque le champ magnétique a été appliqué à partir du fond du bécher,

l'efficacité de l'oxydation a atteint 70,88% après 120 minutes de réaction de dégradation. En l'absence du champ magnétique seulement 11,39% d'oxydation de BR29 a été obtenue après le même temps de réaction. Une amélioration considérable de l'efficacité de l'oxydation a été obtenue lorsque les deux aimants ont été appliqués sur les côtés engendrant une dégradation du BR29 de 67,29% après 120 minutes de réaction.

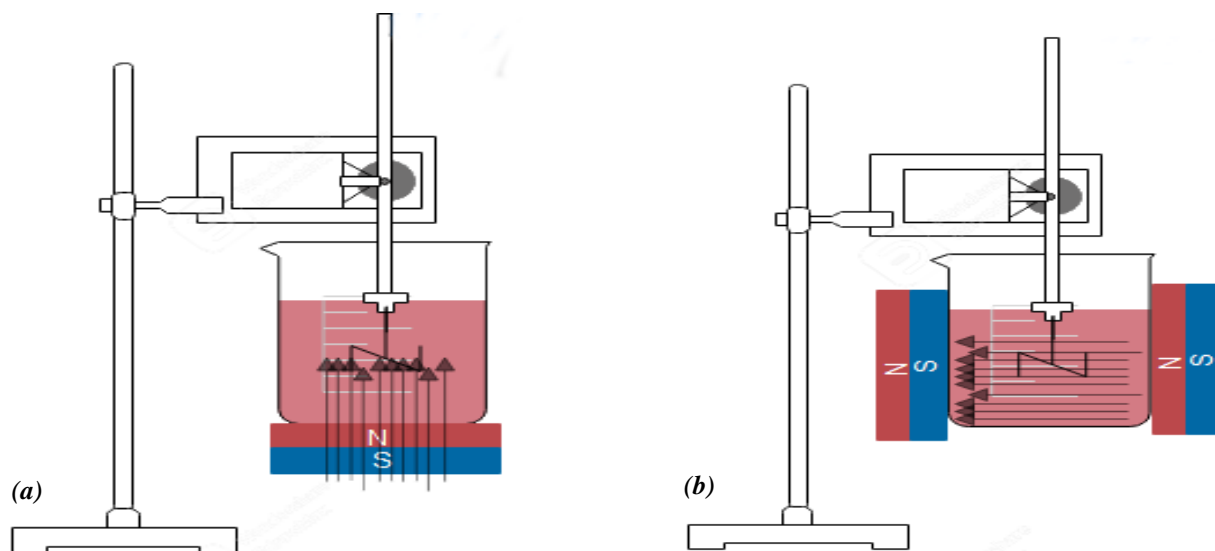


Figure III. 2 Montage schématique de l'expérience de l'effet d'orientation du champ magnétique : champ magnétique (CM) généré par un aimant situé en bas (a) et sur les côtés (b) du bécher de réaction de décoloration du BR29.

L'activation du persulfate par un champ magnétique fait référence au processus dans lequel l'énergie du champ magnétique est utilisée pour augmenter la réactivité des ions persulfate et améliorer la vitesse de dégradation des polluants dans les processus de traitement des eaux. Le mécanisme d'activation est basé sur l'interaction entre le champ magnétique et les particules chargées (ions) en mouvement dans la solution de persulfate [7, 9]. Lorsqu'un champ magnétique est appliqué, il peut générer une force magnétique sur les ions de persulfate chargés, ce qui les fait se déplacer dans un mouvement circulaire [7]. Ce mouvement peut augmenter le taux de collision entre les ions persulfate et les polluants, ce qui entraîne une augmentation de la vitesse globale de dégradation. En outre, le champ magnétique peut également générer des courants électriques dans la solution, ce qui peut encore accroître la réactivité des ions persulfate et améliorer leur capacité à décomposer les polluants [7, 10]. L'étude cinétique du processus d'oxydation en présence de champs magnétiques démontre que la réaction suit un pseudo-premier ordre. En effet, les résultats montrent que l'application de

CM appliqué au fond du bécher a augmenté la vitesse de réaction d'oxydation d'environ 13 fois (de 0,0009 à 0,011 min<sup>-1</sup>), tandis que le CM appliqué sur les côtés montre également une amélioration significative de la constante vitesse de réaction d'environ 10 fois comme il est illustré dans la figure III.3 (b).

La figure III.3 (c) montre que l'exposition de la solution à un champ magnétique sur les deux côtés avec attraction bipolaire présente de meilleures performances dans l'accélération de l'activation du persulfate que le cas de répulsion. En effet, 67,29 % d'efficacité d'oxydation a été obtenue dans le cas de l'attraction après 2 heures de réaction alors que seulement 29,32% ont été obtenus dans le cas de la répulsion après le même temps de réaction, et cela est incontestablement dû à l'influence de l'orientation du champ magnétique. Le résultat montre également que, dans l'expérience utilisant un aimant en bas du bécher, le fait de placer le pôle sud ou nord en premier n'avait aucune influence sur l'efficacité de l'oxydation de la réaction.

La théorie suggère que le mouvement accru des particules chargées induit par les champs magnétiques statiques pourrait être responsable de l'amélioration de l'efficacité de l'oxydation. La validité de cette hypothèse peut être confirmée en répétant les expériences dans un bécher de 100 ml, car un bécher plus petit entraînerait des collisions plus importantes entre les ions persulfate et les polluants. Les résultats montrent que lorsque le champ magnétique a été appliqué aux systèmes, une amélioration significative a été obtenue. En effet, en l'absence de champ magnétique, seulement 16,03 % d'oxydation du BR29 ont été atteints après 120 minutes de réaction dans un bécher de 100 ml, et l'efficacité de la réaction d'oxydation réalisée dans un bécher de 250 ml n'était pas très différente et a atteint 11,39 % comme le montre la figure III.3 (d).

Ce résultat suggère que la faible activation du PS et la faible collision entre les polluants et les ions persulfates est due à la basse température à laquelle les réactions ont été effectuées. En plaçant un aimant au fond du bécher de 100 ml, le processus de dégradation s'est nettement amélioré avec une efficacité de 83,96 %. En revanche, l'efficacité n'était que de 70,88 % dans le bécher de 250 ml.

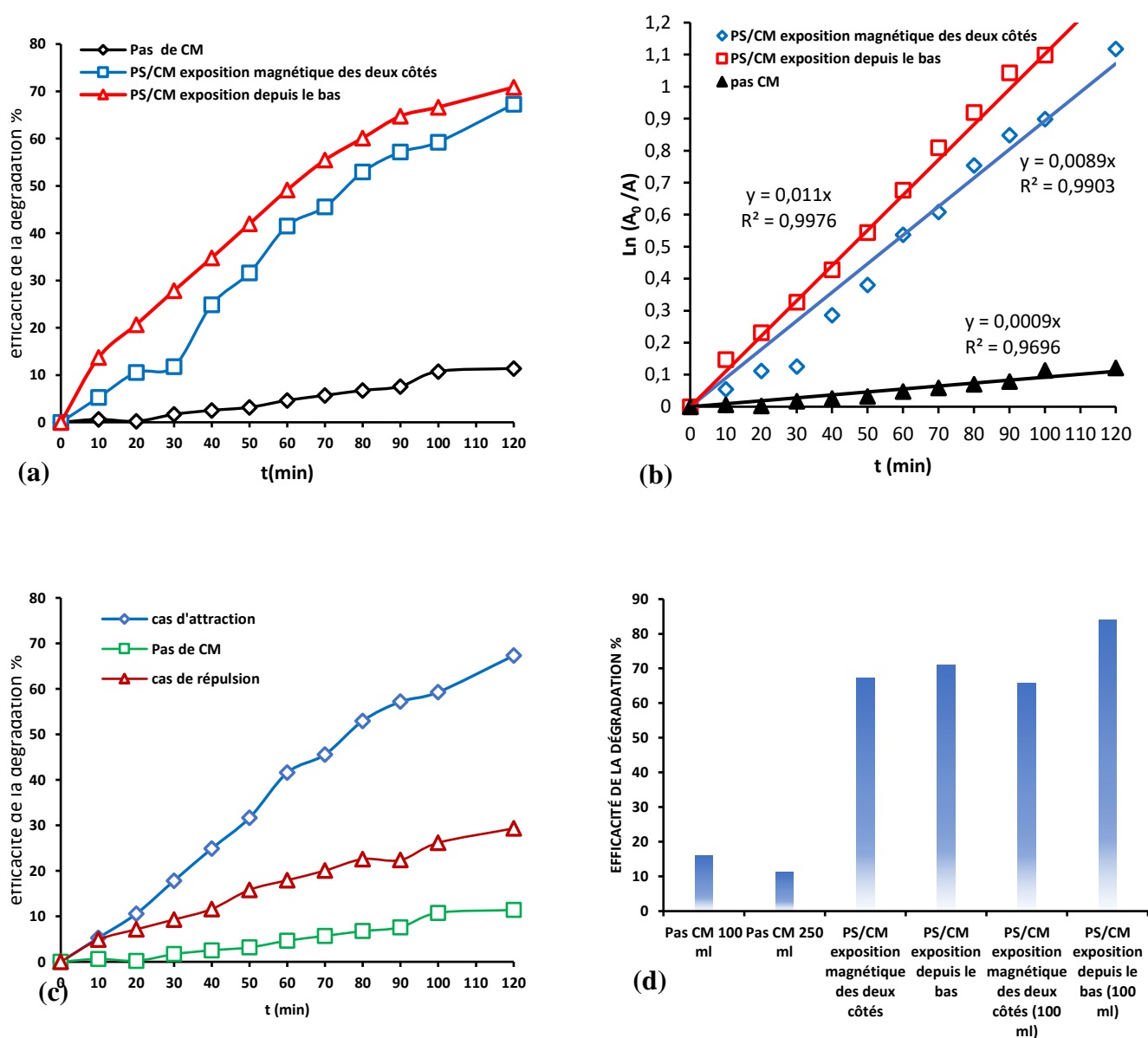


Figure III. 3 Effet de l'orientation du champ magnétique sur la dégradation du colorant Basic Red 29 (BR29) : comparaison entre le CM généré par un aimant situé en bas et sur les côtés d'une fiole de 250 ml (a), la cinétique de la dégradation du CM en bas et sur les côtés (b), l'effet de la répulsion ou de l'attraction bipolaire (c) et la comparaison entre la réaction réalisée dans une fiole de 100 ml et une fiole de 250 ml.

### III.2.2 Effet de l'intensité du champ magnétique

L'efficacité de l'activation du persulfate peut être influencée de manière significative par l'intensité du champ magnétique qui peut varier en fonction de l'application spécifique et de la méthode employée. En général, des intensités de champ magnétique plus élevées peuvent

renforcer l'activation du persulfate et accélérer les processus chimiques [5, 11]. Pour étudier cette hypothèse, des expériences ont été menées en utilisant deux aimants de différents diamètres (2,5 et 4 cm) pour générer des intensités de champs magnétiques statiques différents dans des conditions de réaction suivantes : une température de 20°C, une agitation mécanique de 100 tr/min et des concentrations de réactifs de 2 mM pour le PS et de 0,2 mM pour le colorant BR29 avec un pH naturel (non ajusté). Des béchers de 100 ml et de 250 ml ont été utilisés tout au long des expériences, afin d'avoir 2 hauteurs de liquide différentes.

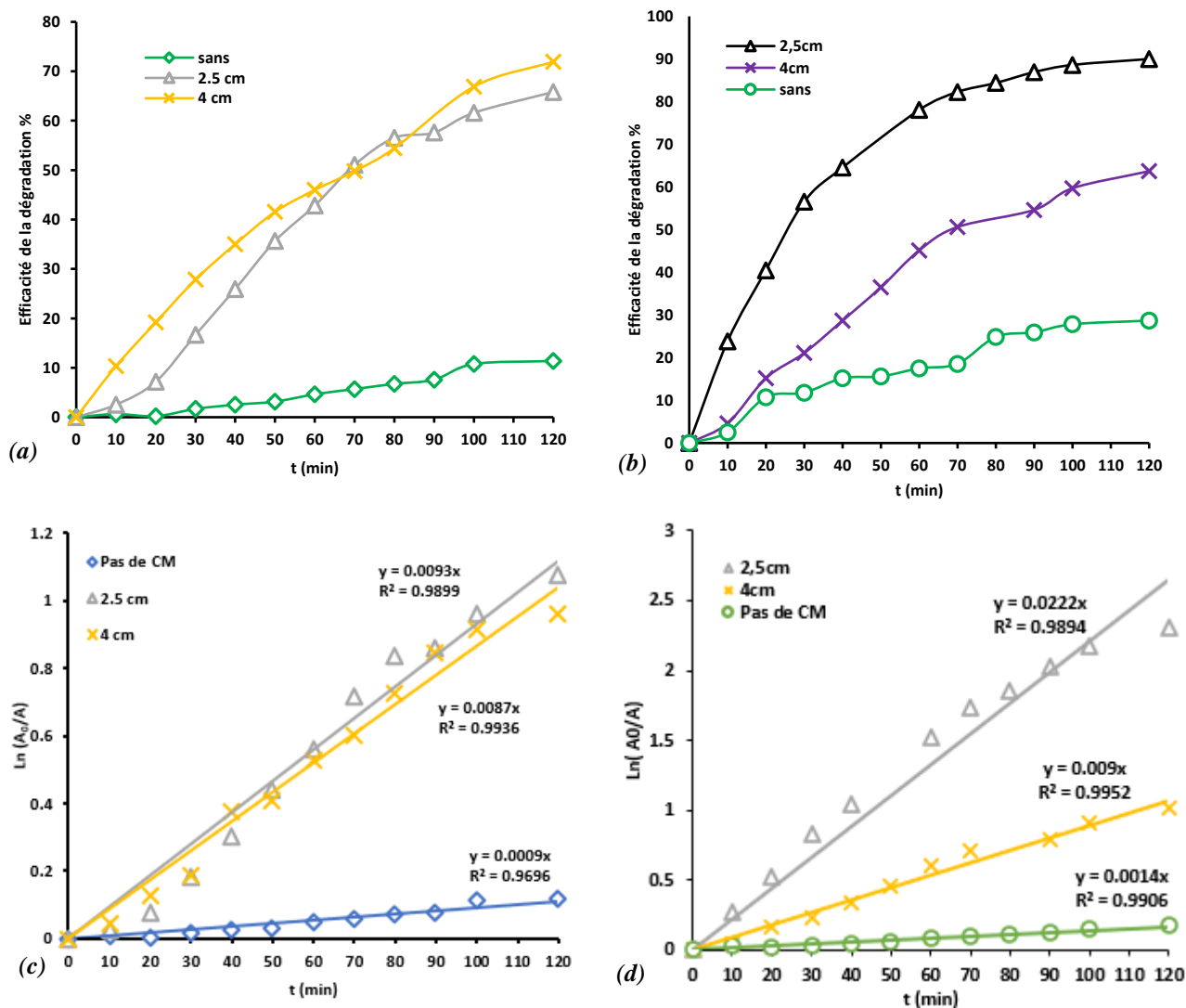


Figure III. 4 Effet de l'intensité du champ magnétique: réaction d'oxydation menée en bécher 250 ml (a), menée en bécher 100 ml (b), la cinétique de dégradation réaction d'oxydation menée en bécher 250 ml (c) et cinétique de dégradation réaction d'oxydation menée en bécher 100 ml (d).

Les figures III.4 (a) et (b) montrent que l'intensité du champ magnétique a un effet plus prononcé sur les réactions menées dans des béchers de 100 ml que dans des béchers de 250 ml.

Plus précisément, en l'absence du champ magnétique, la dégradation du BR29 dans le bécher de 100ml a enregistré 16,03% après 120 minutes. L'efficacité a augmenté jusqu'à 90% en présence de l'aimant de 2,5cm et 63,71% avec l'aimant de 4cm après le même temps de réaction. Dans notre étude, l'aimant de 2,5 cm a montré des performances supérieures à celles de l'aimant de 4 cm, ce qui est cohérent avec les résultats rapportés par Meijing Wang et al. [12]. Avec le bécher de 250ml, l'efficacité enregistrée en l'absence du champ magnétique était de 11%, elle a augmentée jusqu'à 65,82% et 71,94% en présence des aimants de diamètres 2,5 et 4cm respectivement. Ainsi, l'effet du champ magnétique est plus visible sur les liquides hauts et étroits (100ml) que sur les liquides plats et étalés (250ml) [7, 11].

D'un autre côté, il faut signaler que l'intensité du champ magnétique généré par un aimant ne peut être déterminée par sa seule taille, mais dépend de divers facteurs tels que le matériau et la géométrie de l'aimant et la méthode utilisée pour générer le champ magnétique. Par exemple, un aimant plus petit constitué d'un matériau magnétique plus puissant, tel que le néodyme, peut posséder un champ magnétique plus puissant qu'un aimant plus grand constitué d'un matériau magnétique plus faible [12]. La taille de l'aimant n'est donc pas un indicateur suffisant de l'intensité de son champ magnétique. Les résultats de l'étude cinétique ont révélé que l'impact de l'exposition d'une solution au champ magnétique (CM) sur la constante de vitesse de la réaction d'oxydation du BR29 était plus important dans les réactions effectuées dans un bécher de 100 ml que dans un bécher de 250 ml. En présence d'un aimant de 2,5 cm, la constante de vitesse a été multipliée par 15,85 dans le bécher de 100 ml par rapport à la réaction effectuée sans CM (de 0,0014 à 0,0222 min<sup>-1</sup>), tandis qu'un aimant de 4 cm n'a augmenté la constante de vitesse de la réaction que de 6,42 fois (de 0,0014 à 0,009 min<sup>-1</sup>). Cela indique qu'un aimant de 2,5 cm est plus efficace qu'un aimant de 4 cm. Inversement, la réaction d'oxydation effectuée dans le bécher de 250 ml avec un aimant de 2,5 cm a augmenté la constante de vitesse de la réaction de 10,93 fois (de 0,0009 à 0,0093 min<sup>-1</sup>), et le résultat n'a pas été très différent avec l'aimant de 4 cm puisqu'une augmentation presque similaire de 9,66 fois (de 0,0009 à 0,0087 min<sup>-1</sup>) a été obtenue.

### III.2.3 Effet de la température

L'efficacité de la RS-POA assistée par champ magnétique est fortement influencée par la température de réaction. En effet, la température peut affecter les propriétés magnétiques de l'aimant lui-même, entraînant des changements dans l'intensité du champ magnétique qu'il

produit, un phénomène connu sous le nom de dépendance magnétique à la température [6, 13, 14]. Pour étudier ce paramètre, une gamme de températures allant de 20 à 60 °C a été testée en utilisant des aimants de différentes tailles (2,5 et 4 cm) qui produisent différentes intensités de champ magnétique, dans des béchers de 100 ml et 250 ml, et une vitesse d'agitation mécanique de 100 tpm avec un pH naturel 5,8 (non ajusté). Les concentrations de réactifs ont été fixées à 2 mM pour le persulfate et 0,2 mM pour le colorant BR29.

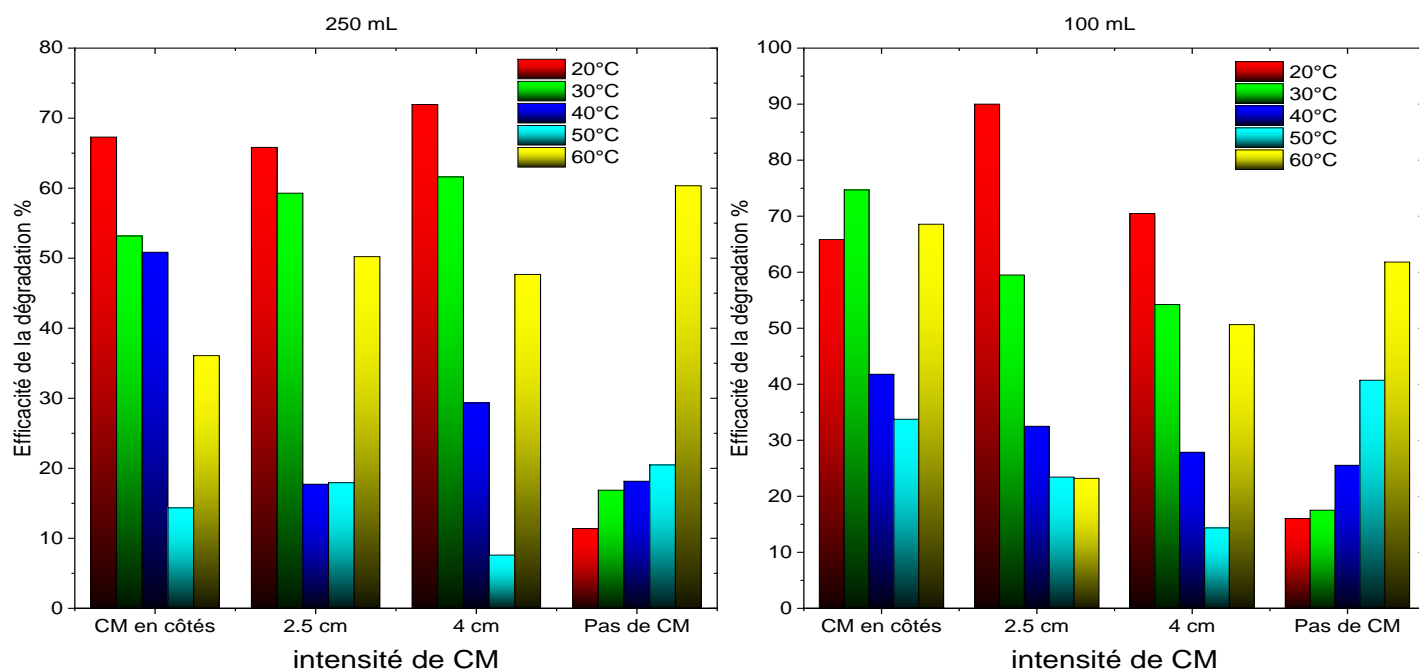


Figure III. 5 Effet de dépendance à la température: réaction menée en bécher 100 ml (a) et réaction menée en bécher 250 ml (b).

Les résultats obtenus montrent qu'en l'absence du champ magnétique (CM), l'augmentation de la température accroît la réactivité du persulfate et la vitesse des réactions chimiques, ce qui se traduit par une activation et une élimination plus efficace du BR29. Par exemple, les rendements d'élimination obtenus étaient de 11,39, 16,86, 18,14, 20,46 et 60,33% pour des températures de 20, 30, 40, 50 et 60 °C, respectivement, pour les réactions menées dans le bécher de 250 ml. Des résultats similaires ont été observés pour la réaction menée dans un bécher de 100 ml (Figure III.5). Cependant, en présence du champ magnétique, l'efficacité de l'oxydation du BR29 a diminué avec l'augmentation de la température. Par exemple, dans une réaction d'oxydation réalisée dans un bécher de 100 ml en présence de l'aimant de 2,5 cm,

90% du BR29 ont été dégradés à 20°C après 120 min de réaction. Lorsque la température de réaction a augmenté à 30, 40, 50 et 60°C, les efficacités d'oxydation du BR29 ont diminué, enregistrant 59,49- 32,48- 23,4 et 23,20 % respectivement après le même temps de réaction. La même tendance a été observée dans les expériences utilisant le bécher de 250 ml, où l'efficacité d'oxydation du BR29 s'est avérée être la plus élevée à la température de 20 °C enregistrant 65,82 % avec l'aimant de 2,5 cm et diminuer au fur et à mesure de l'augmentation de la température atteignant 59,28- 17,72- 17,93 et 50,21% à 30, 40, 50 et 60°C respectivement.

Ces résultats indiquent que la température de réaction a un impact significatif sur l'efficacité des réactions d'oxydation assistées par champ magnétique, des températures basses entraînant généralement des efficacités d'oxydation élevées. Des résultats similaires ont été observés lorsque le champ magnétique était appliqué en mode attraction bipolaire des deux côtés. Les résultats correspondants sont présentés dans la figure III.5 (a) et (b) qui montre une nette tendance à la baisse de l'efficacité d'oxydation avec l'augmentation de la température. En outre, des spectres pris pendant le processus de dégradation montrés sur les figures III.6 (a) et (b), confirment ces résultats.

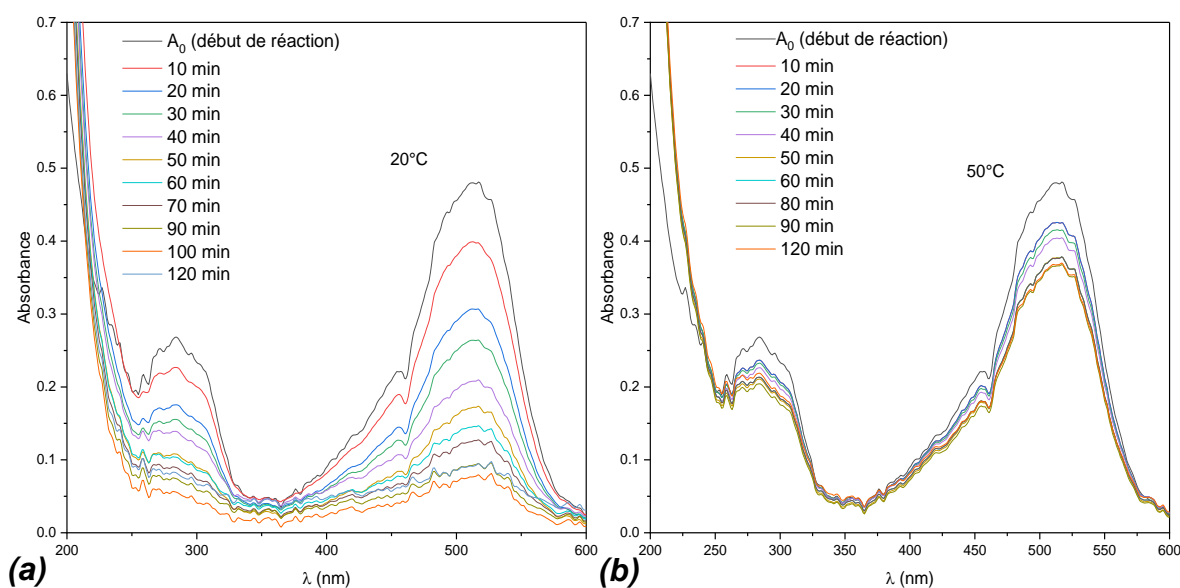


Figure III. 6 Variation du spectre d'absorption UV-Visible au cours de réaction d'oxydation menée dans un bécher 100mL du BR29 par PS exposé à un CM généré par un aimant 2,5 à une température de : 20°C (a) et 50°C (b)

Ces résultats pourraient s'expliquer par le fait que la température influence l'intensité du champ magnétique d'un aimant en affectant le moment magnétique du matériau [15, 16]. À haute température, le mouvement thermique aléatoire des électrons dans un matériau peut les rendre moins ordonnés, ce qui peut entraîner une réduction du moment magnétique du matériau [15, 17]. Cette réduction du moment magnétique entraîne une réduction de l'intensité du champ magnétique généré par le matériau. D'autre part, à basse température, le moment magnétique d'un aimant peut augmenter en raison de l'alignement accru des électrons. Cela peut conduire à une augmentation de l'intensité du champ magnétique généré par le matériau [16, 18].

#### **III.2.4 Effet du pH initial de la solution du colorant**

Outre l'intensité du champ magnétique, la valeur du pH des solutions a été identifiée comme un facteur externe influençant le processus RS-POA [5, 16]. Afin d'évaluer l'impact de la variation du pH des solutions sur le système d'oxydation assisté par les champs magnétiques, différentes valeurs allant de 2 à 11 ont été testées sous les conditions opératoires suivantes, 20°C, 100 tr/min d'agitation mécanique, 2 mM PS et 0,2 mM BR29. Ces tests ont été effectués dans des béchers de 250 ml.

Un pH neutre ou légèrement alcalin est idéal pour l'activation du persulfate en l'absence du champ magnétique, comme l'illustre la figure III.7. Néanmoins, en appliquant le CM à différentes intensités (aimants de 2,5 et 4 cm), l'efficacité de l'oxydation peut être optimisée même à faible pH. Par exemple, à pH=2, seuls 8,32% du BR29 sont éliminés après 120 minutes d'oxydation à 20°C sans CM, mais avec l'application de CM généré par un aimant de 2,5 cm, l'efficacité de l'oxydation a atteint 76,44% après le même temps de réaction et température.

Des résultats similaires ont été obtenus à pH=4, où seulement 9,87% du BR29 a été éliminé après 120 min à 20°C sans CM, mais avec l'application de CM externe, l'efficacité obtenue était de 82,53 et 64,18 pour des intensités de CM générées par des aimants de 2,5 et 4 cm, respectivement. Même à des valeurs de pH élevés, les résultats obtenus en présence du champ magnétiques restent meilleurs que ceux obtenus en son absence. En effet, 38,66% du BR29 a été éliminé à pH=9 après 120 min à 20°C en l'absence du CM, alors qu'il a augmenté jusqu'à 83,29% et 80,32% avec les aimants aux diamètres 2,5 et 4 cm respectivement.

Cette étude suggère que la limitation des systèmes RS-POA à de faibles niveaux de pH peut potentiellement être surmontée par l'application d'un champ magnétique externe. Le

champ magnétique peut renforcer l'activation du persulfate, même à des niveaux de pH faibles, ce qui peut conduire à une amélioration de l'efficacité de l'oxydation et de l'élimination des polluants organiques.

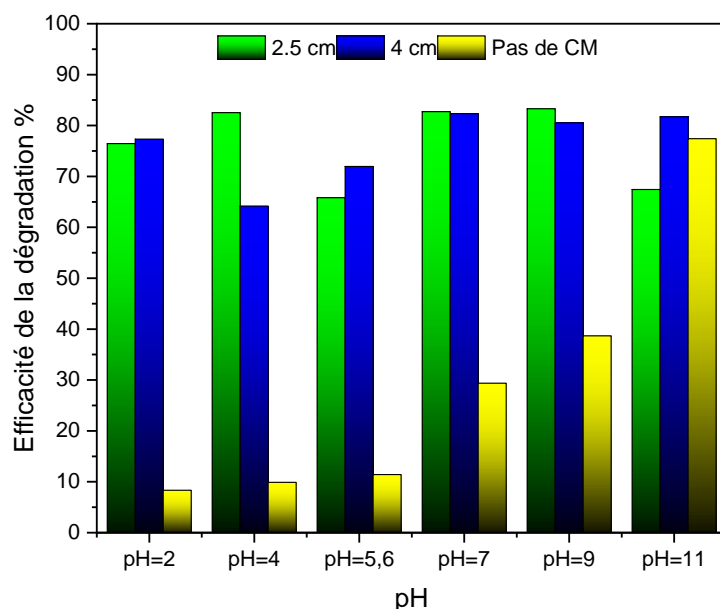


Figure III. 7 Effet de pH de la solution du colorant

### III.2.5 Vérification du phénomène de la mémorisation magnétique

La mémorisation magnétique est un phénomène dans lequel une substance conserve son état magnétique après avoir été exposée à un champ magnétique externe [19, 20]. Cette propriété permet à la substance de "se souvenir" de son état magnétique même après la suppression du champ magnétique, ce qui entraîne un changement permanent de l'état magnétique de la substance. Après 30 minutes de réaction d'oxydation du BR29, nous avons enlevé l'aimant employé afin d'évaluer l'influence du phénomène de mémoire magnétique sur l'efficacité de l'élimination du BR29. L'expérience a été réalisée dans un bécher de 250 ml de CM irradié par un aimant de 2,5 cm dans les conditions expérimentales suivantes : 20°C, 2 et 0,2 mM de persulfate et BR29 respectivement, et à 100 tpm d'agitation mécanique.

Les résultats montrent que même lorsque l'aimant a été enlevé, la réaction d'oxydation a continué à progresser avec la même efficacité que lorsque l'aimant était présent. En effet, lorsque le CM a été appliqué pendant les 120 minutes de l'expérience, 65,82% du colorant a

été dégradé, mais lorsqu'il a été appliqué pendant seulement 30 minutes, une efficacité de dégradation à peu près comparable de 68,97% a été obtenue.

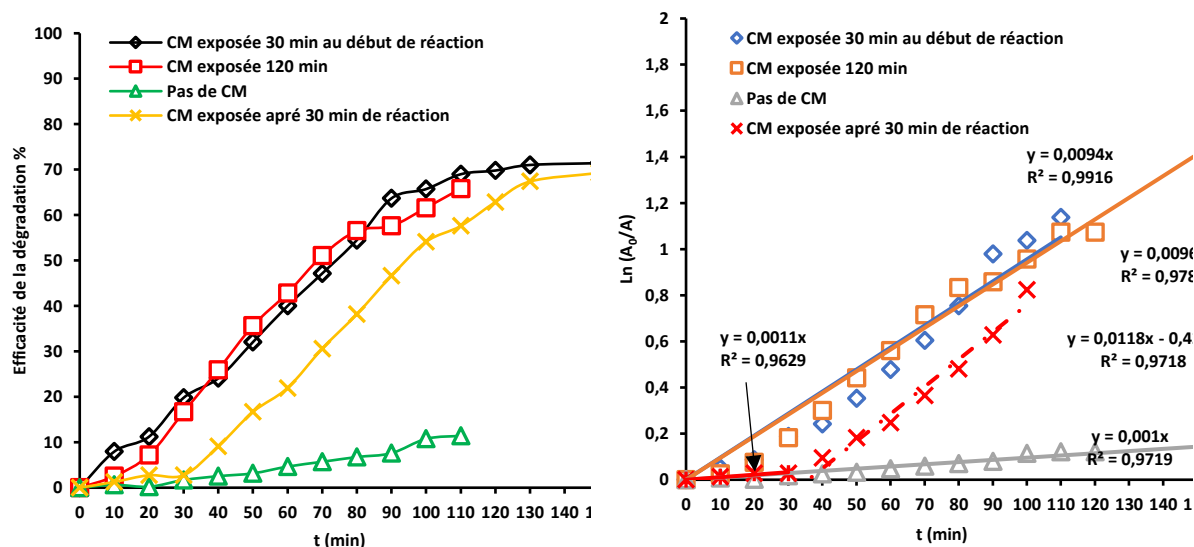


Figure III. 8 Effet de la mémorisation magnétique (a), cinétique de dégradation réaction d'oxydation avant et après retraiton d'CM.

Même l'analyse cinétique montre que les constantes de vitesse de réaction étaient similaires dans les deux cas ; en effet, comme le montre la Figure III.8 (b), les constantes de vitesse de dégradation avec le CM appliqué pendant 30 et 120 minutes étaient de 0,0094 et 0,0096  $\text{min}^{-1}$ , respectivement. Nous avons essayé le cas inverse, où nous avons commencé la réaction d'oxydation sans CM et juste après 30 minutes, nous avons appliqué le CM. Les résultats ont révélé que durant les 30 premières minutes, les efficacités de d'oxydations étaient semblables à ceux obtenus sans CM mais qu'après le placement du CM, une accélération nette de la dégradation du BR29 a été observée. La constante vitesse d'oxydation s'est améliorée d'environ 12 fois (de 0,001 à 0,0118  $\text{min}^{-1}$ ) après 120 minutes d'oxydation.

### III.2.6 Effet de champs magnétique sur le système Persulfate/Zinc

L'utilisation des champs magnétiques a montré un potentiel considérable pour améliorer l'efficacité des catalyseurs à base de métaux dans l'activation du persulfate et pour améliorer la cinétique des réactions d'oxydation impliquant des colorants. En appliquant un champ magnétique, le mouvement et l'orientation des particules chargées, tels que les ions persulfate et les polluants organiques, peuvent être manipulés, ce qui augmente les probabilités de collisions et accélère les réactions d'oxydation. [21, 22]. Pour cela l'expérience consistant à utiliser les catalyseurs préparés au Chapitre II a été utilisée pour étudier les effets des champs

magnétiques sur la réaction d'oxydation de BR29 par le persulfate activé de manière catalytique à basse température. L'expérience consiste à refaire la réaction d'oxydation en ajoutant 5 mg de chaque échantillon (Zn<sub>2</sub>, Zn<sub>3</sub> et Zn<sub>4</sub>), tout en maintenant une agitation mécanique à 100 tr/min et une température de 20 °C. Les concentrations de réactifs utilisées étaient de 2 mM pour le persulfate et 0,2 mM pour le BR29, et la réaction a été réalisée à un pH naturel. Toutes les réactions ont été effectuées dans un bécher de 250 ml.

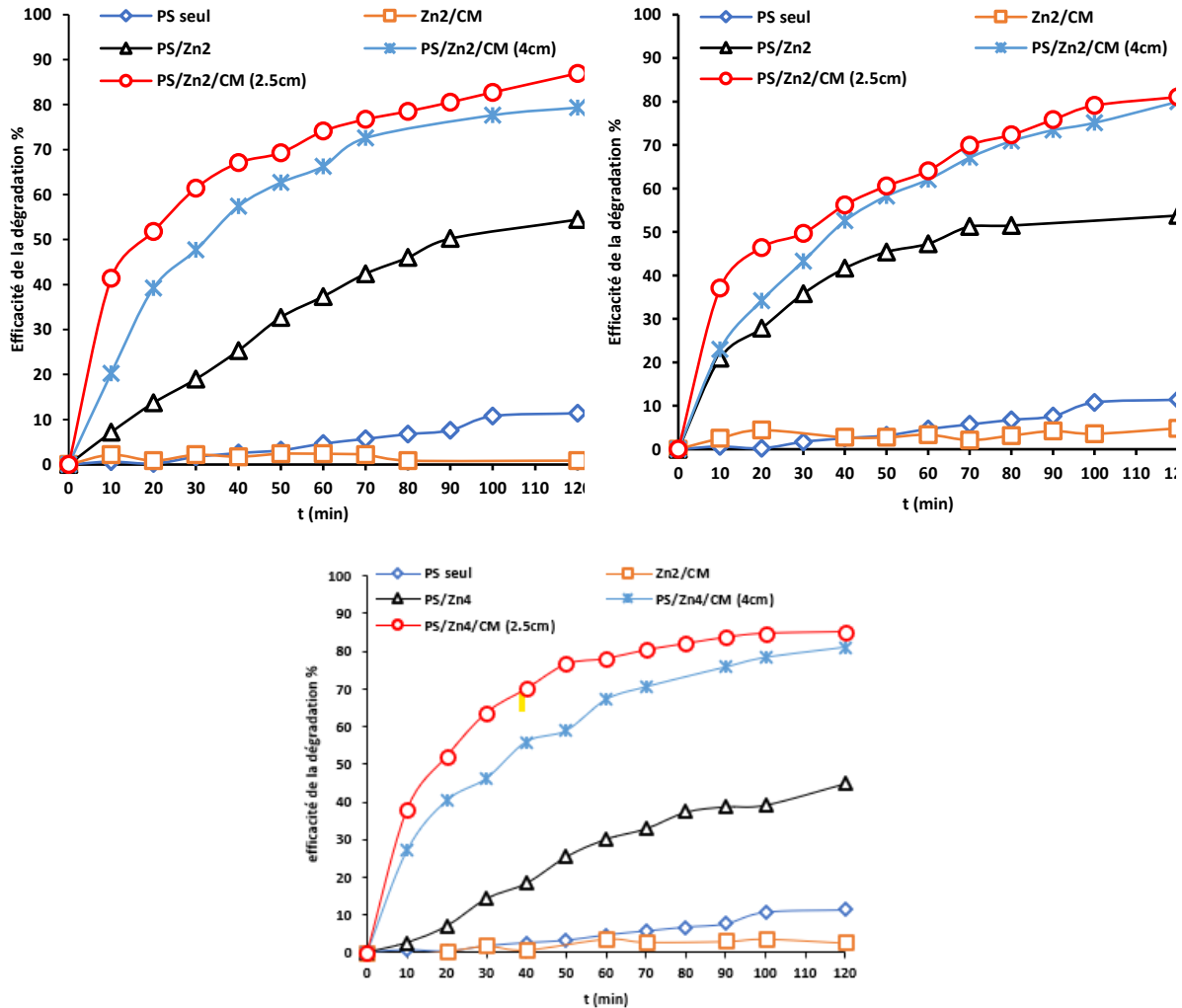


Figure III. 9 Effet des champs magnétiques externes (CM) avec différentes intensités sur l'amélioration de l'activation du PS pour l'oxydation de BR29 : cas de Zn<sub>2</sub> (a), Zn<sub>3</sub> (b) et Zn<sub>4</sub> (c) à 20°C.

Les résultats illustrés dans la figure III.9 montrent que l'application du CM externe avec les systèmes PS/Zn a conduit à une nette amélioration de l'efficacité de l'oxydation. Par exemple en raison de la basse température (20°C) à laquelle l'expérience a été menée, seulement 54,43 % du colorant BR29 a été éliminé après 120 minutes en utilisant 5 mg

d'échantillon  $Zn_2$  avec le persulfate (PS/ $Zn_2$ ). Ce pourcentage a augmenté jusqu'à 86,94 % en appliquant l'aimant de 2,5 cm en bas du bécher à la même température (20°C). Le même constat a été fait avec l'aimant de 4 cm où on a obtenu 79,32 % d'élimination du BR29 dans le même temps de réaction et température.

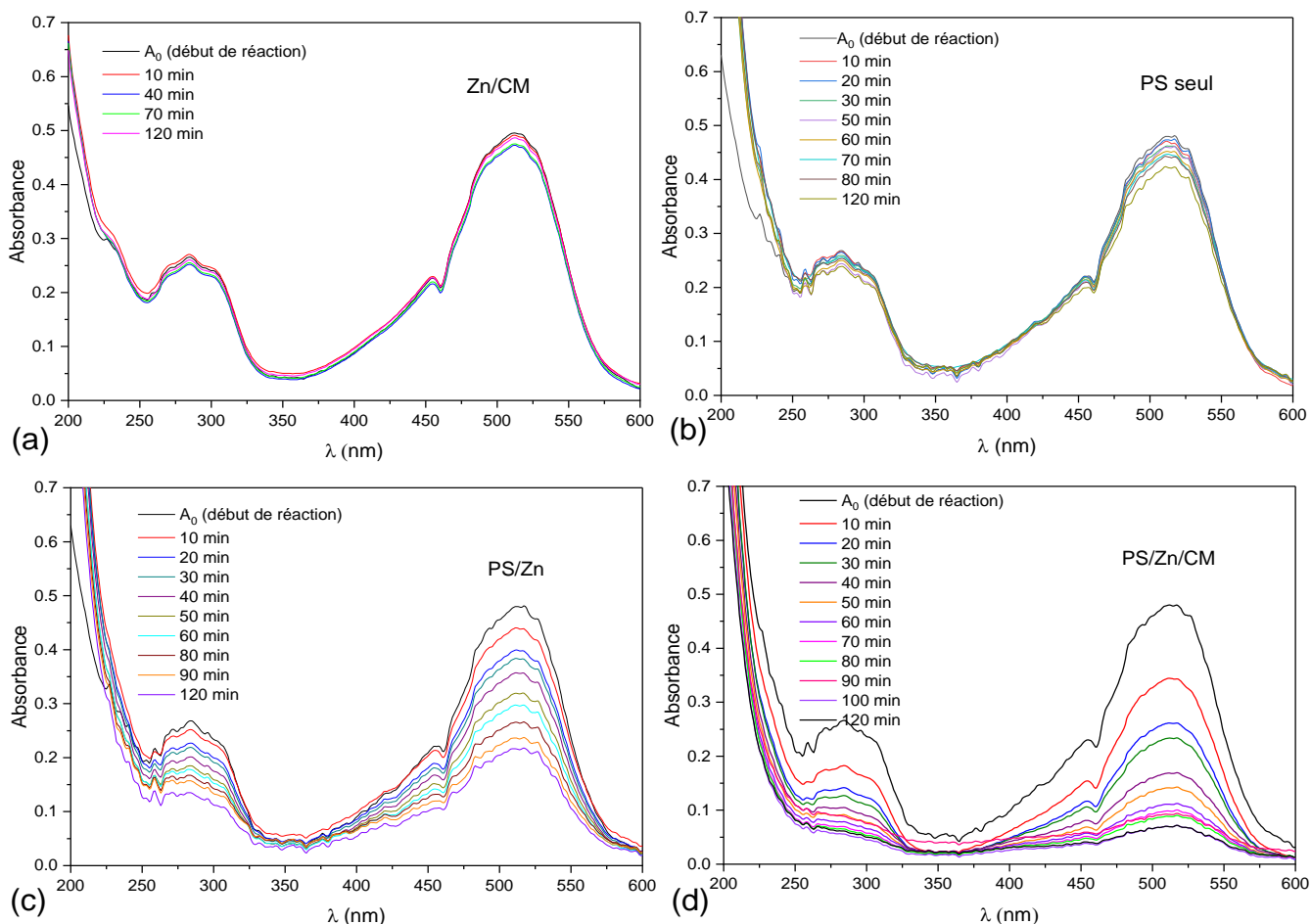


Figure III. 10 Spectres d'absorption UV-Visible au cours de réaction d'oxydation des différents systèmes:

$Zn_2/CM$  (2,5cm) (a), PS seul, PS/ $Zn_2$ , et PS/ $Zn/CM$  (2,5cm) à 20°C.

L'efficacité de l'activation du persulfate assistée par champ magnétique a été davantage vérifiée en analysant les spectres de dégradation du colorant, comme présenté dans la Figure III.10. Les résultats montrent clairement que l'ajout de CM externe au système PS/ $Zn_2$  a conduit à une réduction plus rapide des pics caractéristiques du BR29 (à 452 et 511 nm) par rapport aux systèmes PS/ $Zn$  et  $Zn/CM$  seuls. Cela confirme l'efficacité accrue du système PS/ $Zn/CM$  dans l'élimination du colorant BR29.

En augmentant la migration des ions persulfates vers les catalyseurs par l'effet de la force de Lorentz, les champs magnétiques peuvent contribuer à l'activation catalytique du persulfate [23, 24]. Cela augmente la probabilité de collisions entre les ions persulfates et les catalyseurs. La formation de radicaux sulfates, ainsi que d'autres radicaux libres tels que  $\text{SO}_3^{\bullet-}$ ,  $\text{SO}_4^{\bullet-}$ ,  $\text{SO}_5^{\bullet-}$ ,  $\text{O}_2^{\bullet}$ , et  $\text{HO}^{\bullet}$ , qui sont les responsables de la dégradation des polluants dans l'eau, peut être accélérée en raison de collision accru. L'application d'un champ magnétique en présence de catalyseurs sans persulfate, comme observé dans les figures III.9 (a), (b) et (c) pour le cas CM/Zn, a entraîné une faible efficacité de dégradation de BR29.

Cela suggère que les champs magnétiques activent principalement le persulfate plutôt qu'ils n'influencent directement le catalyseur. Cependant, il a été rapporté que les champs magnétiques peuvent également améliorer la stabilité et l'activité des catalyseurs à base de métaux en empêchant l'agrégation des catalyseurs et en augmentant la surface effective des catalyseurs qui est disponible pour la réaction [26, 27]. En outre, la présence d'un champ magnétique peut influencer les niveaux d'énergie des espèces actives en interagissant avec leurs états de spin, ce qui peut améliorer leur propriétés catalytiques [25].

Des résultats similaires ont été observés avec les autres catalyseurs, où PS/Zn<sub>3</sub> a éliminé 40,08% du BR29 à 20°C, cette efficacité d'oxydation a augmenté à 79,95 et 81,04 % en présence des aimants de 4 et 2,5 cm, respectivement. Après 120 minutes de réaction en présence de PS/Zn<sub>4</sub> la dégradation du BR29 a atteint 81,01 et 85,23% respectivement avec les mêmes aimants, tandis qu'en l'absence de champs magnétique (PS/Zn<sub>4</sub>), a dégradé seulement 44,93% du BR29. Le tableau IV.1, rapporte les différentes valeurs des constantes de vitesse des réactions dans les différentes conditions testées.

La présence du champ magnétique (CM) avec les systèmes RS-POA entraîne une amélioration significative de l'efficacité de la réaction, comme le montre l'étude cinétique. L'application d'un champ magnétique externe statique généré par un aimant de 4 cm de diamètre augmente la constante de vitesse de dégradation de BR29 d'environ 2,39 fois par rapport à PS/Zn<sub>1</sub> allant de 0,0073 min<sup>-1</sup> à 0,0194 min<sup>-1</sup> dans le système PS/Zn<sub>1</sub>/CM. De même, les autres catalyseurs présentent également des améliorations des constantes de vitesse de réaction. Lorsqu'ils sont combinés à un aimant de 2,5 cm en présence de persulfate, les constantes de vitesse de réaction sont améliorées d'environ 2,85 à 3,42 pour Zn<sub>1</sub>, Zn<sub>2</sub> et Zn<sub>3</sub>, respectivement.

Tableaux III. 1 Variation de la constante de vitesse de réaction d'oxydation en systèmes assistée par des champs magnétiques d'intensités variables.

La constante de vitesse $k_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )						
PS seul	$k_1 \cdot t$				$R^2$	
	0,0009.t				0,9696	
	Zn <sub>1</sub>		Zn <sub>2</sub>		Zn <sub>3</sub>	
	$k_1 \cdot t$	$R^2$	$k_1 \cdot t$	$R^2$	$k_1 \cdot t$	$R^2$
Zn/CM	0,0011.t	0,9744	0,0004.t	0,9828	0,0003.t	0,9815
PS/Zn	0,0073.t	0,9938	0,0047.t	0,9910	0,0054.t	0,9861
PS/Zn/CM (2,5 cm)	0,0194.t	0,9659	0,0161.t	0,9745	0,0207.t	0,9828
PS/Zn/CM (4 cm)	0,0175.t	0,9807	0,0149.t	0,9886	0,0159.t	0,9811

D'un point de vue économique, les améliorations apportées par les CMs sont remarquables. La très faible constante de vitesse de réaction obtenue à basse température (20 °C), résultant d'une activation limitée du persulfate, peut être améliorée de manière significative d'environ 21 fois en combinant simplement le CM avec le système PS/Zn. Cette amélioration élimine le besoin de méthodes coûteuses de chauffage généralement utilisées pour augmenter les vitesses de réaction

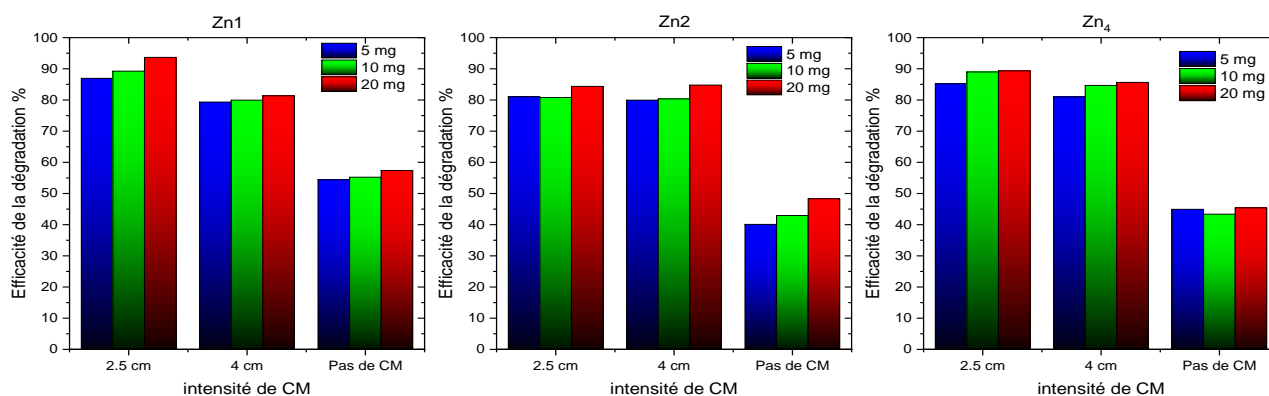


Figure III. 11 Effet de la masse de catalyseur et des intensités de champ magnétique sur l'efficacité de la dégradation de BR29 : Zn<sub>2</sub> (a), Zn<sub>3</sub> (b) et Zn<sub>4</sub> (c).

. Le CM, qui utilise des matériaux magnétiques, offre une alternative économique pour favoriser le processus d'oxydation par le persulfate. Les champs magnétiques peuvent être générés par des aimants sans coûts supplémentaires, ce qui fait du CM une option attrayante pour améliorer l'efficacité des réactions d'oxydation dans le traitement des eaux polluées.

La figure IV.11 illustre l'influence de la variation de masse de catalyseur sur l'activation du persulfate pour l'élimination du BR29, en présence de champs magnétiques. Les résultats indiquent que l'augmentation de la masse du catalyseur entraîne une augmentation de l'efficacité de l'oxydation. Ceci est attribuable à la disponibilité accrue des sites actifs catalytiques, qui sont responsables de l'activation du PS et de la production des radicaux  $SO_4^{\bullet-}$ . En outre, l'augmentation de la masse de catalyseur accroît le nombre d'ions chargés qui sont transportés vers la surface catalytique sous l'influence de la force de Lorentz (LF). Par conséquent, la formation des radicaux  $SO_3^{\bullet-}$ ,  $SO_4^{\bullet-}$ ,  $SO_5^{\bullet-}$ ,  $O_2^{\bullet}$ , et  $HO^{\bullet}$  augmente.

### III.3 Conclusion

Le chauffage est largement utilisé pour activer le persulfate dans diverses applications, notamment l'élimination des polluants organiques et les colorants [28, 29]. Cependant, le chauffage peut être énergivore et coûteux pour les applications à grande échelle [30]. Pour optimiser l'oxydation et contourner cette limitation, des recherches sont nécessaires pour parvenir à un équilibre entre l'efficacité de l'activation et la consommation d'énergie. Une approche prometteuse dans cette voie consiste à utiliser des champs magnétiques pour améliorer l'efficacité de l'activation du persulfate dans les réactions d'oxydation.

Ce chapitre de la thèse a présenté l'effet des champs magnétiques externes sur l'activation du persulfate pour l'élimination des colorants azoïques, en particulier le BR29, dans des phases hétérogènes et homogènes. Les résultats montrent que l'utilisation de champs magnétiques externes augmente de manière significative l'efficacité de l'oxydation des colorants, même à basse température. Par exemple, à 20°C, avec le persulfate, seulement 16% du BR29 a été éliminé après 120 minutes de réaction. Cependant, lorsqu'un champ magnétique a été appliqué (grâce à un aimant de 2,5 cm de diamètre), l'efficacité d'élimination a augmenté jusqu'à 90,3 % après le même temps de réaction et la même température. Des résultats similaires ont été observés dans le système hétérogène où, à 20°C avec 5mg de  $Zn_2$  seul avec le persulfate, 54,43% du BR29 a été oxydé après 120 minutes de temps de réaction. Cette efficacité a augmenté à 86,94% avec l'ajout d'un aimant dans les mêmes conditions opératoires.

L'amélioration de l'activation du persulfate par les champs magnétiques peut être attribuée à plusieurs facteurs. Tout d'abord, les champs magnétiques peuvent induire l'alignement et le mouvement des espèces chargées, ce qui entraîne des collisions et des

réactions plus efficaces entre le persulfate et les polluants, ainsi qu'entre le persulfate et le catalyseur. De plus, les champs magnétiques peuvent modifier les propriétés de surface des catalyseurs, améliorant leur réactivité et favorisant la formation d'espèces réactives, telles que les radicaux hydroxyles, qui jouent un rôle clé dans l'activation du persulfate.

En conclusion, l'utilisation de champs magnétiques peut être une stratégie prometteuse pour améliorer l'efficacité du persulfate dans l'élimination des polluants. Toutefois, des recherches supplémentaires sont nécessaires pour optimiser la conception des réacteurs à champ magnétique afin de garantir la meilleure orientation et le meilleur contact entre les espèces chargées et les catalyseurs, ainsi que pour étudier les inconvénients potentiels, tels que la condition de fonctionnement et les incidences sur l'environnement.

## References

1. Yang, Q., et al., *Recent advances in photo-activated sulfate radical-advanced oxidation process (SR-AOP) for refractory organic pollutants removal in water*. Chemical Engineering Journal, 2019. **378**: p. 122149.
2. Bahri, Z., S. Djerad, and L. Nouri, *Oxidative degradation of Basic Red 29 by persulfate activated by sulfur composite zinc*. physica status solidi (a).
3. Du, J., et al., *Weak magnetic field for enhanced oxidation of sulfamethoxazole by Fe<sup>0</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and Fe<sup>0</sup>/persulfate: performance, mechanisms, and degradation pathways*. Chemical Engineering Journal, 2018. **351**: p. 532-539.
4. Wang, Y., et al., *Application of magnetic fields to wastewater treatment and its mechanisms: A review*. Science of The Total Environment, 2021. **773**: p. 145476.
5. Zhao, H., et al., *Weak magnetic field enhances the activation of peroxymonosulfate by ZnO@ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>*. RSC advances, 2018. **8**(31): p. 17462-17470.
6. Barnes, F.S. and B. Greenebaum, *The effects of weak magnetic fields on radical pairs*. Bioelectromagnetics, 2015. **36**(1): p. 45-54.
7. Hao, X., et al., *Magnetic field assisted adsorption of methyl blue onto organo-bentonite*. Applied Clay Science, 2012. **55**: p. 177-180.
8. Virgen, M., et al., *Removal of heavy metals using adsorption processes subject to an external magnetic field*. Heavy Metals, 2018. **253**.
9. Li, G., et al., *Effect of a magnetic field on the adsorptive removal of methylene blue onto wheat straw biochar*. Bioresource technology, 2016. **206**: p. 16-22.
10. Tireli, A.A., et al., *Influence of magnetic field on the adsorption of organic compound by clays modified with iron*. Applied Clay Science, 2014. **97**: p. 1-7.
11. Fu, X., et al., *Enhanced peroxymonosulfate activation by coupling zeolite-supported nano-zero-valent iron with weak magnetic field*. Separation and Purification Technology, 2020. **230**: p. 115886.
12. Wang, M., et al., *Enhancement of oxidation capacity of ZVI/Cu<sup>2+</sup>/PMS systems by weak magnetic fields*. Desalin. Water Treat., 2019. **161**: p. 260-268.
13. Lynn, J., *Temperature dependence of the magnetic excitations in iron*. Physical Review B, 1975. **11**(7): p. 2624.
14. Heczko, O. and L. Straka, *Temperature dependence and temperature limits of magnetic shape memory effect*. Journal of Applied Physics, 2003. **94**(11): p. 7139-7143.
15. Child, H. and J. Cable, *Temperature dependence of the magnetic-moment distribution around impurities in iron*. Physical Review B, 1976. **13**(1): p. 227.

16. Mghaiouini, R., et al. *Effect of physicochemical parameters on magnetic treatment of water*. in *E3S Web of Conferences*. 2020. EDP Sciences.
17. Sparrow, E. and R. Cess, *The effect of a magnetic field on free convection heat transfer*. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 1961. **3**(4): p. 267-274.
18. Mulyukov, K.Y. and I.I. Musabirov, *Influence of magnetic field intensity on the temperature dependence of magnetization of Ni<sub>2</sub>.<sub>08Mn</sub><sub>0.96Ga</sub><sub>0.96</sub> Alloy*. *Journal of Electromagnetic Analysis and Applications*, 2010. **2010**.
19. Tauxe, L., et al., *Essentials of Paleomagnetism: Fifth Web Edition*. La Jolla, USA: Scripps Institution of Oceanography, 2018.
20. Szcześ, A., et al., *Effects of static magnetic field on water at kinetic condition*. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 2011. **50**(1): p. 124-127.
21. Tian, K., et al., *A Review of Persulfate Activation by Magnetic Catalysts to Degrade Organic Contaminants: Mechanisms and Applications*. *Catalysts*, 2022. **12**(9): p. 1058.
22. Chen, N., et al., *Catalytic persulfate activation for oxidation of organic pollutants: A critical review on mechanisms and controversies*. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2022: p. 107654.
23. Ge, Y.-X., et al., *Remarkably enhanced Fenton-like catalytic activity and recyclability of Fe-based metallic glass by alternating magnetic field: mechanisms and industrial applications*. *Journal of Materials Chemistry A*, 2022. **10**(43): p. 23314-23322.
24. Jiang, X., et al., *Enhanced paramagnetic Cu<sup>2+</sup> ions removal by coupling a weak magnetic field with zero valent iron*. *Journal of Hazardous Materials*, 2015. **283**: p. 880-887.
25. Westsson, E., S. Picken, and G. Koper, *The Effect of magnetic field on catalytic properties in core-shell type particles*. *Frontiers in Chemistry*, 2020. **8**: p. 163.
26. Sun, Z., et al., *Regulating the spin state of Fe<sup>III</sup> enhances the magnetic effect of the molecular catalysis mechanism*. *Journal of the American Chemical Society*, 2022. **144**(18): p. 8204-8213.
27. Yue, C., et al., *Enhancing stability by trapping palladium inside N-heterocyclic carbene-functionalized hypercrosslinked polymers for heterogeneous CC bond formations*. *Nature Communications*, 2021. **12**(1): p. 1875.
28. Zrinyi, N. and A.L.-T. Pham, *Oxidation of benzoic acid by heat-activated persulfate: effect of temperature on transformation pathway and product distribution*. *Water Research*, 2017. **120**: p. 43-51.
29. Johnson, R.L., P.G. Tratnyek, and R.O.B. Johnson, *Persulfate persistence under thermal activation conditions*. *Environmental science & technology*, 2008. **42**(24): p. 9350-9356.

30. Li, N., et al., *Thermal activation of persulfates for organic wastewater purification: Heating modes, mechanism and influencing factors*. *Chemical Engineering Journal*, 2022: p. 137976.



# *Chapitre IV*

*Etude de l'efficacité  
photocatalytique des  
catalyseurs synthétisés*

## Chapitre IV

### *Etude des performances photocatalytiques des catalyseurs synthétisés*

#### **Introduction**

La photocatalyse, qui repose sur la génération d'espèces réactives radicalaires de l'oxygène (ROS) par un photocatalyseur sous irradiation UV ou lumière visible, a montré un grand potentiel pour la dégradation des colorants [1-3]. Parmi les photocatalyseurs, les matériaux semi-conducteurs sont apparus comme une option prometteuse. Ces matériaux génèrent des paires électron-trou lors de l'absorption de la lumière, ce qui peut catalyser l'oxydation des molécules organiques [4].

Les photocatalyseurs composés de plusieurs espèces des métaux ont suscité un intérêt croissant pour la dégradation des polluants organiques [5, 6]. Par exemple, l'oxyde de zinc (ZnO) et le sulfure de zinc (ZnS) peuvent être utilisés seuls comme photocatalyseurs avec une efficacité élevée, mais ils peuvent aussi être combinés pour créer un catalyseur composite avec une activité photocatalytique améliorée [7, 8]. Lors de l'exposition à la lumière, le catalyseur ZnO-ZnS absorbe les photons, générant des paires électrons-trous qui réagissent avec les molécules d'oxygène ou d'eau adsorbées pour produire des espèces réactives telles que les radicaux superoxydes ( $O_2^{\bullet-}$ ), les radicaux hydroxyles ( $HO^{\bullet}$ ) et le peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$ ). Ces espèces réactives réagissent ensuite avec les molécules des polluants, entraînant leur dégradation.

Dans la première partie de ce chapitre, nous allons présenter la synthèse des catalyseurs à base de zinc en utilisant un précurseur organique du zinc (l'acétate de zinc) avec les réducteurs précédemment utilisés dans le chapitre II (sulfite et thiosulfate de sodium) dans les mêmes conditions opératoires. Les produits obtenus ont été caractérisés par DRX, MEB et UV-vis. Dans la deuxième partie de ce chapitre, les solides obtenus seront testés dans une réaction d'oxydation de la Fuchsine basique (FB) sous différentes conditions opératoires. Le persulfate et le peroxyde d'hydrogène seront ajoutés par la suite aux photocatalyseurs pour améliorer leurs activités.

## IV.1 Matériels et méthodes

### IV.1.1 Produits chimiques utilisés

Dans cette étude, les réactifs ont été utilisés sans purification préalable et toutes les solutions ont été préparées avec de l'eau distillée.

- Zinc acétate Dihydraté (98 %, Sigma Aldrich), de formule chimique  $Zn(CH_3CO_2)_2 \cdot 2H_2O$ , et masse moléculaire : 219,48 g/mol.
- Sulfite de sodium (98 %, Sigma Aldrich), de formule chimique  $Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$ , et masse moléculaire : 126,043 g/mol.
- Thiosulfate de sodium (98 %, Sigma Aldrich), de formule chimique  $Na_2S_2O_3 \cdot 7H_2O$ , et masse moléculaire : 158,11 g/mol.
- Hydroxyde de Sodium (99 %, Sigma Aldrich), de formule chimique : NaOH, et masse moléculaire : 40 g/mol.
- ZnO Commercial (99 %, Sigma Aldrich), de formule chimique : ZnO, et masse moléculaire : 81,38 g/mol
- Basic Fuchsin (Sigma Aldrich, 98 %), abréviation : BF, de formule chimique :  $C_{19}H_{17}ClN_4S$ , et masse moléculaire : 368,88 g/mol. Le tableau I.2 du chapitre I présente ses caractéristiques physiques et chimiques.
- Persulfate de Potassium (99 %, Sigma Aldrich), de formule chimique :  $K_2S_2O_8$ , et masse moléculaire : 270,322 g/mol

### IV.1.2 Méthodes de synthèse des catalyseurs

La procédure de synthèse des catalyseurs est la même que celle décrite au chapitre II (se référer aux pages 100 et 101 pour plus de détails). La seule différence réside dans le précurseur du zinc où dans ce chapitre l'acétate de zinc a été utilisé au lieu du sulfate de zinc. L'échantillon obtenu par réduction avec le sulfite de sodium a été désigné par Zn<sub>1</sub>' en milieu neutre et Zn<sub>2</sub>' en milieu alcalin. L'échantillon préparé par réduction avec le thiosulfate de sodium en milieu alcalin a été désigné par Zn<sub>3</sub>', tandis que l'échantillon commercial de ZnO a conservé l'étiquette de Zn<sub>4</sub>, comme dans les chapitres précédents.

### IV.1.3 Caractérisation des produits obtenus

L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) a été utilisée pour déterminer les phases cristallines présentes, évaluer la taille des cristallites et examiner toute déformation de réseau.

La microscopie électronique à balayage (MEB) a été utilisée pour étudier la morphologie et la taille des particules des échantillons. De plus, des mesures du pH du point de charge zéro ( $\text{pH}_{\text{pzc}}$ ) ont été effectuées pour déterminer la charge de surface des matériaux solides. Ces caractérisations approfondies fournissent des informations précieuses sur les propriétés structurales, morphologiques et de surface des échantillons synthétisés.

#### **IV.1.4 Mode opératoire pour la réaction d'oxydation photocatalytique de la Fuchsine basique (FB)**

Le mode opératoire pour la dégradation photocatalytique du colorant BF comprend un dispositif constitué d'un bloc avec deux lampes UV. Chaque lampe a une largeur de 41 cm et un diamètre de 7 cm, émettant de la lumière à une longueur d'onde de 254 nm. Ces lampes UV sont positionnées au-dessus d'un réacteur à double enveloppe d'une capacité de 1 litre. Le réacteur a un diamètre interne de 7,5 cm et une hauteur de 19,5 cm. Pour assurer l'uniformité du mélange réactionnel, un agitateur magnétique est placé sous le réacteur. L'ensemble du dispositif est enfermé dans une boîte doublée de papier d'aluminium pour maximiser la réflexion de la lumière vers le réacteur.

La procédure expérimentale est la suivante : Initialement, une certaine quantité de catalyseur est ajoutée à 200 ml de solution BF, et le mélange est agité à une vitesse constante de 150 tr/min pendant 30 minutes à l'obscurité. Si nécessaire, le pH de la solution est ajusté en utilisant soit de la soude soit de l'acide sulfurique.

Après la période de 30 minutes à l'obscurité, les lampes UV sont allumées, ce qui déclenche la réaction de dégradation du FB. La progression de la réaction est surveillée à l'aide d'un spectrophotomètre (LightWave II, BioChem) équipé d'une cellule optique en quartz. Des échantillonnages réguliers sont effectués en prélevant 3 ml de solution à l'aide d'une seringue. La solution prélevée est ensuite retournée au mélange réactionnel afin de maintenir le volume total de la solution constant tout au long de l'expérience.

## **IV.2 Résultat et Discussions**

### **IV.2.1 Caractérisation des échantillons de zinc synthétisés**

#### **III.2.1.1 Analyses par DRX :**

Les diagrammes de diffraction des rayons X obtenus à partir des échantillons sont présentés sur les figures IV.1 (a-c). Le diagramme de diffraction des rayons X obtenu à partir de l'échantillon Zn<sub>1</sub>' est attribué au ZnS hexagonal avec le groupe spatial P<sub>63</sub>mc comme composant principal (JCPDS no.96-231-0815), représentant 65,6 % de l'échantillon, et de [Zn(SO<sub>4</sub>)(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]<sub>2</sub> monoclinique avec le groupe spatial P12(1)/c1 (JCPDS no.96-433-3192), représentant 28,1 % de l'échantillon. Les pics à 2θ = 36,71° et 73,01° ont été attribués au ZnO avec une proportion de 6,3 %. La phase ZnO présente la plus petite taille des cristallites à 57 nm, tandis que [Zn(SO<sub>4</sub>)(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]<sub>2</sub> et ZnS avaient des tailles des cristallites de 399 et 256 nm, respectivement, déterminées à l'aide de la méthode de Scherrer.

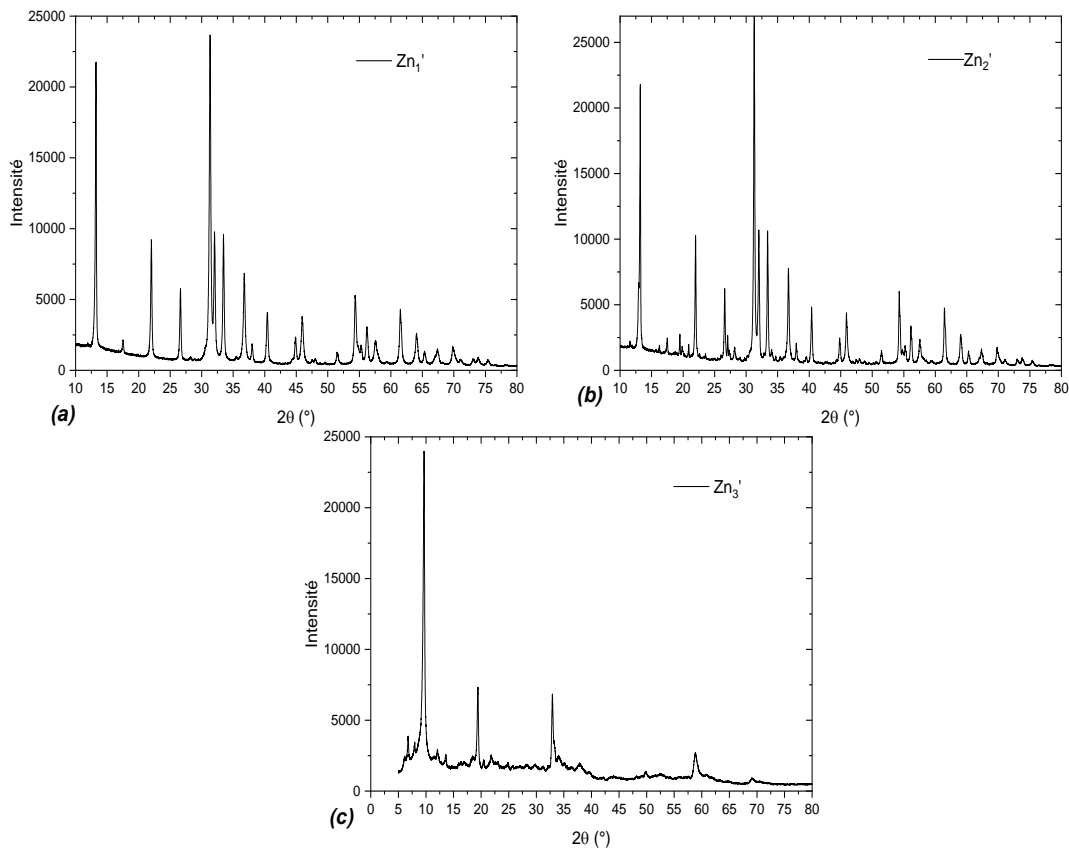


Figure IV. 1 Diagrammes de diffraction des rayons X (DRX) des échantillons obtenus Zn<sub>1</sub>' (a), Zn<sub>2</sub>' (b) et Zn<sub>3</sub>' (c).

L'analyse XRD de l'échantillon Zn<sub>2</sub>', illustrée par la figure II.1(b), a révélé la présence des mêmes espèces de zinc que Zn<sub>1</sub>', y compris l'oxyde de zinc hexagonal (ZnO) en tant que composant mineur, représentant 14,6 % de l'échantillon avec une taille de cristallite de 823,5

nm. Le sulfite d'hydroxyde de zinc monoclinique ( $\text{Na}[\text{Zn}(\text{OH})_3(\text{SO}_3)_2]$ ) représente 31,7 % de l'échantillon avec une taille des cristallites de 580,4 nm, tandis que l'hexagonal (ZnS) est le composant principal avec 51,2 % et une taille des cristallites de 593,7 nm. De petites traces de 2,5 % de  $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ont également été détectées. Tous les paramètres de la maille sont énumérés dans le tableau IV.1.

Le diagramme XRD de l'échantillon  $\text{Zn}_3'$  est présenté dans la figure IV.1 (c), et les paramètres cristallographiques sont résumés dans le tableau III.1. Les pics de diffraction observés aux valeurs  $2\theta$  sont compatibles avec (JCPDS no96-231-0815) du ZnS hexagonal. La taille des cristallites de ZnS calculée à l'aide de la formule de Scherrer est de 292,5 nm. La présence d'impuretés a été indiquée par l'apparition de pics supplémentaires aux valeurs  $2\theta$  de  $20,48^\circ$  et  $29,68^\circ$ , qui ont été attribués à des espèces contenant du soufre. L'abondance relative de ces impuretés a été estimée à moins de 3 % sur la base des intensités des pics XRD.

De manière similaire aux résultats obtenus dans le chapitre II, une augmentation de la proportion de ZnO a été observée lorsque le catalyseur a été préparé dans un milieu basique. Plus précisément, le pourcentage de ZnO est passé de 6,3% (dans  $\text{Zn}_1'$ , préparé dans un milieu neutre) à 14,6% (dans  $\text{Zn}_2'$ , préparé dans un milieu basique). Cela indique que les conditions alcalines favorisent la formation de ZnO. Ainsi quel que soit le précurseur du zinc (sulfate ou acétate), l'effet du pH est le même.

En plus de l'augmentation de la proportion de ZnO, nous avons observé que l'ajout de NaOH a entraîné une augmentation de la taille des cristallites de ZnO,  $[\text{Zn}(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_4]_2$  et ZnS par rapport au catalyseur préparé dans un milieu neutre. La taille des cristallites de ZnO est passée de 57 nm dans  $\text{Zn}_1'$  à 823,5 nm dans  $\text{Zn}_2'$ . De même, la taille des cristallites de  $[\text{Zn}(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_4]_2$  est passée de 399 nm à 580,4 nm, et la taille des cristallites de ZnS est passée de 256 nm à 593,7 nm. Ces résultats sont cohérents avec les conclusions rapportées dans le chapitre II et soutiennent les résultats d'autres chercheurs [9, 10].

Le choix de l'agent réducteur lors de la synthèse de catalyseurs à base de zinc peut affecter de manière significative les propriétés des échantillons obtenus. Pour étudier ce point, nous avons remplacé le sulfite de sodium par le thiosulfate de sodium dans le mélange réactionnel de la synthèse. Nos résultats indiquent que la précipitation du catalyseur ne s'est produite que dans des conditions basiques, comme nous l'avons constaté dans le chapitre

précédent en utilisant  $\text{ZnSO}_4$  comme précurseur. Plus précisément, l'utilisation de thiosulfate de sodium comme agent réducteur ( $\text{Zn}_3'$ ) a produit principalement du sulfure de zinc (97%), tandis que l'utilisation de sulfite de sodium a produit du sulfite de zinc comme composant principal, représentant plus de la moitié de l'échantillon, et la formation d'autres composants en plus du  $\text{ZnS}$ .

Tableaux IV. 1 Les propriétés des différents échantillons produits

Formule chimique	Symétrie	Groupe spatial	Paramètres de maille (Å)	Taille des cristallites (nm)	Microdéformation (%)	Proportion (vol. %)
<b>Zn<sub>1</sub>'</b>						
<b>ZnO</b>	Hexagonal	P6 <sub>3</sub> mc	A=b= 3,2421 c= 5,1 a= 5,9158	57	0,262	6,3
<b>[Zn(SO<sub>4</sub>)(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]<sub>2</sub></b>	Monoclinique	P12(1)/c1	b= 13,4701 c= 7,8896 β= 90,6°	399	0,364	2,1
<b>ZnS</b>	Hexagonal	R <sub>3</sub> m	A=b= 3,7076 c= 12,5788	256	0,336	65,6
<b>Zn<sub>2</sub>'</b>						
<b>ZnO</b>	Hexagonal	P6 <sub>3</sub> mc	a= 3,2421 c= 5,1918 a= 5,9158	823,5	0,131	14,6
<b>[Zn(SO<sub>4</sub>)(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]<sub>2</sub></b>	Monoclinic	P12(1)/c1	b= 13,4701 c= 7,8896 β= 90,6°	580,4	0,246	31,7
<b>ZnS</b>	Hexagonal	R <sub>3</sub> m	a= 3,7076 c= 12,5788 a= 5,5400	593,7	0,202	51,2
<b>Na<sub>2</sub>Zn(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O</b>	Monoclinic	P1 21/c1	b= 8,2300 c=11,0500	505	0,181	2,5
<b>Zn<sub>3</sub>'</b>						
<b>S</b>	Monoclinic	P1 21 1	a=b= 3,2420 c=5,1880	346,4	0,783	3
<b>ZnS</b>	Hexagonal	P3m1	a=b= 3,8200 c=62,6000	292,5	0,738	97

Le thiosulfate de sodium peut empêcher la formation de soufre élémentaire hydrophobe à la surface des particules de zinc en oxydant les ions thiosulfate en sulfates. Cela suggère que le thiosulfate de sodium peut réduire plus efficacement les ions métalliques pour former des particules de  $\text{ZnS}$  [11, 12]. D'autre part, le sulfite de sodium peut libérer des gaz  $\text{SO}_x$  lorsqu'il est acidifié, ce qui pourrait être responsable de la formation d'espèces telles que  $[\text{Zn}(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_4]_2$ . En outre, la formation de  $\text{ZnO}$  dans nos échantillons peut être due au fait

que l'expérience de réduction a été menée dans des conditions aérées. Ces résultats suggèrent que le choix de l'agent réducteur peut affecter de manière significative la composition et les propriétés des particules à base de zinc, et qu'un examen attentif des conditions et du mécanisme de réaction est nécessaire pour obtenir les propriétés souhaitées.

### **III.3.3 Paramètres influençant la dégradation photocatalytique de la Fuchsine basique**

La dégradation photocatalytique des colorants est une technologie prometteuse pour le traitement des eaux usées, qui sont fréquemment contaminées par différents composés organiques [13]. L'efficacité de ce processus dépend de plusieurs paramètres qui doivent être optimisés [13, 14]. En utilisant un photocatalyseur à base de zinc et une irradiation à la lumière UV-C, nous avons examiné les effets de divers paramètres opératoires sur la dégradation photocatalytique du Fuchsine basique (FB). Nous nous sommes particulièrement intéressés à la manière dont la concentration initiale du colorant, la quantité de catalyseur, le pH et la température affectent la dégradation du colorant.

#### **A- Effet de la concentration initiale du colorant**

La dégradation des colorants par photocatalyse dépend fortement de sa concentration initiale. Pour cela, différentes valeurs de la concentration de FB ont été testées allant de 0,01 à 0,05 mM tout en gardant les autres conditions d'opératoires constantes, soit 20 mg du catalyseur, volume du colorant de 200 ml, et une agitation magnétique à 150 tr/min. L'irradiation UV a été réalisée avec une lampe de 30 W (UV, 254 nm), et la solution a été maintenue à 40°C sans réglage du pH (5,8).

Les résultats ont montré qu'une augmentation de la concentration initiale du colorant entraînait une diminution de l'oxydation du FB avec tous les catalyseurs (figure IV.2 (a-d)). Avec le catalyseur Zn<sub>1</sub>', une oxydation complète de la solution a été obtenue après 120 minutes de réaction lorsque la concentration du colorant a été de 0,01mM. Cependant, lorsque la concentration initiale a augmenté à 0,02mM et 0,04mM, la dégradation complète a été obtenue après 190 minutes et 220 minutes respectivement. De même, avec l'utilisation de Zn<sub>2</sub>', seulement 40 minutes d'irradiation UV-C ont été nécessaires pour obtenir une oxydation complète de FB lorsque la concentration initiale était 0,01 mM. Cependant, avec le même temps d'irradiation et une concentration initiale de 0,04 mM, seuls 57,17 % du FB ont été éliminés. En revanche, le Zn<sub>3</sub>' s'est avéré être photo-catalytiquement lent par rapport aux autres

catalyseurs synthétisés. Par exemple, en utilisant une concentration de colorant plus faible de 0,01mM, son oxydation totale a été obtenue après 230 minutes d'irradiation avec  $Zn_3'$ , alors qu'elle n'a pris que 40 minutes avec  $Zn_2'$ . Le temps d'oxydation total est passé à 300 et 470 minutes d'irradiation UV-C avec des concentrations de colorant de 0,02mM et 0,04mM, respectivement. Le catalyseur commercial  $Zn_4$  a également montré des résultats similaires, où une augmentation de la concentration initiale du colorant a conduit à une diminution de l'efficacité de la photo-oxydation.

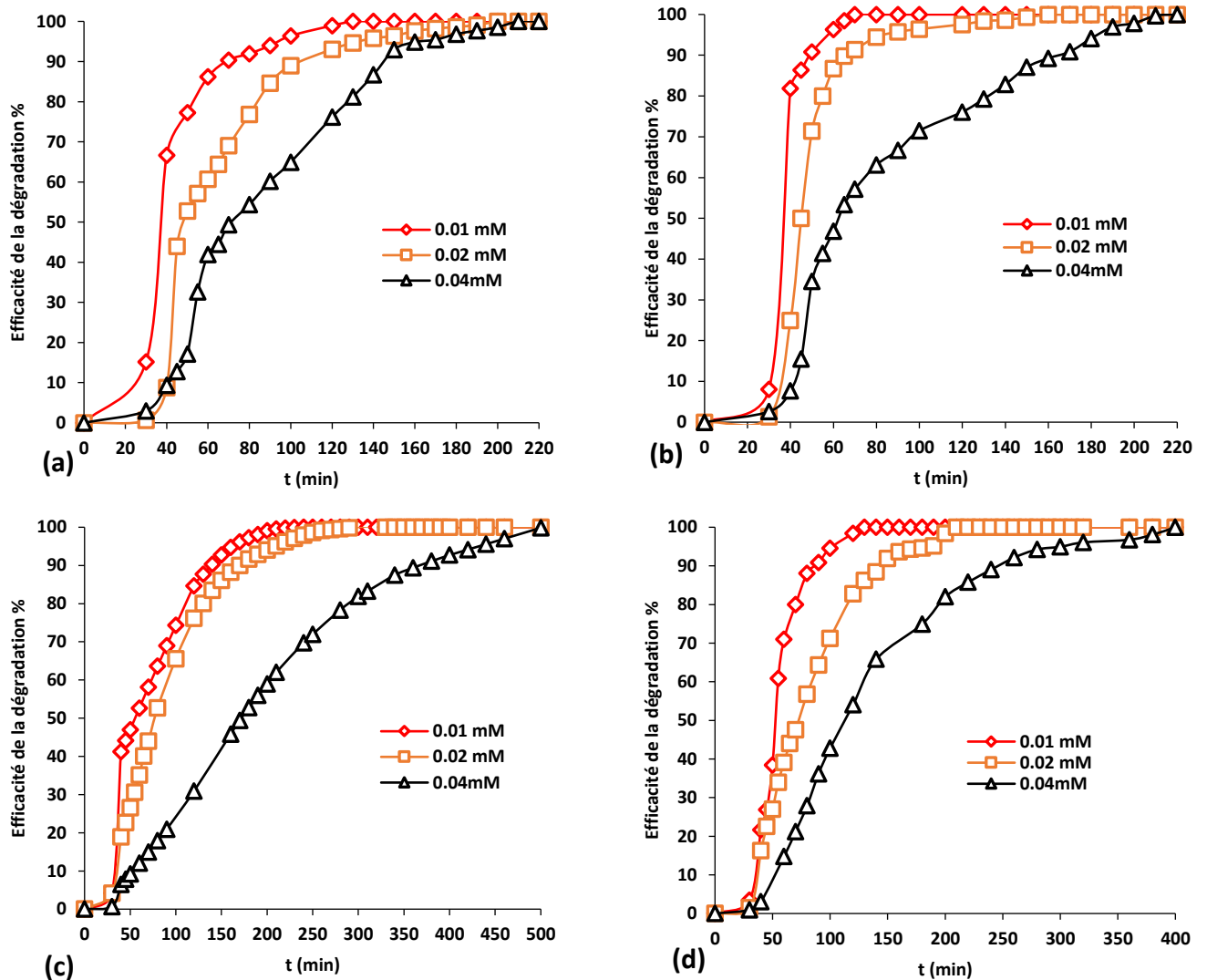


Figure IV. 2 Effet de la concentration initiale de BF sur l'efficacité de décoloration en utilisant,  $Zn_1'$  (a),  $Zn_2'$  (b),  $Zn_3'$  (c) et  $Zn_4$  (d).

La diminution de l'efficacité du traitement avec l'augmentation de concentration du colorant peut s'expliquer comme suit. Premièrement, à des concentrations élevées, les molécules de colorant peuvent absorber une partie importante de la lumière, réduisant ainsi la quantité de lumière disponible pour la réaction photocatalytique [15, 16]. Cela peut entraîner

une baisse de l'efficacité photocatalytique, en particulier si le photocatalyseur nécessite des longueurs d'onde de lumière spécifiques, comme c'est le cas ici. Deuxièmement, des concentrations élevées de colorant peuvent augmenter les risques de recombinaison électron-trou. Dans le processus photocatalytique, les photons de la source lumineuse génèrent des paires électron-trou qui participent à l'oxydation des molécules du colorant. Toutefois, si la concentration en colorant est trop élevée, les électrons et les trous peuvent se recombiner avant de pouvoir participer à la réaction d'oxydation [15]. Cela réduit l'efficacité du processus photocatalytique. Troisièmement, des limitations de transfert de masse peuvent survenir à des concentrations élevées de colorant. Les réactifs doivent diffuser à la surface du catalyseur pour participer à la réaction d'oxydation. Cependant, à des concentrations élevées de colorant, l'accès des molécules de colorant aux sites actifs du catalyseur peut être limité en raison des limitations du transfert de masse. Cela peut entraîner une baisse de l'efficacité photocatalytique [17, 18].

Tableaux IV. 2 Variation de la cinétique de la réaction de décoloration du BF pour différentes concentrations initiales.

[BF]	Constante de vitesse $k_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )							
	$\text{Zn}_1'$		$\text{Zn}_2'$		$\text{Zn}_3'$		$\text{Zn}_4$	
	$k_1 \cdot t \mp b$	$R^2$	$k_1 \cdot t \mp b$	$R^2$	$k_1 \cdot t \mp b$	$R^2$	$k_1 \cdot t \mp b$	$R^2$
0,01 mM	0,0227.t-0,837	0,946	0,0174.t-0,442	0,951	0,0074.t-0,398	0,969	0,0112.t-0,446	0,987
0,02 mM	0,0281.t-0,472	0,985	0,0397.t-0,237	0,950	0,0202.t-0,478	0,974	0,0185.t-0,471	0,978
0,04 mM	0,0386.t-0,443	0,959	0,0651.t-0,742	0,932	0,0241.t-0,685	0,944	0,033.t-0,769	0,975

Les résultats de l'étude cinétique, présentés dans le tableau IV.2, montrent que la constante de vitesse de la réaction de photodégradation a diminué de 3,7 fois lorsque la concentration de BF est passée de 0,01 mM à 0,04 mM, en utilisant le catalyseur  $\text{Zn}_1'$ . De même, une tendance similaire a été observée en utilisant le catalyseur  $\text{Zn}_2'$ , où une augmentation de la concentration de BF de 0,01 mM à 0,04 mM a conduit à une diminution de 3,25 fois de la constante de vitesse. Ces résultats indiquent que la vitesse de la réaction de photodégradation diminue à mesure que la concentration de BF augmente, quel que soit le type de catalyseur utilisé.

## **B- Effet de la masse du catalyseur**

Afin d'atteindre une efficacité optimale dans la dégradation photocatalytique des colorants, il est important de déterminer la dose appropriée du catalyseur pour chaque système par le biais d'une étude expérimentale. À cet effet, nous avons étudié l'effet de la masse du catalyseur sur la réaction d'oxydation photocatalytique du FB en testant différentes valeurs allant de 5 à 40 mg avec les 4 catalyseurs. Les expériences ont été menées dans les conditions suivantes : une température de réaction de 40 °C, un volume de colorant de 200 mL, une agitation magnétique à 150 tr/min et une concentration de colorant de 0,02 mM et sans ajustement de pH. Les résultats de ces expériences sont illustrés dans la Figure IV.3, qui montre que l'efficacité de la dégradation photocatalytique du FB augmente avec la masse de catalyseur jusqu'à un certain point, au-delà duquel l'effet n'est plus visible.

Dans la figure IV.3 (b), on peut observer que l'augmentation de la masse du catalyseur Zn<sub>2</sub>' de 5 mg à 20 mg a conduit à une amélioration significative de l'efficacité du processus de photo-oxydation. Après 70 minutes d'irradiation UV-C, l'efficacité est passée de 59,39 à environ 96,43%. Ceci est certainement dû à l'augmentation de la surface et à la disponibilité d'un plus grand nombre de sites actifs pour l'adsorption et la dégradation des colorants [19]. Cependant, le passage de 20 mg à 40 mg, n'a entraîné qu'une amélioration mineure de l'efficacité de l'oxydation, en raison de ce que l'on appelle « light screening effect » [19].

Il est intéressant aussi de noter que les résultats révèlent également que le catalyseur Zn<sub>2</sub>' a présenté une performance plus cohérente dans le processus de photo-oxydation, montrant une meilleure efficacité et une moindre dépendance au dosage de la masse que le Zn<sub>3</sub>'. Le catalyseur Zn<sub>3</sub>' a permis une oxydation complète du BF après 310, 290, 230, 170 et 140 minutes d'irradiation UV-C avec 5, 10, 20, 30 et 40 mg de catalyseur, respectivement comme illustrée dans la Figure IV.3 (c). Ces résultats suggèrent que la composition du catalyseur joue un rôle crucial dans la détermination de la dose optimale requise pour une photo-oxydation efficace. Des résultats similaires ont été observés avec le catalyseur commercial Zn<sub>4</sub>, qui a montré une amélioration linéaire de l'efficacité d'oxydation avec une masse croissante, comme illustré dans la figure IV.3 (d).

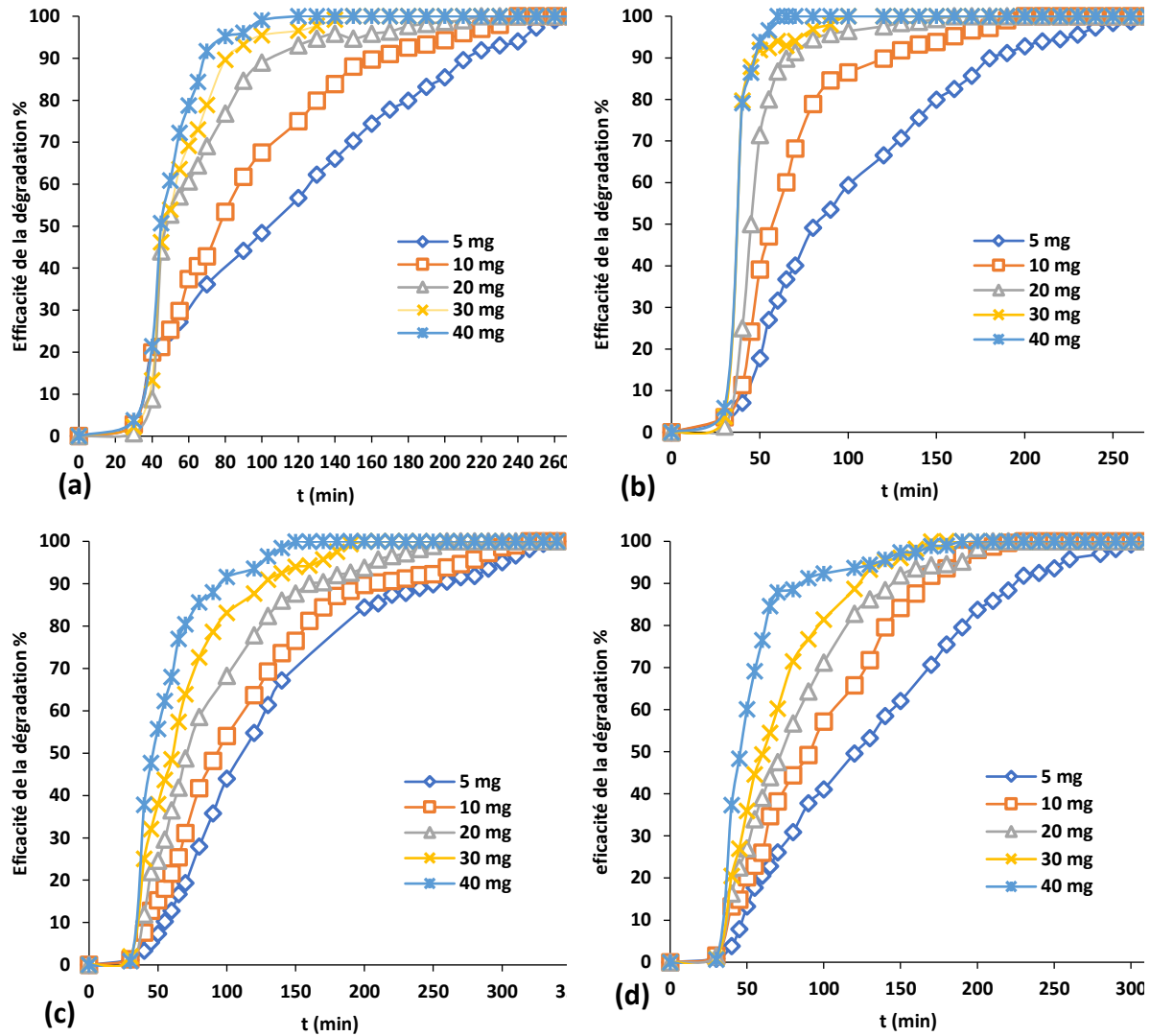


Figure IV. 3 Effet de la masse du catalyseur sur l'efficacité de décoloration du BF en utilisant,  $Zn'_1$  (a),  $Zn'_2$  (b),  $Zn'_3$  (c) et  $Zn_4$  (d).

Nos résultats sont cohérents avec les études précédentes qui ont suggéré que l'augmentation de la masse du catalyseur peut conduire à une amélioration de l'activité photocatalytique en fournissant plus de sites actifs pour l'adsorption et la dégradation des molécules de colorant [13]. Cependant, il est important de noter qu'il y a une limite à l'effet de la masse du catalyseur. Au-delà d'une certaine quantité, l'activité photocatalytique peut diminuer en raison de facteurs tels que l'agrégation du catalyseur, la diffusion de la lumière et la diminution de la surface des particules de catalyseur [20, 21]. Il est donc crucial d'optimiser soigneusement la masse de catalyseur pour obtenir une activité photocatalytique maximale tout en évitant ses effets négatifs.

Tableaux IV. 3 Variation de la cinétique de la réaction de dégradation du BF pour différentes masses de photocatalyseurs

m	Constante de vitesse $k_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )							
	$\text{Zn}_1'$		$\text{Zn}_2'$		$\text{Zn}_3'$		$\text{Zn}_4$	
	$k_1 \cdot t \mp b$	$R^2$	$k_1 \cdot t \mp b$	$R^2$	$k_1 \cdot t \mp b$	$R^2$	$k_1 \cdot t \mp b$	$R^2$
5 mg	0,0111.t	0,921	0,0169.t-0.661	0,957	0,0126.t-0.592	0,925	0,0126.t-0.578	0,942
10 mg	0,0176.t-546	0,981	0,025.t-0.465	0,966	0,0139.t-0.538	0,959	0,0175.t-0.650	0,915
20 mg	0,0281.t-0.472	0,985	0,0397.t-0.237	0,950	0,0202.t-0.478	0,974	0,0185.t-0.471	0,978
30 mg			0,0427.t	0,967	0,0219.t-0.500	0,980	0,0264.t-0.764	0,954
40 mg	0,0495.t-1.158	0,866	0,0478.t	0,992	0,0304.t-0.586	0,957	0,0261.t-0.231	0,954

Dans cette étude, nous avons effectué une analyse cinétique pour examiner l'effet de la masse du catalyseur sur la constante de vitesse de réaction, comme montré dans le tableau IV.3. Les résultats ont révélé que pour le catalyseur  $\text{Zn}_1'$ , il y avait une augmentation de 4,45 fois de la constante de vitesse de 0,0111 à 0,0495  $\text{min}^{-1}$ , lorsque la masse a augmenté de 5 à 40 mg. D'autre part, l'amélioration de la constante de vitesse pour la même augmentation de la dose de catalyseur n'était que 2,82 et 2,41 fois pour  $\text{Zn}_2'$  et  $\text{Zn}_3'$ , respectivement. Des résultats similaires ont été obtenus avec le catalyseur commercial  $\text{Zn}_4$ . Cela suggère que les deux derniers catalyseurs sont moins dépendants de la masse du catalyseur pour atteindre l'efficacité d'oxydation la plus élevée. Dans l'ensemble, ces résultats indiquent que la dose optimale du catalyseur dépend de sa composition.

### C- Effet de la température de réaction :

La dégradation des colorants par oxydation photocatalytique est un processus crucial qui exige un choix judicieux de la température du système afin d'obtenir une efficacité maximale. Cependant, l'effet de la température sur ce processus est complexe et peut être influencé par plusieurs facteurs, tels que le type de colorant, le photocatalyseur, la quantité de catalyseur et les conditions de réaction. L'impact des températures élevées peut entraîner une dégradation thermique et réduire l'efficacité de la dégradation photocatalytique en désactivant le photocatalyseur [22]. Par conséquent, il est essentiel de déterminer la température optimale

pour chaque colorant et chaque système photocatalytique afin d'obtenir une efficacité maximale. Pour étudier l'effet de la température sur la réaction d'oxydation photocatalytique du colorant BF, la température du système a été varié entre 20 et 60°C, tandis que les autres conditions opératoires sont restées constantes. Ces conditions comprenaient l'utilisation de 20 mg de photocatalyseur, un volume de 200 ml de colorant préparé à 0,02 mM sans aucun ajustement de pH, et une agitation magnétique à 150 tr/min.

L'étude a révélé que l'efficacité de la dégradation photocatalytique du colorant FB augmente avec la température jusqu'à un certain point, après quoi elle se stabilise. Toute augmentation supplémentaire de la température a eu un effet négligeable sur l'efficacité de la photo-dégradation, comme le montre la figure IV.6. Plus précisément, lorsque nous avons utilisé le Zn<sub>2</sub>', l'augmentation de la température du système de 20°C à 40°C a entraîné une augmentation significative de l'efficacité de la photodégradation, de 64,92% à 93,73%, après 60 minutes d'irradiation. Cependant, une légère amélioration a été observée lorsque la température du système est passée de 40°C à 60°C, augmentant de la photodégradation de 93,7 % à 99,06 %, comme montré dans la figure IV.6 (b). Des résultats similaires ont été observés lorsque nous avons utilisé Zn<sub>3</sub>'. Dans ce cas, l'efficacité d'oxydation du colorant FB est passée de 45,55% à 76,12% après 90 minutes d'irradiation UV-C lorsque la température a augmentée de 20°C à 40°C. Cependant, seule une légère amélioration de 2 % a été observée dans l'efficacité de la réaction d'oxydation (de 68,27 % à 88,71 %) après le même temps de réaction lorsque la température a augmentée davantage. À des températures élevées, la vitesse de désorption des molécules de colorant de la surface du photocatalyseur peut augmenter en raison de l'affaiblissement des forces d'adsorption. Cela peut réduire le temps de contact entre les molécules de colorant et la surface du photocatalyseur, ce qui peut réduire l'efficacité de la dégradation. En outre, à des températures élevées, le taux de recombinaison des paires électron-trou peut augmenter, ce qui peut diminuer l'efficacité du processus photocatalytique [23, 24]. Il est important de noter qu'en raison des compositions différentes des catalyseurs synthétisés (Zn<sub>1</sub>' à Zn<sub>3</sub>') par rapport au catalyseur commercial Zn<sub>4</sub>, ce dernier s'est avéré plus dépendant de la température. L'augmentation de la température dans l'intervalle 20°C à 60°C a entraîné une augmentation de l'efficacité de la photo-oxydation pour le catalyseur Zn<sub>4</sub>, comme la montre dans la figure IV.6 (d).

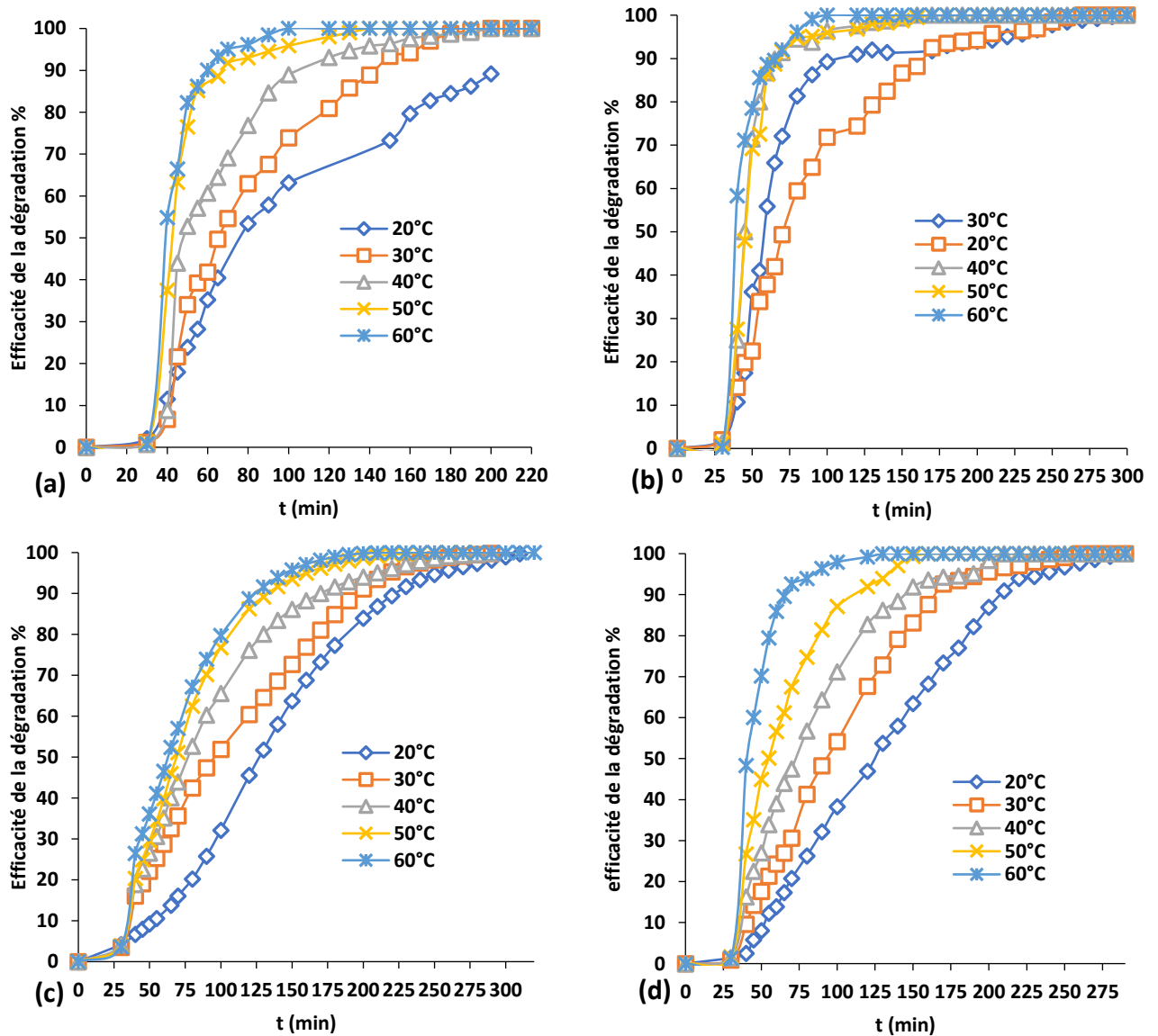


Figure IV. 4 Effet de température sur l'efficacité de décoloration du BF en utilisant,  $Zn_1'$  (a),  $Zn_2'$  (b),  $Zn_3'$  (c) et  $Zn_4'$  (d).

Nos résultats suggèrent que la température optimale pour atteindre une efficacité maximale de dégradation photocatalytique du colorant BF en utilisant les catalyseurs  $Zn_2'$  et  $Zn_3'$  est d'environ 40°C. Il est intéressant de noter que le catalyseur  $Zn_2'$  a démontré des performances photocatalytiques nettement supérieures à celles des autres catalyseurs, en particulier à basse température. Par exemple, lorsque la réaction a été effectuée à 20°C pendant 120 minutes d'irradiation UV-C, 91,35 % du colorant BF a été éliminé avec l'utilisation de  $Zn_2'$ , alors que les efficacités d'oxydation n'étaient que d'environ 63,15 % et 51,78 % avec l'utilisation de  $Zn_1'$  et  $Zn_3'$ , respectivement, après le même temps de réaction.

Ces résultats indiquent également que la plage de température optimale pour une efficacité maximale de dégradation photocatalytique des colorants peut varier en fonction du type de catalyseur utilisé. L'utilisation de Zn<sub>2</sub>' qui est composé de plusieurs espèces de zinc peut améliorer l'efficacité de la dégradation photocatalytique des colorants même à des températures basses par rapport aux catalyseurs comportant moins d'espèces tels que Zn<sub>1</sub>' et Zn<sub>3</sub>'. En effet, les différents composants du catalyseur peuvent agir en synergie pour améliorer l'activité photocatalytique, ce qui conduit à une dégradation plus efficace des colorants. D'un autre côté, l'utilisation de catalyseurs contenant plusieurs espèces peut également rendre la réaction moins dépendante de la température, ce qui peut rendre le processus plus écologique et durable.

Tableaux IV. 4 Variation de la cinétique de la réaction de dégradation du BF en fonction de la température

T°C	Constante de vitesse k <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )							
	Zn <sub>1</sub> '		Zn <sub>2</sub> '		Zn <sub>3</sub> '		Zn <sub>4</sub>	
	k <sub>1</sub> .t ± b	R <sup>2</sup>	k <sub>1</sub> .t ± b	R <sup>2</sup>	k <sub>1</sub> .t ± b	R <sup>2</sup>	k <sub>1</sub> .t ± b	R <sup>2</sup>
20°C	0,0117.t-0,247	0,982	0,0178.t-0,506	0,958	0,0132.t-0,672	0,9378	0,0167.t-0,9488	0,8932
30°C	0,0211.t-0,627	0,951	0,0181.t-0,579	0,966	0,0175.t-0,793	0,9222	0,0199.t-0,8711	0,9599
40°C	0,0281.t-0,472	0,985	0,0397.t-0,237	0,950	0,0202.t-0,478	0,9742	0,0185.t-0,471	0,978
50°C	0,0384.t-0,521	0,947	0,0383.t-0,390	0,936	0,0243.t-0,800	0,9753	0,0267.t-0,6519	0,9514
60°C	0,0516.t-0,830	0,926	0,0520.t-0,901	0,898	0,0284.t-0,930	0,9536	0,035.t	0,9606

L'étude cinétique menée dans le cadre de cette recherche a également révélé l'effet important de la température sur la constante de vitesse de la réaction. Les résultats ont montré que l'augmentation de la température de 20°C à 40°C a conduit à une augmentation significative de la constante de vitesse de réaction pour Zn<sub>2</sub>', doublant presque de 0,0178 min<sup>-1</sup> à 0,0363 min<sup>-1</sup>. Cependant, une amélioration plus faible de 1,2 fois a été observée lorsque la température est passée de 40°C à 60°C, comme la montre dans le tableau IV.4. De même, pour Zn<sub>3</sub>', la constante de vitesse calculée à 60°C (0,0284 min<sup>-1</sup>) s'est avérée être 2,15 fois plus élevée que celle enregistrée à 20°C (0,0132 min<sup>-1</sup>). Ces résultats suggèrent que l'augmentation de la température jusqu'à un certain point peut améliorer l'activité photocatalytique et la constante de vitesse de la réaction. Cependant, une augmentation supplémentaire de la température n'a pas eu d'effet significatif sur la constante de vitesse de réaction. Les effets de la température sur la constante de vitesse de réaction pour les autres catalyseurs sont illustrés dans le tableau IV.4 .

#### **D- Effet du pH de la solution du colorant :**

L'effet du pH du colorant sur l'efficacité des processus photocatalytiques peut être complexe et varie en fonction du système utilisé et des conditions appliquées. Le pH de la solution peut influencer la charge de surface du photocatalyseur et l'état d'ionisation des molécules de colorant, ce qui peut à son tour avoir un impact sur leur adsorption et leur interaction [25]. Pour étudier ce phénomène, nous avons mené une étude en utilisant la même lampe UV-C et 20 mg d'échantillons synthétisés ( $Zn_1'$ ,  $Zn_2'$  et  $Zn_3'$ ) en plus de l'échantillon ZnO commercial ( $Zn_4$ ). Les échantillons ont été testés dans 200 ml de solution de colorant FB avec une concentration de 0,02 mM, sous agitation magnétique de 150 tr/min, à différentes valeurs de pH : 2 - 4 - 5,8 (non ajusté), 7 - 9, et 11.

Nos résultats ont démontré que l'augmentation du pH initial de la solution de BF améliore de manière significative l'efficacité de la photo-oxydation avec tous les catalyseurs. Plus précisément, avec  $Zn_2'$ , l'élimination totale du colorant FB a été obtenue après 310, 150, 130, 50 et 40 minutes d'irradiation UV-C à des valeurs de pH de 2 - 4 - 5,8 - 7 et 9, respectivement. De même, avec  $Zn_3'$ , l'oxydation totale du colorant a été obtenue après 240, 230, 220, 210 et 140 minutes aux mêmes valeurs de pH, respectivement. En outre, nos résultats indiquent que le pH initial de la solution et le type de catalyseur utilisé ont un impact significatif sur l'efficacité de la dégradation photocatalytique du colorant FB. Par exemple, à un pH de 2,  $Zn_3'$  et  $Zn_4$  ont montré la plus grande efficacité photocatalytique avec des taux de dégradation de 90,61 % et 95,75 %, respectivement, après 210 minutes d'irradiation UV-C, par rapport à 68,93 % et 83,73 % obtenus avec  $Zn_1'$  et  $Zn_2'$ , respectivement, après le même temps d'irradiation.

En revanche, au-delà de cette valeur de pH,  $Zn_2'$  et  $Zn_1'$  ont démontré l'efficacité photocatalytique la plus élevée par rapport à  $Zn_3'$  et  $Zn_4$ . Par exemple, à un pH de 7,  $Zn_2'$  a donné l'efficacité photocatalytique la plus élevée, avec un pourcentage de dégradation de 100 % après seulement 50 minutes d'irradiation UV-C, alors qu'avec  $Zn_3'$ , seulement 58,53 % ont été atteints après le même temps d'irradiation. Ces résultats soulignent l'importance de prendre en compte le pH initial de la solution et le type de catalyseur utilisé lors de la conception de processus photocatalytiques pour la dégradation des colorants.

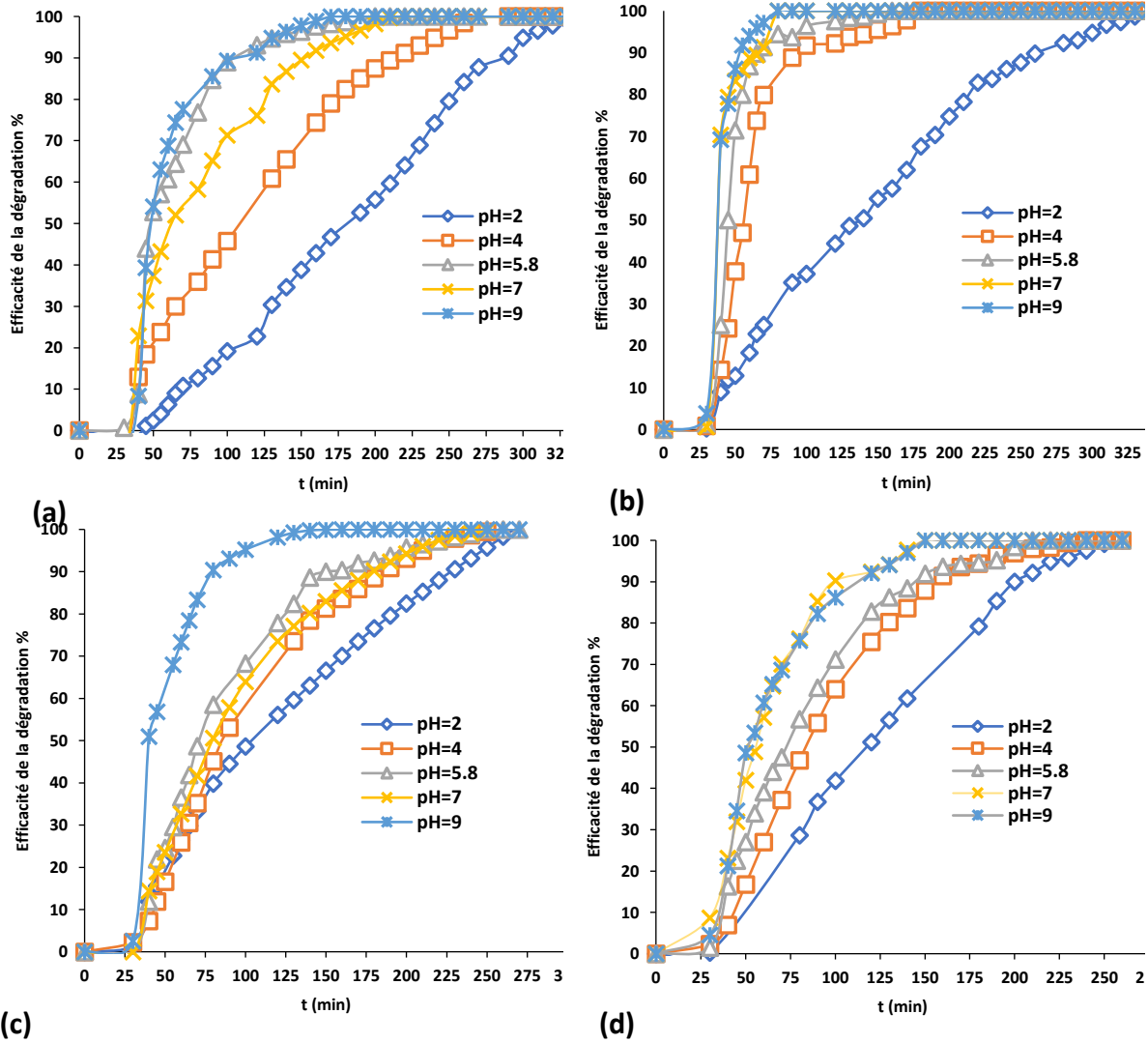


Figure IV. 5 Effet du pH initial de la solution du colorant sur la dégradation du BF en utilisant Zn<sub>1</sub>' (a), Zn<sub>2</sub>' (b), Zn<sub>3</sub>' (c) et Zn<sub>4</sub> (d).

En général, le mécanisme utilisé pour expliquer l'effet du pH initial sur les processus photocatalytiques comporte deux voies, la première étant qu'il peut avoir un impact sur la concentration d'ions hydroxyle (OH<sup>-</sup>) et, par conséquent, sur la production d'espèces réactives de l'oxygène (ROS) telles que les radicaux hydroxyles (HO<sup>•</sup>), qui sont des espèces réactives importantes dans ces processus [26, 27]. Des valeurs de pH plus élevées peuvent entraîner une augmentation de la concentration d'ions OH<sup>-</sup> et donc une efficacité photocatalytique plus élevée en raison de la production accrue de ROS [25, 26]. Deuxièmement, cette amélioration de l'efficacité peut s'expliquer par le fait que le pH de la solution peut affecter la charge de surface du photocatalyseur, qui à son tour peut avoir un impact sur l'adsorption et l'interaction des molécules de colorant sur la surface du photocatalyseur. Par exemple, à des valeurs de pH élevées, la surface du photocatalyseur peut se charger négativement, ce qui augmente l'adsorption des molécules de

colorant cationique et conduit à une plus grande efficacité photocatalytique. Il convient de noter que le BF est un colorant cationique et que le  $pH_{pzc}$  des catalyseurs étudiés ont été mesuré à 6,630 - 6,222 et 7,418 pour  $Zn_1'$ ,  $Zn_2'$  et  $Zn_3'$ , respectivement. Par conséquent, toute augmentation de la valeur du pH de la solution modifiera la charge de surface et affectera l'adsorption des molécules de colorant sur la surface du photocatalyseur. Par conséquent, pour un processus photocatalytique efficace, le pH initial de la solution de colorant doit être ajusté pour favoriser l'adsorption de molécules de colorant de charges opposées.

Tableaux IV. 5 Variation de la cinétique de dégradation du BF pour différents pH de solution

pH	Constante de vitesse $k_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )							
	$Zn_1'$		$Zn_2'$		$Zn_3'$		$Zn_4$	
	$k_1 \cdot t \mp b$	$R^2$	$k_1 \cdot t \mp b$	$R^2$	$k_1 \cdot t \mp b$	$R^2$	$k_1 \cdot t \mp b$	$R^2$
pH=2	0,0074.t	0,982	0,0084.t	0,944	0,0107.t-0,344	0,958	0,0155.t-0,764	0,927
pH=4	0,0143.t-0,597	0,920	0,249.t-0,4818	0,948	0,0173.t-0,675	0,988	0,022.t-0,9101	0,982
pH=5,8	0,0281.t-0,472	0,985	0,0397.t-0,237	0,950	0,0202.t-0,478	0,978	0,0185.t-0,471	0,978
pH=7	0,0196.t-0,546	0,959	0,0402.t-0,362	0,997	0,0205.t-0,870	0,971	0,0284.t-0,6917	0,963
pH=9	0,0290.t-0,641	0,958	0,0565.t-0,738	0,992	0,0489.t-1,316	0,984	0,0264.t-0,608	0,987

Les résultats de l'influence du pH de la solution initiale sur la constante de vitesse de réaction indiquent que lorsque le pH augmente de 2 à 9, la constante de vitesse pour la réaction menée avec  $Zn_1'$  augmente également de manière significative de près de 4 fois de 0,0074 à 0,0290  $\text{min}^{-1}$ . En outre, une amélioration plus importante de la constante de vitesse de réaction d'environ 6,7 fois a été observée lorsque le pH de la solution est passé de 2 à 9 en utilisant  $Zn_2'$ , comme il est illustré dans le tableau IV.5. Des résultats similaires ont été obtenus pour  $Zn_3'$  et  $Zn_4$ . De plus, il a été constaté que la constante de vitesse calculée pour  $Zn_2'$  à pH=7 était deux fois plus élevée que celle observée pour  $Zn_1'$  et  $Zn_3'$ , comme montré dans le tableau IV.5. Ces résultats suggèrent que le pH initial de la solution a un impact significatif sur le processus photocatalytique, et que l'augmentation du pH peut conduire à des constantes de vitesse de réaction plus élevées et à une efficacité améliorée.

### IV.3.1 Études de la dégradation photocatalytique de la FB en présence de différents catalyseurs à base de zinc

Pour obtenir des processus photocatalytiques efficaces, il est essentiel de comprendre la relation entre le catalyseur utilisé et son efficacité photocatalytique. Les catalyseurs ayant des propriétés physiques et chimiques différentes absorbent la lumière et génèrent des espèces réactives différentes, ce qui affecte leur capacité à catalyser la dégradation des polluants ciblés [6, 13]. Les propriétés telles que l'énergie de la bande interdite, la surface, la structure

cristalline, la morphologie et la charge de surface jouent un rôle crucial dans la détermination de l'efficacité photocatalytique d'un catalyseur [13].

Une étude comparative dans les mêmes conditions a été réalisée ; 20 mg de catalyseur avec 200 mL de la solution de colorant avec une concentration de 0,02 mM et agité le mélange avec un agitateur magnétique à 150 tr/min. L'irradiation UV a été réalisée avec une lampe de 30 W (UV, 254 nm) à 40°C, et le pH de la solution n'a pas été ajustée ça (pH=5,8).

L'étude a révélé une amélioration substantielle du processus de dégradation par rapport à l'absence de catalyseur. Par exemple, la figure IV.6 (a) montre que seulement 25,13 % du colorant BF a été éliminé après 5 heures d'irradiation UV-C sans catalyseur, alors qu'une oxydation complète a été obtenue après 130 minutes d'irradiation UV-C avec l'échantillons Zn<sub>2</sub>'. D'autres échantillons, notamment Zn<sub>1</sub>', Zn<sub>3</sub>' et Zn<sub>4</sub>, ont également présenté des améliorations similaires, comme la montre dans la figure IV.6 (a), avec une oxydation complète du BF après 190, 230 et 180 minutes, respectivement. En outre, les spectres UV-visible du BF pendant sa photodégradation ont révélé que les échantillons de zinc à plusieurs espèces ont provoqué une diminution et finalement une disparition des pics caractéristiques du BF. Le colorant BF présente trois pics caractéristiques dans la région visible à 543 nm, 491 nm et 453 nm, et un dans la région UV à 288 nm. Les résultats présentés dans la figure IV.7 montrent la dégradation rapide de ces pics avec Zn<sub>2</sub>', qui a été plus performant que les autres catalyseurs.

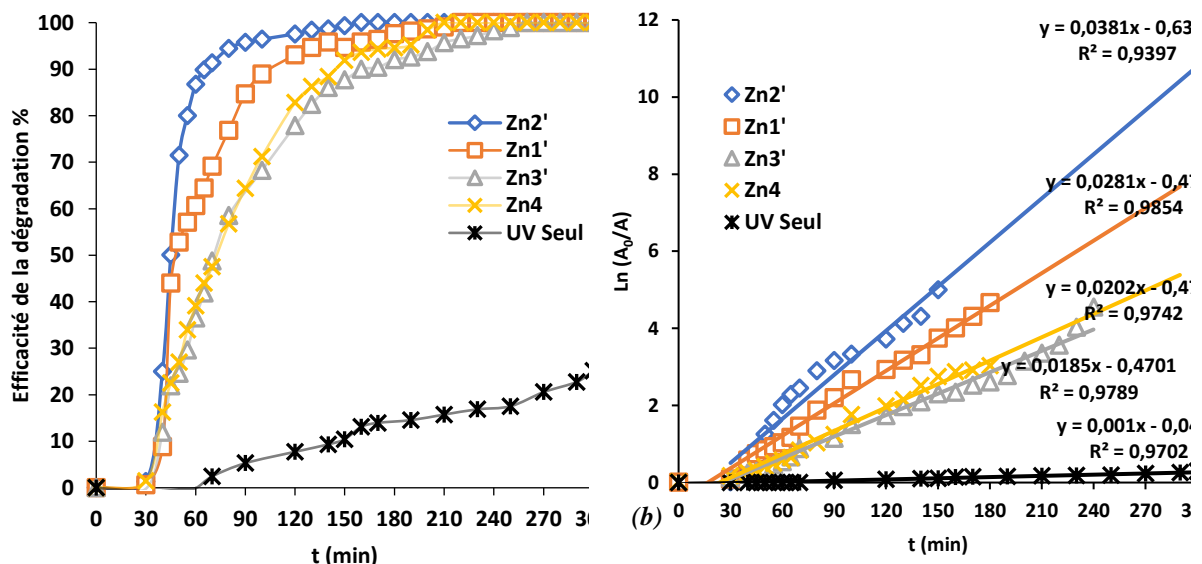


Figure IV. 6 Dégradation de BF sous différents échantillons de photocatalyseurs (a) et la cinétique de dégradation (b).

L'étude cinétique a également révélé une augmentation substantielle, ou la constante de vitesse de la réaction lors de l'utilisation de l'échantillon Zn<sub>2</sub>', k<sub>1</sub> augmentant de 37,9 fois par rapport à la réaction effectuée sans le catalyseur (de 0,001 à 0,0379 min<sup>-1</sup>). De même, avec l'échantillon Zn<sub>1</sub>', la constante de vitesse de réaction k<sub>1</sub> était 28,1 fois plus rapide dans le système UV/ Zn<sub>1</sub>'/BF (0,0281 min<sup>-1</sup>) que dans le système UV/FB (0,001 min<sup>-1</sup>). L'utilisation de Zn<sub>3</sub>' et de Zn<sub>4</sub> a également entraîné des améliorations significatives de la constante de vitesse de réaction, k<sub>1</sub> étant respectivement 20 et 18 fois plus rapide que la réaction effectuée sans catalyseur.

La dégradation photocatalytique des colorants à l'aide d'un catalyseur comportant plusieurs espèces implique des processus complexes tels que l'absorption de la lumière, la génération de trous d'électrons et la formation d'espèces radicalaire réactives [13, 28]. Bien que le mécanisme de dégradation photocatalytique des colorants à l'aide d'un catalyseur composite soit similaire à celui d'un catalyseur à un seul composant, un catalyseur à plusieurs espèces présente l'avantage supplémentaire d'une activité photocatalytique plus élevée et d'une efficacité améliorée [29]. L'oxyde de zinc (ZnO) et le sulfure de zinc (ZnS) sont deux semi-conducteurs qui peuvent être combinés pour former un catalyseur multi-espèces à l'activité photocatalytique améliorée [30, 31]. Lorsque le catalyseur composite ZnO-ZnS est exposé à la lumière, les photons sont absorbés par le catalyseur, ce qui entraîne la génération de paires électrons-trous qui peuvent produire des espèces réactives telles que (O<sub>2</sub><sup>•-</sup>), (HO<sup>•</sup>) et (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). Ces espèces réactives peuvent ensuite réagir avec les molécules de colorant, entraînant leur dégradation [16-18].

Notre étude a révélé que le catalyseur Zn<sub>2</sub>' présentait une efficacité photocatalytique nettement supérieure à celle du catalyseur Zn<sub>3</sub>'. En fait après seulement 30 minutes d'irradiation UV-C, 86,73% du FB a été oxydé avec Zn<sub>2</sub>', alors que seulement 36,51% a été oxydé avec Zn<sub>3</sub>'. Cette performance supérieure peut être attribuée à la proportion de ZnO et de ZnS présente dans chaque catalyseur. Le Zn<sub>2</sub>' contient à la fois du ZnO et du ZnS, tandis que le Zn<sub>3</sub>' est presque entièrement constitué de ZnS (97 %), comme les résultats DRX indique. L'énergie de la bande interdite d'un semi-conducteur joue un rôle essentiel dans la détermination de son efficacité photocatalytique dans une structure à plusieurs composants telle que ZnO-ZnS. L'énergie de la bande interdite détermine la quantité minimale d'énergie nécessaire pour exciter

un électron de la bande de valence à la bande de conduction et la longueur d'onde de la lumière qui peut être absorbée [31, 32].

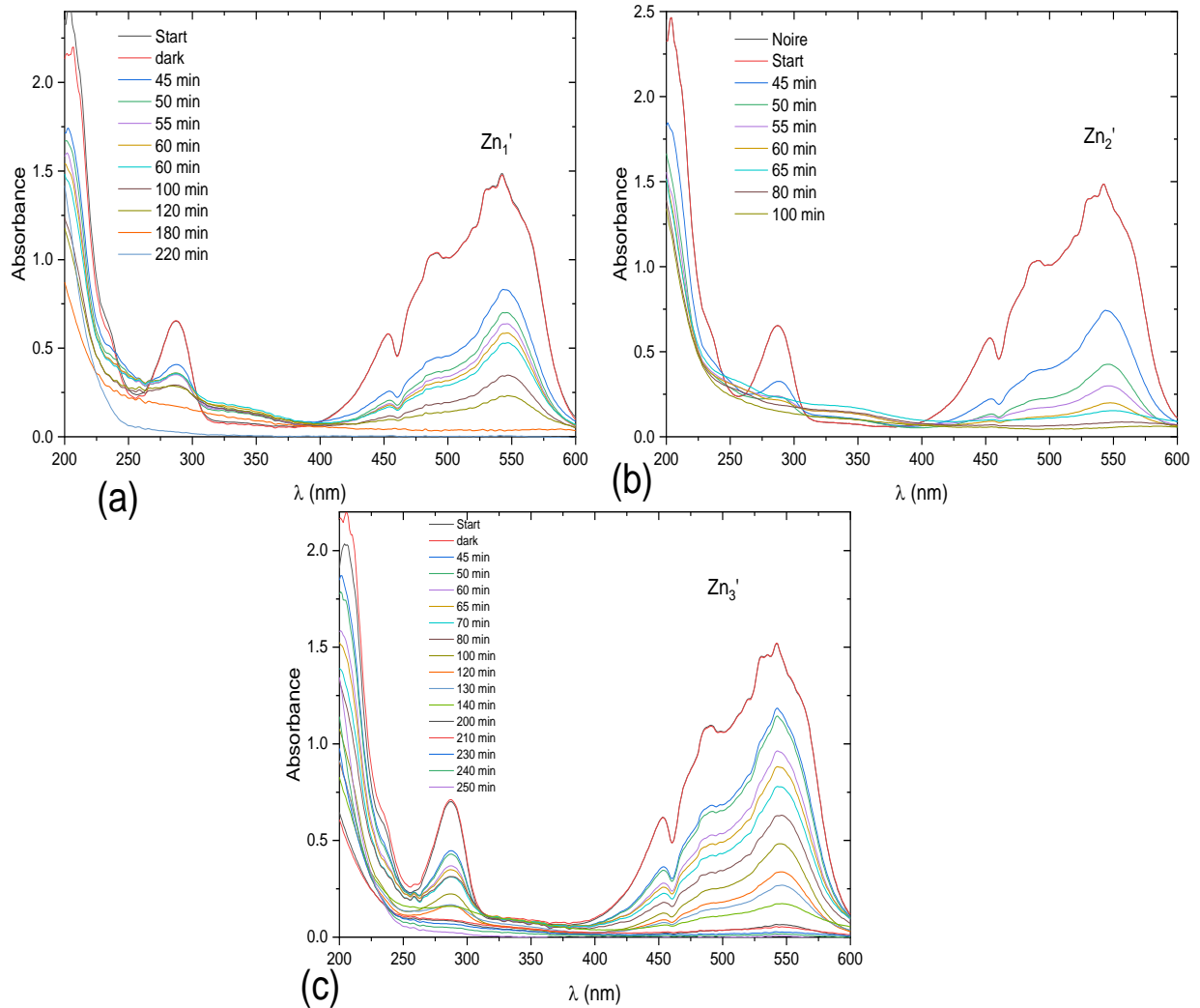


Figure IV. 7 Variation du spectre d'absorption UV-Visible au cours de réaction d'oxydation du FB en présence de Zn<sub>1</sub>' (a), Zn<sub>2</sub>' (b) et Zn<sub>3</sub>' (c)

Le ZnO a une bande interdite d'environ 3,3 eV, ce qui lui permet d'absorber la lumière UV à des longueurs d'onde inférieures à 380 nm. Le ZnS, quant à lui, a une bande interdite plus large d'environ 3,7 eV, ce qui lui permet d'absorber à la fois les UV et une partie de la lumière visible à des longueurs d'onde inférieures à 350 nm [31]. En combinant ZnO et ZnS dans un catalyseur composite, la plage d'absorption de la lumière peut être étendue, ce qui améliore l'efficacité photocatalytique et explique la performance supérieure du Zn<sub>2</sub>' par rapport à d'autres catalyseurs. Ces résultats sont cohérents avec les recherches antérieures de Sunaina et al. [31]

et Liu et al. [33] concernant la réduction favorable de la bande interdite dans les hétérostructures ZnO-ZnS par rapport à celles de ZnO et ZnS seuls.

Cette hypothèse est étayée par notre constatation que les Zn<sub>3</sub>' et Zn<sub>4</sub>, qui n'ont qu'un seul composant, ZnS et ZnO, respectivement, présentaient une efficacité de photo-oxydation similaire, En fait, l'utilisation du catalyseur Zn<sub>3</sub>' a entraîné une efficacité de photo-oxydation relativement faible d'environ 36,51 % du FB ont été oxydés après 30 minutes d'irradiation par UV-C. De même, lorsque Zn<sub>4</sub> a été utilisé comme catalyseur, seuls 39,94 % du BF ont été éliminés dans les mêmes conditions d'irradiation, mais leur combinaison dans un seul catalyseur a conduit à une meilleure performance photocatalytique comme nous l'avons vu avec Zn<sub>1</sub>' et Zn<sub>2</sub>'. Toutefois, cela n'indique pas nécessairement que les autres types de composants dans Zn<sub>1</sub>' et Zn<sub>2</sub>' n'ont pas d'effets interactifs. Les interactions entre les différents composants peuvent également influencer l'efficacité et la sélectivité de la réaction photocatalytique.

Parallèlement aux effets de la bande interdite évoqués précédemment, il existe un autre facteur important à prendre en compte dans l'activité photocatalytique des catalyseurs composites ZnO-ZnS. Une séparation et un transfert de charge efficaces peuvent considérablement améliorer la génération d'espèces réactives et, en fin de compte, conduire à une meilleure efficacité de la photodégradation [34, 35]. La plus grande mobilité des électrons et le taux de recombinaison plus faible du ZnO par rapport au ZnS peuvent contribuer à une meilleure séparation des charges dans le catalyseur composite [35, 36]. En outre, l'interface entre les deux matériaux peut fournir des sites actifs supplémentaires pour la séparation des charges et faciliter le transfert d'électrons entre ZnO et ZnS, ce qui améliore encore l'efficacité de la séparation des charges, comme il est illustré à la figure IV.8 [31]. Ces facteurs peuvent expliquer l'activité photocatalytique supérieure des échantillons Zn<sub>1</sub>' et Zn<sub>2</sub>' par rapport à Zn<sub>3</sub>' et Zn<sub>4</sub>, ainsi que l'activité améliorée des catalyseurs composites ZnO-ZnS par rapport aux catalyseurs à un seul composant. Cette explication est la même fournie dans les résultats rapportés par Liu et al.[37] dans leur étude sur la synthèse d'hétérostructures ZnO/ZnS pour la dégradation du bleu de méthylène à l'aide de la lumière visible. Les chercheurs ont observé que les hétérostructures ZnO/ZnS présentaient une plus grande efficacité photocatalytique par rapport au ZnO ou au ZnS pur. Ce résultat a été attribué à la formation d'un alignement de bandes de type II qui a facilité la séparation des porteurs de charge photo-générés, ce qui a permis d'améliorer l'activité photocatalytique.

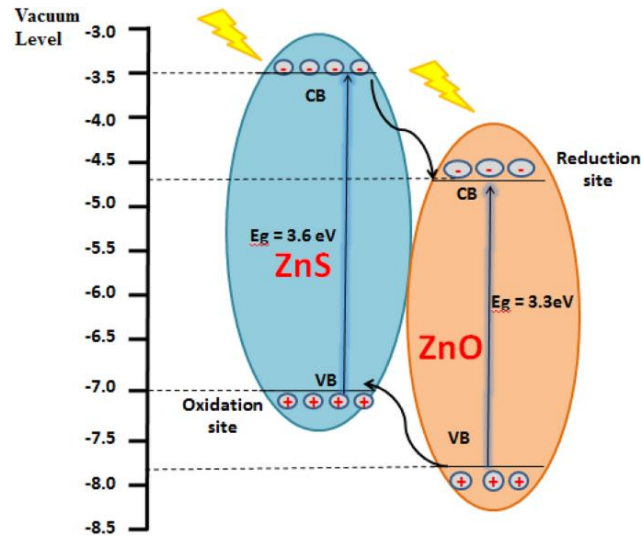


Figure IV. 8 Schéma d'un catalyseur composé de 2 espèces de zinc ZnO-ZnS explique le mécanisme de transport des électrons et des trous [31].

Les performances supérieures en photodégradation du catalyseur par rapport à d'autres catalyseurs peuvent également être attribuées à sa surface et à sa porosité, qui peuvent affecter l'adsorption des molécules de colorant et la diffusion des réactifs et des produits [33]. ZnO et ZnS peuvent être synthétisés sous différentes formes, telles que des nanoparticules, des nanorods (nano-bâtonnets) ou des films minces, chacun ayant une surface et une porosité différentes [38, 39]. La morphologie et la structure du catalyseur composite peuvent être optimisées pour maximiser la surface et la porosité, ce qui améliore l'efficacité photocatalytique. Dans le cas de Zn<sub>2</sub>, sa performance supérieure peut être due à la méthode synthétisée, qui a conduit à une morphologie favorisant une surface et une porosité élevées, augmentant ainsi le nombre de sites actifs disponibles pour la réaction. Cette morphologie pourrait faciliter l'adsorption des colorants et améliorer la diffusion des réactifs et des produits, ce qui conduirait à une meilleure activité photocatalytique.

Outre les facteurs mentionnés précédemment, l'activité catalytique des espèces réactives peut jouer un rôle important dans l'efficacité des catalyseurs à plusieurs espèces dans l'oxydation des polluants organiques. Les processus photocatalytiques génèrent des espèces réactives, telles que les radicaux hydroxyles et les ions superoxydes, qui peuvent réagir avec les molécules de colorants et les dégrader. Les propriétés des composants du catalyseur peuvent influencer l'activité catalytique de ces espèces réactives. Par exemple, des études ont constaté que le ZnO avait une activité catalytique élevée pour la génération de radicaux hydroxyles, tandis que le ZnS peut améliorer la génération d'ions superoxydes [40, 41]. En combinant ZnO et ZnS

dans un catalyseur composite, il est possible d'obtenir des effets synergiques sur la génération et l'activité catalytique. La performance supérieure de l'échantillon Zn<sub>2</sub>' par rapport à Zn<sub>3</sub>' et Zn<sub>4</sub> dans la photodégradation du FB peut être attribuée aux proportions de ZnO et de ZnS présentes dans leur composition, qui permettent la génération simultanée de radicaux hydroxyles et d'ions superoxydes à des concentrations beaucoup plus élevées que celles avec Zn<sub>3</sub>' (qui ne contient que du ZnS) et de Zn<sub>4</sub> (qui ne contient que du ZnO). De plus, la présence de [Zn(SO<sub>4</sub>)(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]<sub>2</sub> et de Na<sub>2</sub>Zn(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> dans la composition du catalyseur peut également participer à la génération de radicaux libres, tels que SO<sub>3</sub><sup>•-</sup> et SO<sub>5</sub><sup>•-</sup>, qui peuvent contribuer à l'oxydation du FB. La proportion de ces deux composants peut expliquer pourquoi Zn<sub>2</sub>' est plus performant que Zn<sub>3</sub>'.

Dans l'étude comparative entre les catalyseurs synthétisés au laboratoire et d'autres exemples de catalyseurs composites trouvés dans la littérature, nous avons constaté que nos catalyseurs présentent des performances supérieures en termes de quantité de catalyseur utilisée, de temps de réaction et de taux de dégradation. Par exemple, Li Yu et al. [18], ont utilisé un composite H<sub>4</sub>SiW<sub>6</sub>Mo<sub>6</sub>O<sub>40</sub>/SiO<sub>2</sub> pour la photodégradation de la fuchsine basique sous irradiation UV-C. Ils ont eu besoin de 4 mg/L de catalyseur pour oxyder 90%-98% du colorant BF après 240 minutes de photo-réaction avec une constante de vitesse de dégradation de 0,0141 min<sup>-1</sup>. En comparaison, notre composite Zn<sub>2</sub>' n'a nécessité que 0,1 mg/L pour éliminer 100 % du colorant FB après seulement 130 minutes, tandis que la constante de vitesse de dégradation était environ trois fois plus rapide à 0,0379 min<sup>-1</sup>. Un autre exemple est l'étude de Zhang et al. [42], qui ont utilisé un catalyseur composé de ZnO, TiO<sub>2</sub> et CdS pour photo-dégrader le RhB sous irradiation UV-C. Ils ont eu besoin de 120 minutes pour atteindre 90 % d'élimination du colorant avec une constante de vitesse de dégradation de 0,0178 min<sup>-1</sup>, alors que la moitié de cette quantité de catalyseur a suffi pour atteindre 100 % d'élimination du colorant FB avec une constante de vitesse de dégradation environ deux fois plus rapide en utilisant notre échantillon Zn<sub>1</sub>'. Ces résultats démontrent la performance supérieure des catalyseurs à plusieurs espèces de zinc que nous avons synthétisés par rapport à d'autres exemples de catalyseurs composites trouvés dans la littérature.

Tableaux IV. 6 Comparaison de nos échantillons synthétisés au laboratoire à des photocatalyseurs multi-composants trouvés dans la littérature.

Ex	Type lumière	Catalyseur	Masse de catalyseur	Colorant ciblé	Concentration de colorant	Constante de vitesse	Temps de réaction	Efficacité	Réf
1	UV-C	H <sub>4</sub> SiW <sub>6</sub> Mo <sub>6</sub> O <sub>40</sub> /SiO <sub>2</sub>	4	Basic fuchsine	0,17	0,0141	240	90-98%	[18]
2	UV-Vis	CuO	0,2	Acide yellow	0,347	0,029	300	67,8%	[19]
3	UV-Vis	Co-ZnO	0,5	Méthyl orange	-	0,006	120	78%	[43]
4	UV-C	ZnO/CdS/TiO <sub>2</sub>	0,2	RhB	0,1085	0,0178	120	90%	[42]
5	UV-C	ZnO/ZnS	0,5	MB	0,025	0,021	180	95%	[33]
6	UV-C	ZnO/ZnS	1	Méthyl orange	-	0,014	80	98%	[31]
7	UV-C	Zn <sub>1</sub> '	0,1	Basic fuchsine	0,02	0,0281	180	100%	Cette étude
8	UV-C	Zn <sub>2</sub> '	0,1	Basic fuchsine	0,02	0,0379	130	100%	Cette étude
9	UV-C	ZnS/S	0,1	Basic fuchsine	0,02	0,0202	220	100%	Cette étude

Dans nos recherches sur les catalyseurs composites ZnO/ZnS, nous avons constaté que nos catalyseurs fabriqués en laboratoire présentent une efficacité supérieure à celle de composites similaires trouvés dans la littérature. Par exemple, dans une étude menée par Lui et al [33], 0,5 mg/l de composite ZnO/ZnS a été utilisé pour photo-oxyder le colorant MO, et les résultats ont montré que 95% du colorant était dégradé après 180 minutes de réaction de dégradation. Cependant, l'utilisation de seulement 1/5 de cette quantité de catalyseur a été suffisante pour obtenir une dégradation de 100 % du colorant après seulement 130 minutes de photodégradation en utilisant notre échantillon Zn<sub>2</sub>'. En outre, nous avons compilé un tableau comparatif (Tableau IV.6) entre notre catalyseur et d'autres catalyseurs dans le même domaine catalytique, ce qui met encore plus en évidence l'efficacité supérieure de notre catalyseur composite.

### III.3.4 Effet de l'addition de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

#### III.3.4.1 Procédé UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (homogène)

Le peroxyde d'hydrogène (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) est un agent oxydant couramment utilisé dans l'élimination photocatalytique des colorants en favorisant la génération d'espèces réactives de l'oxygène (ROS). Ces ROS, tels que les radicaux hydroxyles (HO•) et les radicaux superoxydes (O<sub>2</sub><sup>•-</sup>), peuvent réagir

avec les molécules de colorants et les oxyder, ce qui permet de les éliminer des eaux usées [44, 45]. L'ajout de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> au système photocatalytique peut également raccourcir le temps de traitement [46]. Pour cela, nous avons étudié l'effet du peroxyde d'hydrogène (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) sur la photo-oxydation de la Fuchsine basique (FB) d'abord en l'absence des catalyseurs (phase homogène) ensuite en leur présence (phase hétérogène).

Bien que H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> puisse oxyder les colorants sous irradiation UV seule, le processus peut être lent et inefficace comparé à l'utilisation d'un photocatalyseur. Nous avons ajouté H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> préparé à une concentration spécifique à une solution de 200 ml de FB à une concentration de 0,02 mM, sans ajustement du pH (5,8), et l'avons agitée magnétiquement à 150 tr/min à 40°C. L'efficacité de la photodégradation et les résultats de l'étude cinétique sont illustrés dans la figure IV.9.

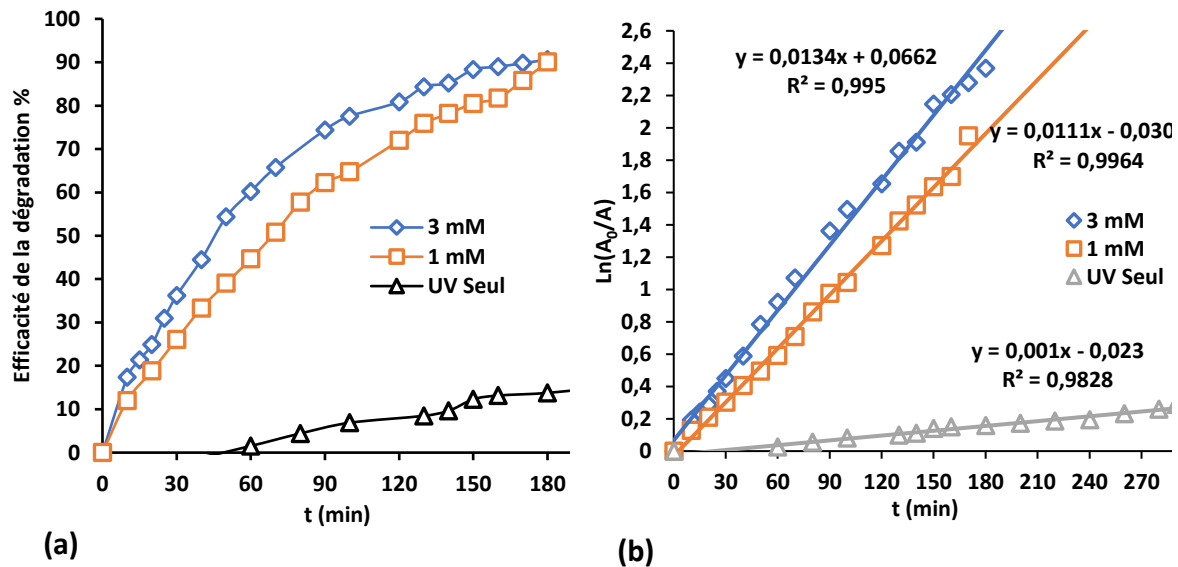


Figure IV. 9 La Photodégradation de BF sous différentes concentration d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (a) et sa cinétique de dégradation (b).

Les résultats montrent que l'ajout de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> à la photooxydation du FB en milieu homogènes conduit à une amélioration significative de l'efficacité de dégradation par rapport à la réaction menée sans H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Sans l'ajout de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, l'irradiation UV-C seule sans catalyseur a produit un rendement d'oxydation de seulement 13,80% après 180 minutes, alors que l'ajout de 1 mM de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> au mélange réactionnel a augmenté le rendement à environ 90%, comme montré dans la figure IV.9 (a). En outre, l'étude cinétique a indiqué que la constante de vitesse de la réaction a été multipliée par 11 (de 0,001 à 0,0111 min<sup>-1</sup>) lors de l'ajout de 1 mM de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, comme montré dans la figure IV.9 (b). Cependant, seule une légère amélioration a été observée lorsque la concentration en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a été augmentée de 1 à 3 mM, entraînant une augmentation de la constante de vitesse de réaction de 0,011 à 0,0134 min<sup>-1</sup>. Une concentration de 3 mM de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a été choisie pour le reste de l'étude.

### III.3.4.2 Procédé UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Zn (milieu hétérogène)

Nous avons par la suite étudié l'effet de l'ajout de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sur la dégradation photocatalytique des colorants organiques en présence des catalyseurs. L'expérience a été menée en mélangeant 20 mg de chaque catalyseur avec 200 ml de solution de FB à 0,02 mM et de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> à 3 mM sous agitation magnétique de 150 tr/min à la température et 40°C et une exposition à une irradiation UV-C à l'aide d'une lampe de 30 W (UV-C, 254 nm).

La figure IV.10 illustre l'effet de l'ajout du peroxyde d'hydrogène (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) sur la dégradation photocatalytique du FB en présence des 4 catalyseurs. Les résultats montrent que l'ajout de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a amélioré l'efficacité de la dégradation, mais l'ampleur de l'amélioration varie en fonction de la composition du catalyseur. Par exemple, en utilisant Zn<sub>2</sub>' avec H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sans irradiation UV-C (Zn<sub>1</sub>'/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), l'oxydation complète du FB a été obtenue après 2 heures. La combinaison de Zn<sub>2</sub>' et de l'irradiation UV-C (Zn<sub>1</sub>'/UV) a donné une oxydation complète après 130 min. Il est intéressant de noter qu'en combinant les deux méthodes, l'oxydation complète a été obtenue après seulement 30 minutes d'irradiation UV-C (Zn<sub>2</sub>'/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV), ce qui suggère un effet synergique des deux processus qui a réduit le temps de réaction de 4,33 fois. En revanche, l'efficacité de l'oxydation n'a pas dépassé 90 % et 13,95 % pour les systèmes (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV) et (UV seul), respectivement, même après 200 minutes de temps de réaction. Le Zn<sub>1</sub>' a montré une tendance similaire où l'oxydation complète du FB qui a été atteinte après 140 minutes pour (Zn<sub>1</sub>'/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) et 170 minutes pour (Zn<sub>1</sub>'/UV). Cependant, la combinaison des deux systèmes (Zn<sub>1</sub>'/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV) a réduit le temps de réaction pour obtenir une dégradation complète après 50 minutes. Pour Zn<sub>3</sub>' et Zn<sub>4</sub>, où la réaction de photodégradation était plus lente qu'avec Zn<sub>2</sub>' et Zn<sub>1</sub>', l'effet de l'ajout de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> était plus prononcé. Par exemple, l'efficacité de la dégradation photocatalytique est passée de 75,6 % avec (Zn<sub>3</sub>'/UV) à 97 % avec (Zn<sub>3</sub>'/UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) en 80 minutes (figure IV.10 (C)).

De même, avec Zn<sub>4</sub>, l'oxydation complète du FB a été obtenue après 190 minutes d'irradiation UV-C avec (Zn<sub>4</sub>/UV), mais seulement 60 minutes avec (Zn<sub>4</sub>/UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). En résumé, les résultats ont montré que l'incorporation de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> peut considérablement améliorer l'efficacité des catalyseurs dans les réactions photocatalytiques, en particulier pour les activations lentes observées avec Zn<sub>3</sub>' et Zn<sub>4</sub> par rapport à Zn<sub>2</sub>' et Zn<sub>1</sub>' qui grâce à leur composition unique, ont présenté une grande efficacité dans la photo-oxydation et ne

nécessitent pas l'ajout d'agents oxydants supplémentaires (comme le  $H_2O_2$ ) pour oxyder efficacement les molécules organiques.

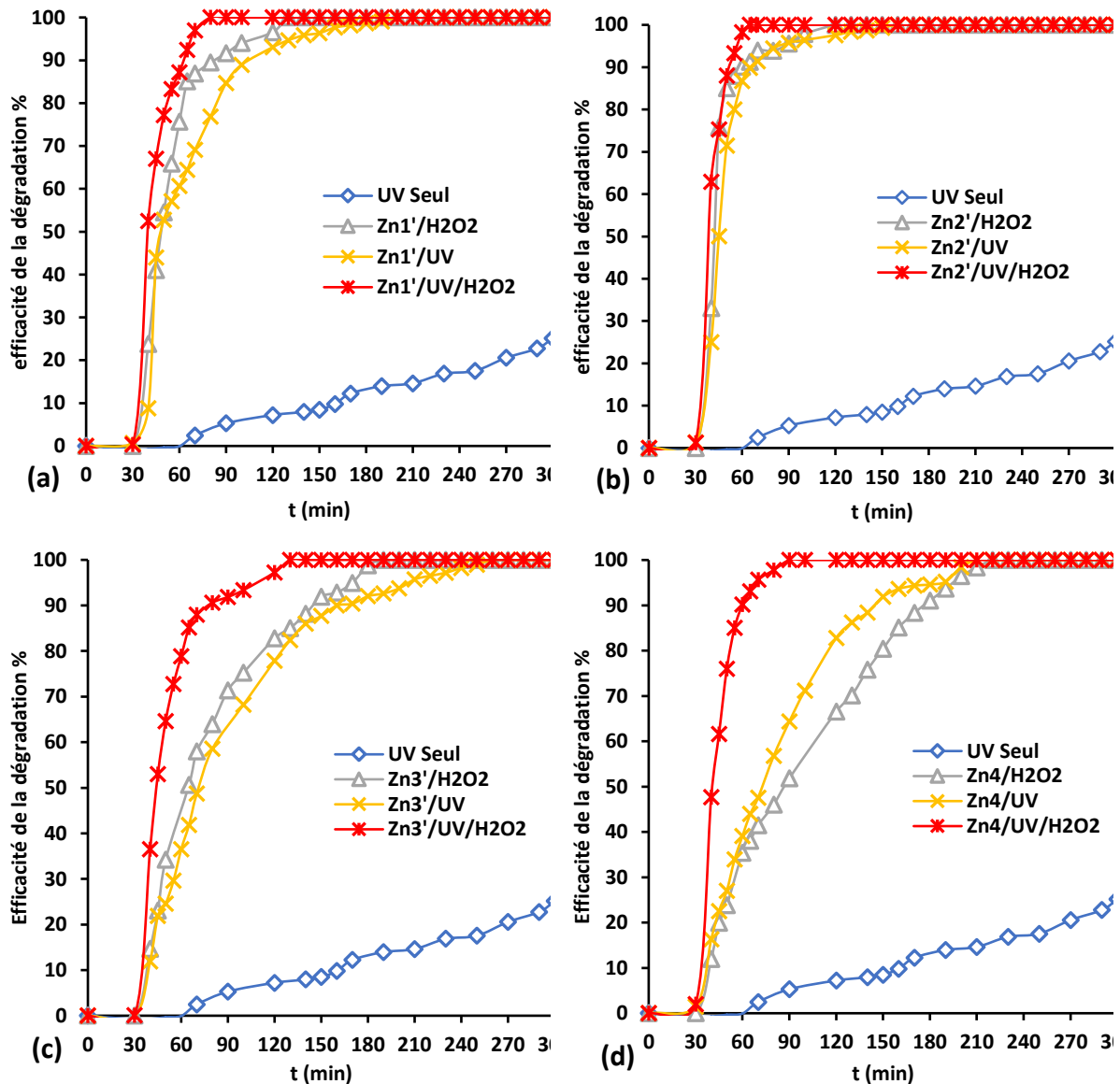


Figure IV. 10 Effet de l'ajout de peroxyde d'hydrogène sur la dégradation photocatalytique du BF en utilisant les échantillons fabriqués au laboratoire Zn<sub>1</sub>'(a), Zn<sub>2</sub>'(b), Zn<sub>3</sub>'(c) et Zn<sub>4</sub>'(d).

La dégradation photocatalytique des colorants à l'aide de photocatalyseurs couplés avec du  $H_2O_2$  suit généralement plusieurs mécanismes. Le peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$ ) peut être activé par les éléments métalliques comme le zinc ( $Zn/H_2O_2$ ), ce qui conduit à une oxydation significative du colorant BF en augmentant le taux de sa décomposition en espèces réactives telles que les radicaux hydroxyles ( $HO^*$ ). En présence de radiation UV, le photocatalyseur absorbe les photons et génère des paires électron-trou.

Les trous peuvent réagir avec  $H_2O_2$  pour produire du  $HO^*$ , une espèce radicalaire très réactive qui peut attaquer les molécules de colorant [45, 47]. De plus, le peroxyde d'hydrogène peut améliorer le transfert d'électrons,  $H_2O_2$  pouvant agir comme accepteur d'électrons dans le processus photocatalytique et améliorer le transfert d'électrons des molécules de colorant vers le catalyseur [48, 49].

Cela peut augmenter l'efficacité du processus photocatalytique et améliorer la dégradation des colorants organiques. En outre,  $H_2O_2$  peut empêcher la désactivation du catalyseur. Lors de la dégradation photocatalytique des polluants organiques, le catalyseur peut être désactivé par l'adsorption de molécules de colorant ou par la formation d'espèces de surface. L'ajout de  $H_2O_2$  peut empêcher la désactivation du catalyseur en réagissant avec les espèces de surface et en régénérant les sites actifs du catalyseur [50].

### **III.3.5 Effet de l'addition de $K_2S_2O_8$ :**

Dans le chapitre précédent, nous avons noté que le persulfate est un puissant agent oxydant qui peut dégrader les liaisons chimiques des molécules de colorant comme le BR29, ce qui entraîne leur décomposition. En plus de ce processus d'activation, le persulfate ( $S_2O_8^{2-}$ ) peut être activé par le rayonnement ultraviolet (UV) pour générer des radicaux sulfates ( $SO_4^{\bullet-}$ ) et des radicaux hydroxyles ( $HO^*$ ), qui sont des espèces hautement réactives capables d'oxyder une large gamme de polluants organiques et inorganiques. La combinaison de  $K_2S_2O_8$  avec des photocatalyseurs est une approche prometteuse pour éliminer les colorants des eaux usées, avec des applications potentielles dans les processus de traitement des eaux usées à grande échelle.

#### **III.3.5.1 Procédé UV/ $K_2S_2O_8$ (homogène)**

Afin d'étudier l'effet synergique de la combinaison entre le persulfate et le procédé photocatalytique, une première expérience a été réalisée en milieu homogène ( $K_2S_2O_8$ /UV), ensuite en milieu hétérogène en présence des 4 catalyseurs. Nous avons mené une expérience dans laquelle nous avons ajouté du  $K_2S_2O_8$  à une concentration bien déterminée à une solution de 200 ml de colorant BF à 0,02 mM. La solution a ensuite été agitée magnétiquement à 150 tr/min à 40°C. Les résultats (figure IV.11) montrent que l'efficacité de la photo-oxydation est passée de 12,23 à 85,19% après 2,5 heures d'irradiation UV-C lors de l'ajout de  $K_2S_2O_8$  à une concentration de 1 mM. L'augmentation de la concentration de  $K_2S_2O_8$  à 3 mM a conduit à l'oxydation complète du colorant BF en 1,5 heure d'irradiation. De plus, l'étude cinétique a

révélé que la constante de vitesse de la réaction était 38,3 fois plus rapide avec l'ajout de 3 mM de persulfate par rapport à la réaction menée en l'absence de catalyseur (de 0,001 à 0,0383 min<sup>-1</sup>), et 2,51 fois plus rapide par rapport à la réaction menée avec 1 mM de persulfate. De plus, il convient de mentionner que l'utilisation de fortes concentrations de persulfate peut entraîner la formation de sous-produits indésirables en raison de la recombinaison des radicaux sulfates, comme indiqué dans la partie II.2.2.1 du chapitre II. Ceci peut finalement diminuer l'efficacité de la photodégradation. Il est donc essentiel d'optimiser la concentration en persulfate pour obtenir une efficacité de dégradation maximale tout en minimisant les réactions secondaires indésirables. Après plusieurs essais, une concentration de 3 mM a été déterminée comme étant la concentration optimale pour la suite des expériences.

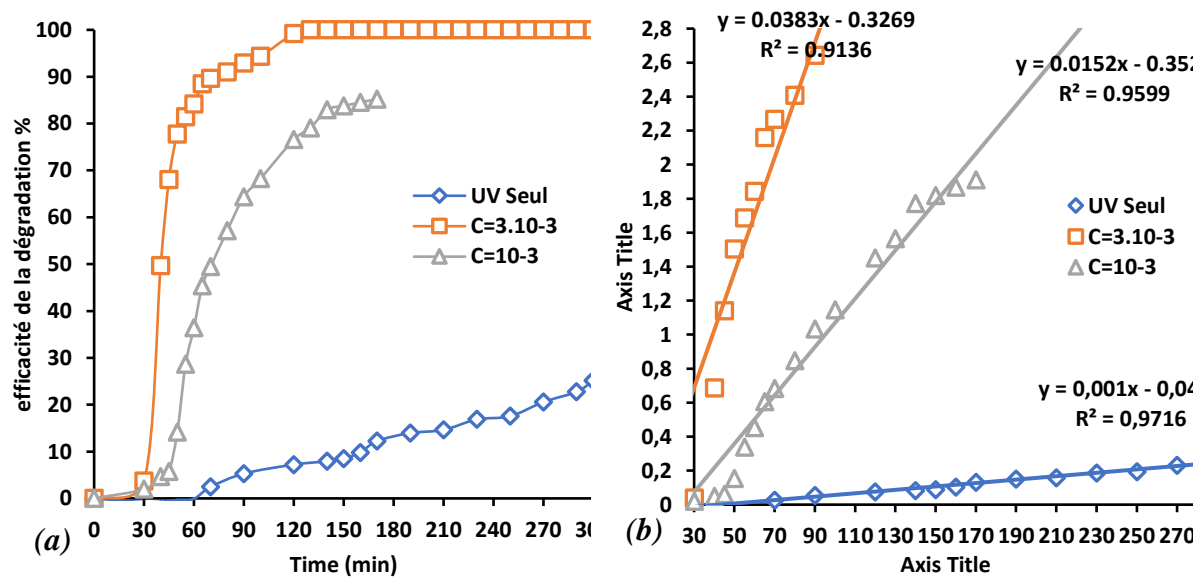


Figure IV. 11 La Photodégradation de BF sous différentes concentrations de PS (a) et sa cinétique de dégradation (b).

Au chapitre I, section IV.1.2.b, nous avons discuté du mécanisme d'activation du persulfate par le rayonnement UV et examiné de nombreuses études portant sur ce processus. Nos résultats s'alignent sur ces études et soutiennent le bref résumé suivant du processus d'activation : L'activation du persulfate par les UV se produit par photolyse, ce qui entraîne la génération des radicaux sulfates ( $SO_4^{\bullet-}$ ). Plus précisément, lorsque le persulfate est exposé aux rayons UV, il subit un clivage homolytique qui produit deux radicaux sulfates ( $SO_4^{\bullet-}$ ). Ces radicaux ont un fort pouvoir oxydant et peuvent dégrader efficacement les polluants organiques, comme les colorants.

### III.3.5.2 Procédé UV/K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>/Zn (hétérogène)

Le persulfate ( $S_2O_8^{2-}$ ) peut améliorer l'efficacité de la dégradation photocatalytique des colorants à l'aide de photocatalyseurs semi-conducteurs en agissant comme un agent oxydant et en générant des radicaux sulfates ( $SO_4^{\bullet-}$ ) lors de l'exposition au rayonnement UV. Afin d'étudier cet effet, un mélange réactionnel composé de 200 ml de solution contenant 0,02 mM de BF et 3 mM de persulfate, et 20 mg de chaque catalyseur a été préparé. Le mélange a ensuite été chauffé à 40°C, agité magnétiquement à 150 tr/min, et exposé à la lumière UV-C d'une lampe de 30 W (UV-C, 254 nm). Avant l'introduction de  $K_2S_2O_8$  et l'allumage de la lampe UV-C, on a laissé la réaction se dérouler dans l'obscurité pendant les 30 premières minutes.

Les résultats montrent que l'ajout de persulfate au système photocatalytique a amélioré de manière significative l'élimination du colorant BF en présence des 4 catalyseurs ( $Zn_1'$  à  $Zn_4$ ). La combinaison du persulfate avec  $Zn_2'$  et l'irradiation UV-C ( $Zn_2'/PS/UV$ ) a conduit à une oxydation de 100 % du colorant après seulement 20 minutes, alors que l'efficacité de l'oxydation a été de 86,73 % - 83,89 % et 81,47 %, respectivement, avec les systèmes  $Zn_2'/UV$ ,  $Zn_2'/PS$  et  $PS/UV$  après le même temps d'irradiation. Un résultat similaire a été obtenu avec  $Zn_1'$ . L'effet de l'ajout de persulfate aux échantillons contenant à la fois ZnO et ZnS ( $Zn_1'$  et  $Zn_2'$ ) était moins important que celui des échantillons ne contenant qu'un seul composant, tels que  $Zn_3'$  et  $Zn_4$ . Dans le cas de  $Zn_3'$ , l'effet de l'ajout de persulfate était plus prononcé, avec une oxydation complète du FB après 40 minutes d'irradiation avec le système  $Zn_3'/PS/UV$ , contre seulement 50 % d'élimination du colorant en l'absence de persulfate avec le système  $Zn_3'/UV$ . Cela confirme la supériorité de  $Zn_2'$  sur  $Zn_3'$  dans la photo-oxydation des colorants, où il n'est pas nécessaire d'ajouter un agent oxydant pour obtenir une efficacité d'oxydation plus élevée. La même tendance a été observée avec  $Zn_4$ , où le système  $Zn_4/PS/UV$  a conduit à une oxydation totale du BF après 50 minutes de réaction de photo-oxydation, alors que seulement 56,75 % du FB a été oxydé avec le système  $Zn_4/UV$ .

En dehors de la génération des radicaux sulfates ( $SO_4^{\bullet-}$ ) par le processus de photolyse, le mécanisme de dégradation utilisant des photocatalyseurs couplés à  $K_2S_2O_8$  implique également la production de radicaux sulfates ( $SO_4^{\bullet-}$ ) à partir de la réaction entre  $K_2S_2O_8$  et les électrons ( $e^-$ ) dans la bande de conduction du photocatalyseur sous l'irradiation UV. Ces radicaux sulfates peuvent ensuite réagir avec les polluants cibles par différents mécanismes, conduisant à leur dégradation.

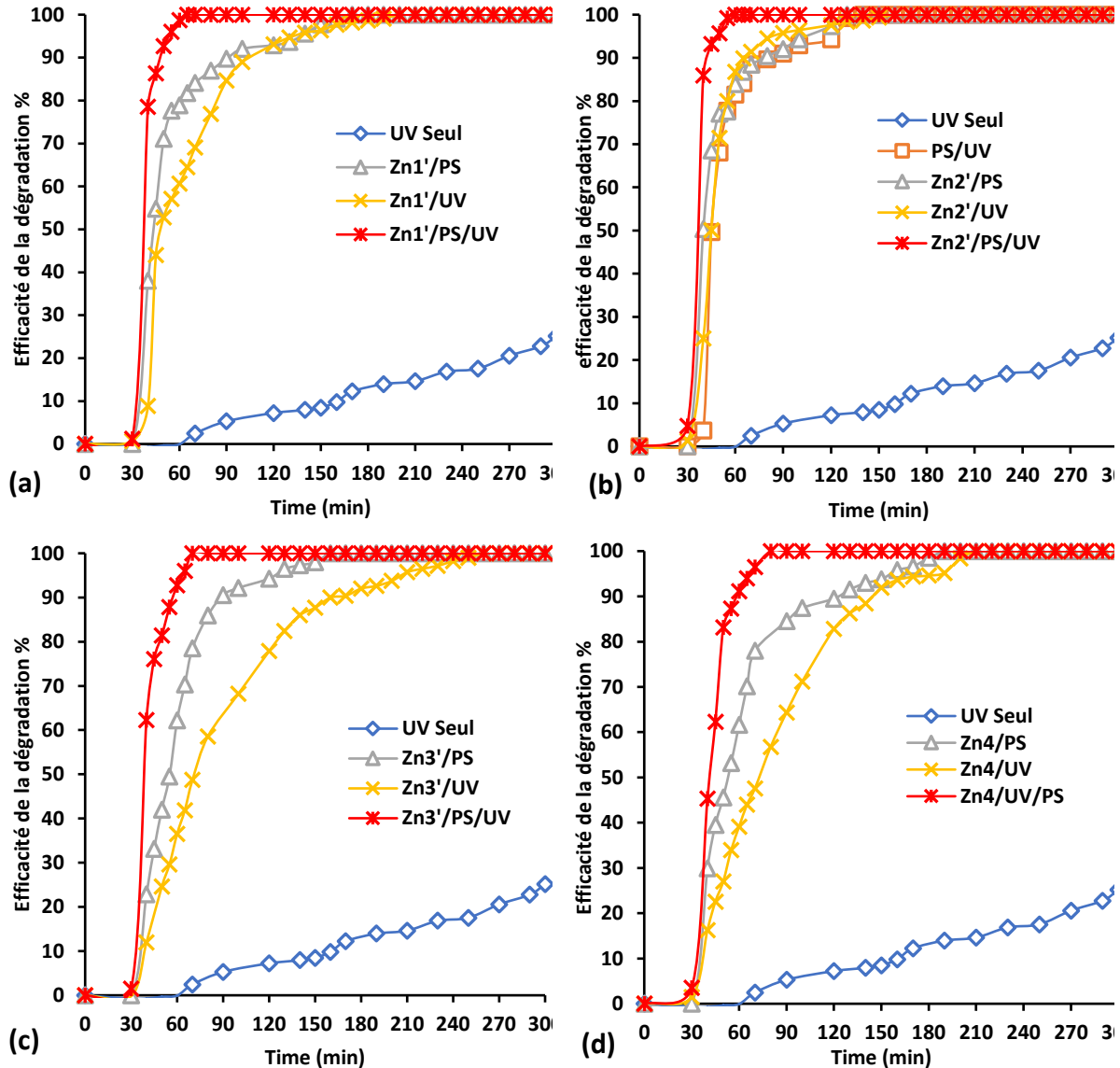


Figure IV. 12 L'impact de l'ajout externe de persulfate (PS) sur la dégradation photocatalytique du BF en utilisant les échantillons fabriqués en laboratoire, Zn<sub>1</sub>' (a), Zn<sub>2</sub>' (b), Zn<sub>3</sub>' (c) et Zn<sub>4</sub> (d).

Il est important de noter que les échantillons activent également le persulfate de manière catalytique, comme le montrent nos résultats. Par exemple, le couplage de 20 mg de Zn<sub>2</sub>' avec 3mM de PS en l'absence d'irradiation UV a entraîné l'oxydation complète du colorant BF après 100 minutes de réaction de dégradation, alors que seulement 13,25% de BF ont été éliminés avec le PS seul dans le même temps de réaction. Des résultats similaires ont été obtenus avec les autres catalyseurs, où l'oxydation complète du colorant a été obtenue après 140, 160 et 190 minutes, respectivement, avec Zn<sub>1</sub>', Zn<sub>3</sub>' et Zn<sub>4</sub>. Ces résultats confirment que le PS peut être activé efficacement avec les composites. Les radicaux libres produits, y compris  $\text{SO}_3^{\bullet-}$ ,  $\text{SO}_4^{\bullet-}$ ,  $\text{SO}_5^{\bullet-}$ ,  $\text{O}_2^{\bullet-}$ , et  $\text{HO}^{\bullet}$ , pourraient potentiellement être responsables de l'oxydation du BF dans ce processus comme nous avons vu dans le chapitre II.

### III.3.6 Évaluation comparative de différents procédés de traitement sur l'élimination du colorant BF.

Les effets synergiques du peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$ ) et du persulfate ( $S_2O_8$ ) au sein du processus de dégradation photocatalytique de la FB ont été comparés. Pour cela, les constantes de vitesse des réactions des processus seuls et combinés ont été comparées (voir tableaux IV.7). La synergie du processus de traitement photocatalytique combiné est calculée à l'aide de l'équation (Eq.III.5) [51].

$$\text{Indice de synergie (IS)} = \frac{k_{H_2O_2/Zn/UV}}{k_{H_2O_2/UV} + k_{Zn/UV} + k_{H_2O_2/Zn}} \quad \text{Eq.IV. 1}$$

Où l'indice de synergie (IS) supérieur à 1 indique l'impact synergique positif combiné du processus. Un impact synergique négatif est indiqué par un indice de synergie inférieur à 1.

Les résultats montrent que la combinaison du peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$ ) et du procédé photocatalytique a amélioré de manière significative la dégradation de la FB. Plus précisément, l'étude a examiné l'utilisation des catalyseurs  $Zn_2'$  et  $Zn_3'$  en combinaison avec  $H_2O_2$  pour la dégradation de la FB. La constante de vitesse de dégradation ( $k_{Zn/H_2O_2/UV}$ ) pour le procédé combiné utilisant  $Zn_2'$  s'est avérée être de  $0,1274 \text{ min}^{-1}$ , cette valeur est plus élevée que les constantes de vitesse de dégradation pour les procédés de traitement individuels utilisant ( $H_2O_2/Zn_2'$ ), ( $Zn_2'/UV$ ), et ( $H_2O_2/UV$ ). L'indice de synergie (SI) calculé pour le processus combiné était de 1,47, ce qui indique un effet synergique positif. Il est intéressant de noter que l'effet synergique avec le catalyseur  $Zn_3'$  était encore plus remarquable, avec un indice de synergie calculé (SI) de 2,78. Cela suggère que l'ajout de  $H_2O_2$  peut considérablement améliorer l'efficacité des réactions de photodégradation lentes. Cependant, la réaction de dégradation réalisée par des catalyseurs multi-composants, comme  $Zn_2'$ , a déjà une efficacité photocatalytique plus élevée, de sorte que leur combinaison avec  $H_2O_2$  a moins d'effet synergique.

Dans un contexte similaire, l'effet synergique de la combinaison des photocatalyseur avec le persulfate (PS) a été étudié. Les résultats ont montré que la constante de vitesse de dégradation calculée pour le système de photodégradation ( $Zn_2'/UV/K_2S_2O_8$ ) était d'environ  $0,1781 \text{ min}^{-1}$ , tandis que les autres systèmes avaient des constantes de vitesse de dégradation de  $0,0382$ -  $0,00359$  et  $0,0281 \text{ min}^{-1}$  avec PS/UV,  $Zn_2'/PS$ , et  $Zn_2'/UV$ , respectivement. L'indice de synergie (SI) calculé pour le processus combiné s'est avéré être d'environ 1,56. En outre,

l'effet synergique avec l'échantillon de catalyseur Zn<sub>3</sub>' était encore plus remarquable, avec un indice de synergie calculé d'environ 2,02, confirmant l'effet synergique positif de l'ajout de PS avec les deux catalyseurs dans la réaction de photodégradation. Cependant, dans l'ensemble, le couplage de K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> avec des photocatalyseurs est une approche prometteuse pour l'élimination des colorants dans les eaux usées et peut être appliqué dans des processus de traitement des eaux usées à grande échelle.

Tableaux IV. 7 Les effets synergiques du peroxyde d'hydrogène (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) et du persulfate (K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>)

Le catalyseur	Cas de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		Cas de persulfate		L'indice de synergie (IS)
	Le procédé avec sa constante de vitesse (min <sup>-1</sup> )	L'indice de synergie (IS)	Le procédé avec sa constante de vitesse (min <sup>-1</sup> )	L'indice de synergie (IS)	
Zn <sub>1</sub> '	Zn <sub>1</sub> '/UV	0,0281	Zn <sub>1</sub> '/UV	0,0281	1,63
	UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,0134	UV/PS	0,0382	
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Zn <sub>1</sub> '	0,0219	PS/Zn <sub>1</sub> '	0,0302	
	Zn <sub>1</sub> '/UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,1185	Zn <sub>1</sub> '/UV/PS	0,1578	
Zn <sub>2</sub> '	Zn <sub>2</sub> '/UV	0,0397	Zn <sub>2</sub> '/UV	0,0397	1,56
	UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,0134	UV/PS	0,0382	
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Zn <sub>2</sub> '	0,0330	PS/Zn <sub>2</sub> '	0,0359	
	Zn <sub>2</sub> '/UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,1274	Zn <sub>2</sub> '/UV/PS	0,1781	
Zn <sub>3</sub> '	Zn <sub>3</sub> '/UV	0,0202	Zn <sub>3</sub> '/UV	0,0202	2,03
	UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,0134	UV/PS	0,0382	
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Zn <sub>3</sub> '	0,0168	PS/Zn <sub>3</sub> '	0,0235	
	Zn <sub>3</sub> '/UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,1086	Zn <sub>3</sub> '/UV/PS	0,1665	
Zn <sub>4</sub>	Zn <sub>4</sub> /UV	0,0185	Zn <sub>4</sub> /UV	0,0185	1,72
	UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,0134	UV/PS	0,0382	
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Zn <sub>4</sub>	0,0161	PS/Zn <sub>4</sub>	0,0288	
	Zn <sub>4</sub> /UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,1107	Zn <sub>4</sub> /UV/PS	0,1478	

### III.3.7 études de la recyclabilité des catalyseurs

La durabilité des photocatalyseurs est un facteur crucial à prendre en compte dans la photodégradation des polluants organiques, car elle a un impact direct sur la faisabilité et la viabilité économique du traitement. Les propriétés physicochimiques des catalyseurs peuvent subir diverses modifications après la réaction de photodégradation, comme des changements dans leur structure cristalline, leur morphologie, leur surface et leur sites actifs [52, 53]. Une exposition prolongée à l'irradiation UV peut entraîner la dégradation ou l'agglomération des photocatalyseurs, ce qui se traduit par une diminution de leur activité photocatalytique au fil du temps, et affecter leur stabilité [53, 54].

L'impact des conditions de fonctionnement sur les caractéristiques des catalyseurs a été étudié. Après une réaction photocatalytique, les catalyseurs ont été récupérés, soumis à un

lavage et séchés à 80°C. Par la suite, les catalyseurs ont été analysés par diffraction des rayons X (DRX) pour évaluer les éventuelles modifications de leurs propriétés structurales. Les résultats de l'analyse DRX présentés dans les figures IV.13 à II.16 et le tableau IV.8, montrent des changements dans la structure cristalline, dans les proportions des composants, dans la microdéformation et la taille des cristallites des photocatalyseurs après la réaction de photodégradation.

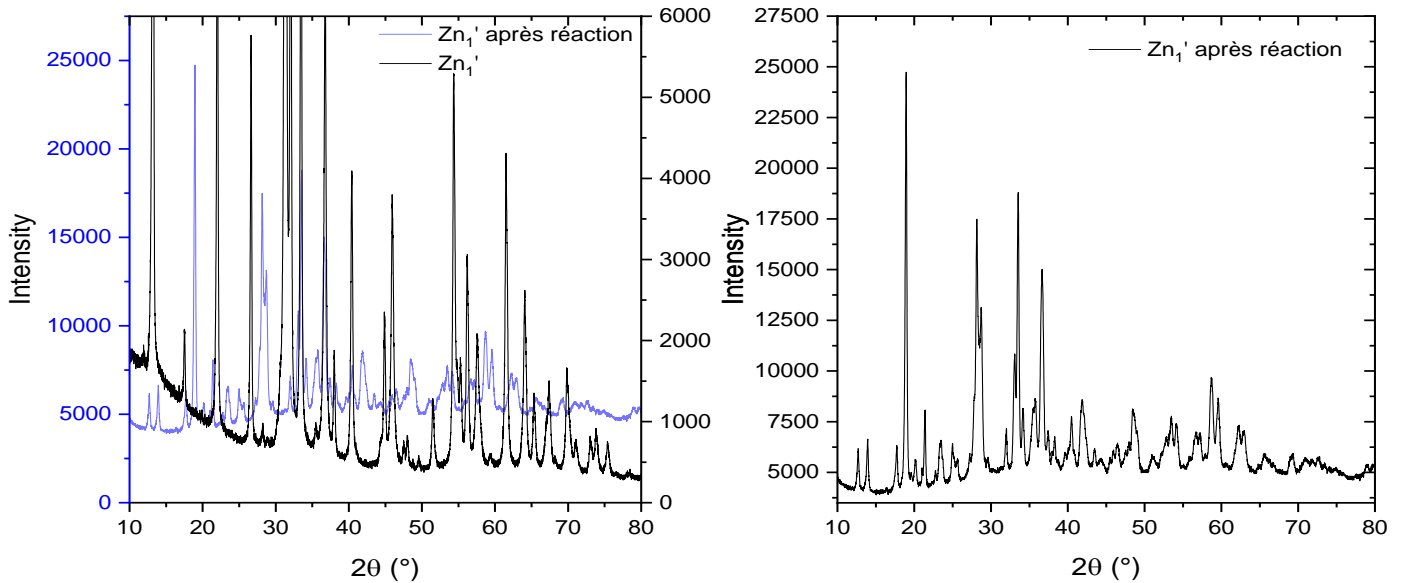


Figure IV. 13 Spectres XRD concernant l'échantillon  $Zn_1'$  après son utilisation pour la photo-dégradation du BF

En effet, les résultats de la XRD ont révélé que la structure des catalyseurs synthétisés a été modifiée après la réaction de photodégradation, ce qui indique un environnement d'oxydation difficile sous irradiation UV. Il y a eu des changements significatifs dans les positions des pics et leurs intensités dans tous les échantillons. Cependant, aucune nouvelle phase ou impureté n'a été détectée. Par exemple, la proportion de ZnS dans l'échantillon  $Zn_2'$  est passée de sa valeur initiale de 51,2 à 32 % après la réaction, avec une diminution de la taille des cristallites et une augmentation de la microdéformation, tandis que la proportion de ZnO est passée de sa valeur initiale de 14,6 à 24 %. La proportion de ZnO a augmenté dans tous les échantillons, la proportion dans  $Zn_1'$  passant de sa valeur initiale de 6,3 à 13 % après la réaction, et même dans  $Zn_3'$ , qui était initialement composé entièrement de ZnS, une proportion significative de ZnO (plus de la moitié de la composition de 55,7% l'échantillon) a été créée après la réaction de photo-oxydation FB. De plus, des changements importants dans la taille

des cristallites et la microdéformation ont été observés dans tous les catalyseurs, comme montré dans le tableau IV.8.

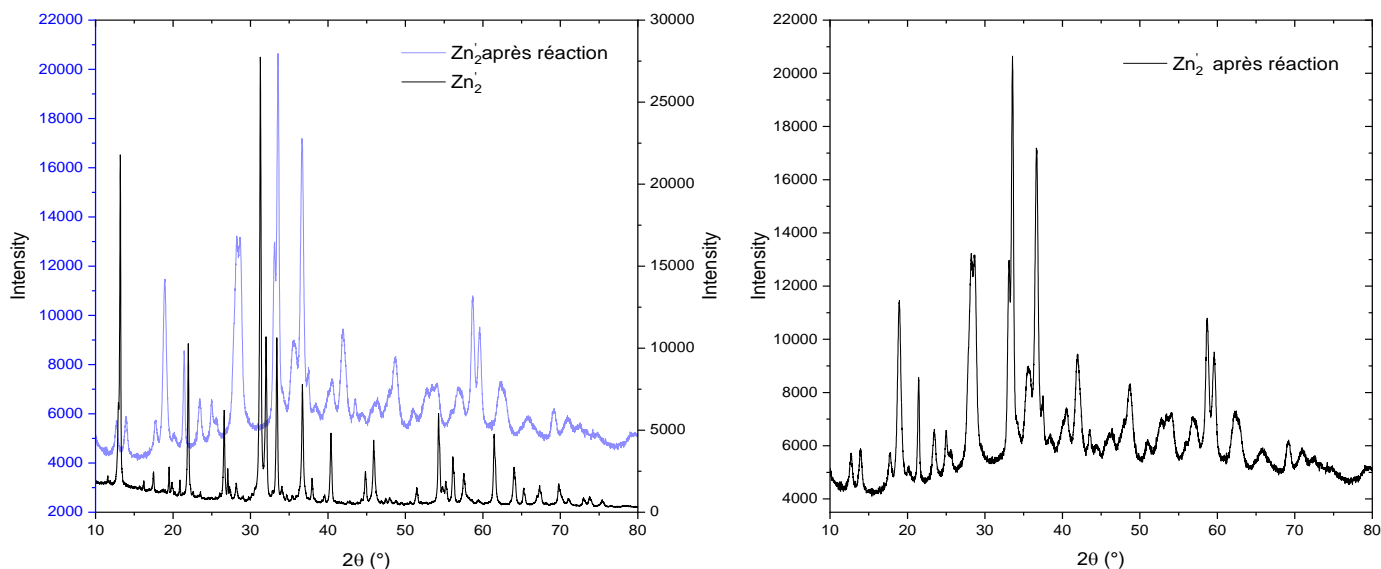


Figure IV. 14 Schémas XRD concernant l'échantillon Zn<sub>2</sub>' après son utilisation dans la photo-dégradation du BF

Les catalyseurs contenant plusieurs espèces sont généralement plus stables que les photocatalyseurs mono-espèce, car ils combinent les avantages de ces espèces et peuvent surmonter les limites des composants individuels [55]. Cependant, comme nous l'avons observé avec les catalyseurs synthétisés en laboratoire, leur composition a été affectée au cours des réactions d'oxydation du BF et cela est certainement au phénomène de corrosion photocatalytique. La corrosion photocatalytique est le phénomène de dégradation des matériaux ou de dommages causés au photocatalyseur par les réactions photocatalytiques [56, 57]. Ce processus implique la génération d'espèces hautement réactives, telles que les radicaux hydroxyles. Ces espèces peuvent attaquer et corroder le matériau photocatalytique au fil du temps, ce qui entraîne une réduction de l'efficacité et de la longévité du photocatalyseur [56].

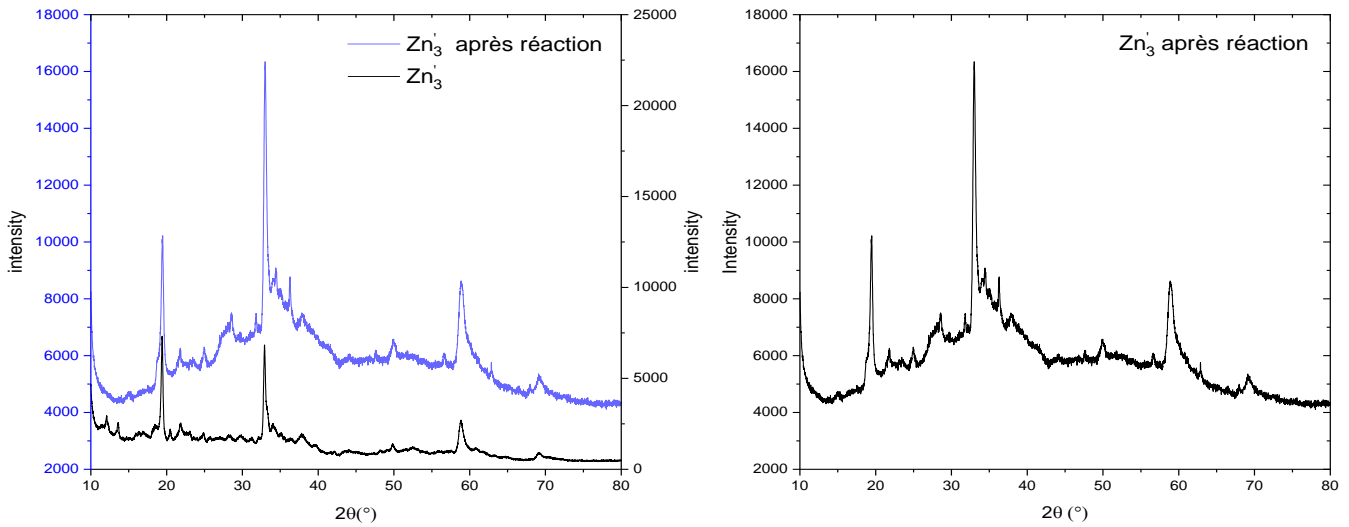


Figure IV. 15 Schémas XRD concernant l'échantillon  $Zn_3'$  après son utilisation dans la photo-dégradation du BF

Le mécanisme de dégradation des colorants à l'aide de photocatalyseurs à plusieurs espèces dépend à la fois du type de photocatalyseur et du colorant spécifique à dégrader. Lors de l'exposition aux UV-C, les électrons de la bande de valence de l'oxyde de zinc (ZnO), du sulfure de zinc (ZnS) ou de tout autre composant du photocatalyseur à composants multiples sont excités vers la bande de conduction, produisant des électrons et des trous hautement réactifs (équations IV.6 et IV.7). Dans les photocatalyseurs à plusieurs composants, la présence de différents matériaux semi-conducteurs dont les énergies de bande interdite varient peut renforcer l'absorption de la lumière UV/visible et améliorer la séparation et le transfert des électrons et des trous photo-générés. Dans le cas des échantillons synthétisés en laboratoire, les espèces ZnO-ZnS dans leurs composites facilitent ce processus, car ZnO a une énergie de bande interdite plus élevée et absorbe efficacement la lumière UV pour générer des électrons et des trous photo-générés. Ces électrons et ces trous peuvent ensuite être transférés au composant ZnS, qui possède une énergie de bande interdite plus faible, et améliorer l'activité photocatalytique globale, ce qui explique pourquoi les échantillons  $Zn_1'$  et  $Zn_2'$  étaient supérieurs aux échantillons  $Zn_3'$  et  $Zn_4$ .

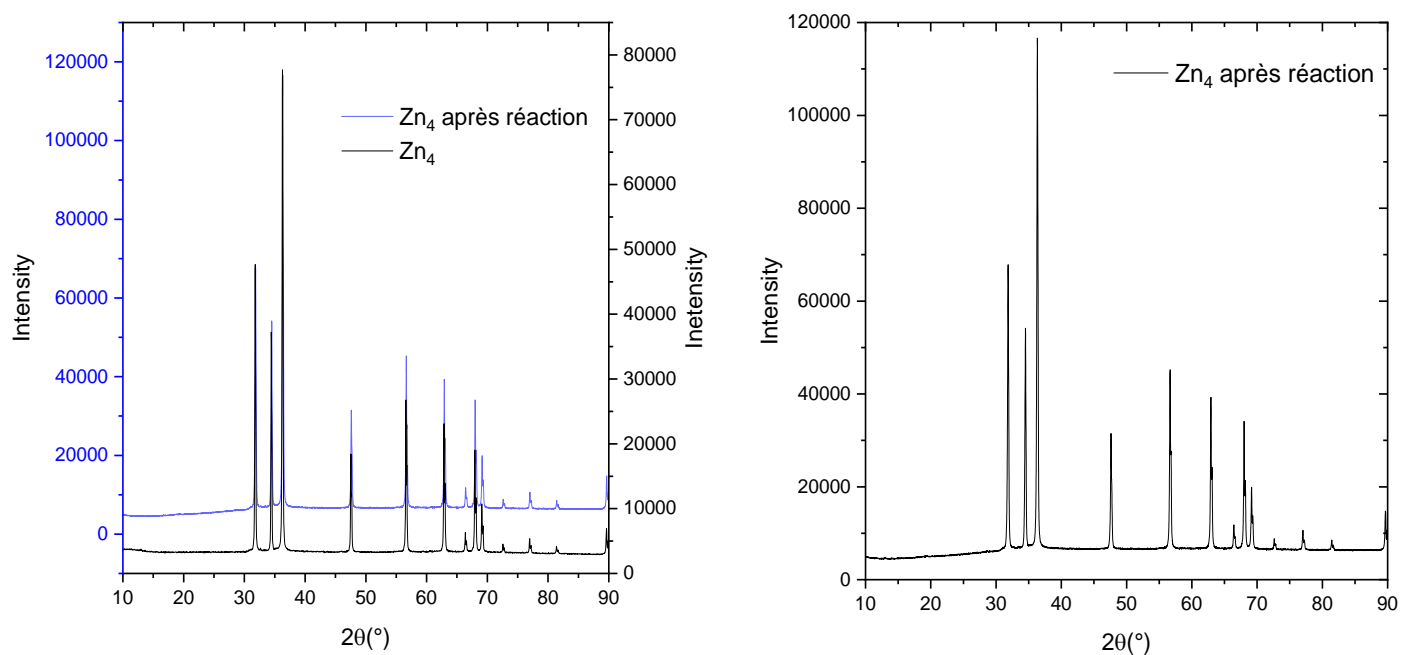


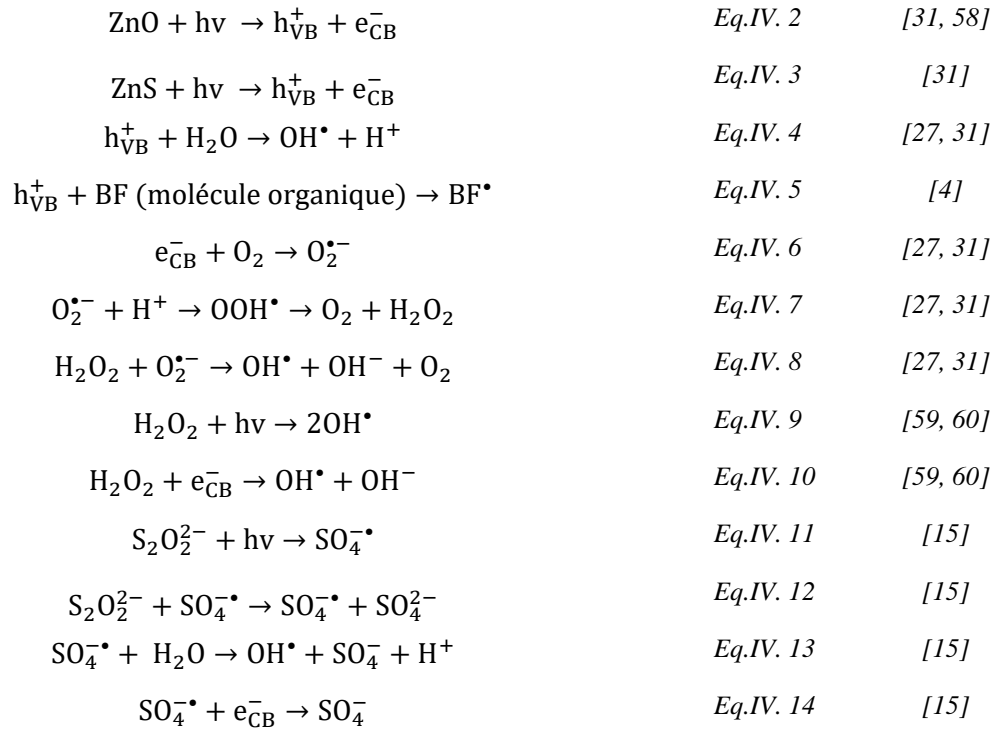
Figure IV. 16 Schémas XRD concernant l'échantillon  $Zn_4$  après son utilisation pour la photodégradation du BF

Les électrons et les trous hautement réactifs produits par le photocatalyseur réagissent avec l'eau et les molécules d'oxygène ( $O_2$ ) adsorbées à la surface du photocatalyseur pour former des espèces réactives de l'oxygène (ROS), telles que les radicaux hydroxyles ( $\cdot OH$ ), les radicaux superoxydes ( $O_2^{\cdot -}$ ) et le peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$ ) (équation IV.10 à 12). Les molécules de colorant BF sont adsorbées sur la surface du photocatalyseur en raison de la présence de groupes fonctionnels de surface. Les molécules de colorant BF adsorbées sont ensuite oxydées par les radicaux générés, qui attaquent les anneaux aromatiques des molécules de colorant (équation IV.9), ce qui entraîne le clivage des groupes chromophores et la dégradation des molécules de colorant en composés plus petits et moins colorés.

Tableaux IV. 8 Les caractéristiques des différents échantillons produits après la réaction de photooxydation du BF

Formule chimique	Symétrie	Groupe spatial	Paramètres de maille (Å)	Taille des cristallites (nm)	Microdéformation (%)	Proportion (vol. %)
<b>UVZn<sub>1</sub></b>						
ZnO	Hexagonal	P6 <sub>3</sub> mc	A=b= 3,2421 c= 5,1 a= 5,9158	355,6	0,347	13
[Zn(SO <sub>4</sub> )(H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ] <sub>2</sub>	Monoclinique	P12(1)/c1	b= 13,4701 c= 7,8896 β= 90,6°	281,1	0,583	60
ZnS	Hexagonal	R <sub>3</sub> m	A=b= 3,7076 c= 12,5788	423,7	0,362	27
<b>UVZn<sub>2</sub></b>						
ZnO	Hexagonal	P6 <sub>3</sub> mc	a= 3,2421 c= 5,1918 a= 5,9158	123,8	0,832	24
[Zn(SO <sub>4</sub> )(H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ] <sub>2</sub>	Monoclinic	P12(1)/c1	b= 13,4701 c= 7,8896 β= 90,6°	174,2	0,875	44
ZnS	Hexagonal	R <sub>3</sub> m	a= 3,7076 c= 12,5788	213,7	0,910	32
<b>UVZn<sub>3</sub></b>						
ZnO	Monoclinic	P1 21 1	a=b= 3,2420 c=5,1880	160,2	0,557	53
ZnS	Hexagonal	P3m1	a=b= 3,8200 c=62,6000	292,5	0,738	47

En outre, l'ajout d'oxydants, tels que le peroxyde d'hydrogène (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) ou le persulfate (S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>), peut renforcer le mécanisme de dégradation en augmentant la production de ROS et en accélérant la dégradation du colorant lorsqu'ils sont combinés aux échantillons photocatalytiques. Sous irradiation UV, les électrons générés dans la bande de conduction du photocatalyseur peuvent réduire K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> pour former des radicaux sulfates (SO<sub>4</sub><sup>-•</sup>), tandis que les trous dans la bande de valence peuvent oxyder l'eau pour produire des radicaux hydroxyles (•OH) (équation IV.15 et III.18). Les radicaux sulfates peuvent également subir une réaction en chaîne, où ils réagissent avec d'autres molécules de K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> pour générer davantage de radicaux sulfates, amplifiant ainsi le processus d'oxydation (équation IV.7). Lorsqu'ils sont combinés à H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, les échantillons de photocatalyseurs réagissent avec les trous photo-générés pour former des radicaux hydroxyles OH<sup>•</sup> très réactifs (équation IV.14), qui peuvent alors attaquer les molécules de colorant, entraînant leur dégradation.



### III.4 Conclusion

La dégradation des colorants à l'aide de méthodes efficaces et respectueuses de l'environnement revêt une grande importance [61, 62]. Les photocatalyseurs composés de plusieurs espèces d'un métal ont gagné un intérêt croissant pour la dégradation des polluants organiques, car ils se sont avérés plus efficaces que les photocatalyseurs mono-espèce. Dans ce chapitre, nous avons étudié la photodégradation de la Fuchsine basique (FB) en présence de 3 photocatalyseurs synthétisés en laboratoire et du ZnO commercial, en soulignant l'importance des conditions opérationnelles et des effets synergiques entre les différents matériaux semi-conducteurs et la présence de co-catalyseurs ou d'oxydants.

Les résultats expérimentaux ont révélé que le Zn<sub>2</sub>' synthétisé avec Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> en milieu basique présentait la plus grande efficacité dans la dégradation de FB, surpassant ainsi Zn<sub>1</sub>' et Zn<sub>3</sub>' en termes de performance. L'ajout de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et de persulfate a accéléré de manière significative la vitesse de réaction. Cependant, le Zn<sub>2</sub>' a montré une sensibilité moindre à la présence de ces oxydants, ce qui indique sa stabilité et son efficacité relativement plus élevées. En revanche, le ZnO commercial (Zn<sub>4</sub>) a montré une plus grande susceptibilité à l'ajout d'oxydants, en particulier le persulfate. Ces résultats suggèrent que les catalyseurs comprenant

plusieurs espèces de zinc présentent une efficacité accrue dans la photodégradation de FB, ce qui indique l'existence d'interactions entre ces espèces. Cependant, des investigations supplémentaires sont nécessaires pour comprendre de manière approfondie les mécanismes sous-jacents régissant les processus photocatalytiques en présence de catalyseurs multi-espèces, comme c'est le cas dans ce travail où on a synthétisé plusieurs espèces de zinc dans un même catalyseur.

## References

1. Jain, S., A.P. Shah, and N.G. Shimpi, *An efficient photocatalytic degradation of organic dyes under visible light using zinc stannate (Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>) nanorods prepared by microwave irradiation*. *Nano-Structures & Nano-Objects*, 2020. **21**: p. 100410.
2. Banu, K.B., S.U. Ferdila, and M.M. Jennifer, *Photocatalytic application of graphene oxide–ZnO nanocomposite for the reduction of methylene blue dye*. *Functional Composites and Structures*, 2021. **3**(4): p. 045006.
3. Ushani, U., et al., *Sulfate radicals-based advanced oxidation technology in various environmental remediation: a state-of-the-art review*. *Chemical Engineering Journal*, 2020. **402**: p. 126232.
4. Kumawat, P., et al., *Photocatalytic degradation of Basic fuchsin over quaternary oxide iron zinc cuprate (FeZn<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6</sub>)*. *Advances in Applied Science Research*, 2015. **6**(7): p. 209-215.
5. Li, S., et al., *Single-and multi-component chiral supraparticles as modular enantioselective catalysts*. *Nature Communications*, 2019. **10**(1): p. 4826.
6. Qu, Y. and X. Duan, *Progress, challenge and perspective of heterogeneous photocatalysts*. *Chemical Society Reviews*, 2013. **42**(7): p. 2568-2580.
7. Hitkari, G., S. Singh, and G. Pandey, *Structural, optical and photocatalytic study of ZnO and ZnO–ZnS synthesized by chemical method*. *Nano-Structures & Nano-Objects*, 2017. **12**: p. 1-9.
8. Xue, S., et al., *Interfacial engineering of lattice coherency at ZnO–ZnS photocatalytic heterojunctions*. *Chem Catalysis*, 2022. **2**(1): p. 125-139.
9. Saranya, M., et al., *Growth of CuS nanostructures by hydrothermal route and its optical properties*. *Journal of Nanotechnology*, 2014. **2014**.
10. Suleiman, M., et al., *Synthesis of nano-sized sulfur nanoparticles and their antibacterial activities*. *J Mater Environ Sci*, 2015. **6**(2): p. 513.
11. Leonard, J., B. Lygo, and G. Procter, *Advanced practical organic chemistry*. 2013: CRC press.
12. Rahal, H., et al., *Electrodeposition and characterization of ZnO thin films using sodium thiosulfate as an additive for photovoltaic solar cells*. *Journal of Semiconductors*, 2017. **38**(5): p. 053002.
13. Saeed, M., et al., *Photocatalysis: An effective tool for photodegradation of dyes—A review*. *Environmental Science and Pollution Research*, 2022: p. 1-19.
14. Alahmadi, N., *Recent Progress in Photocatalytic Removal of Environmental Pollution Hazards in Water Using Nanostructured Materials*. *Separations*, 2022. **9**(10): p. 264.

15. Gusain, R., N. Kumar, and S.S. Ray, *Factors influencing the photocatalytic activity of photocatalysts in wastewater treatment*. Photocatalysts in advanced oxidation processes for wastewater treatment, 2020: p. 229-270.
16. Nahid, A., M. Hossain, and M. Rahman, *Effect of some metal ions on the photocatalytic oxidation of Remazol Black B in aqueous solution under UV irradiation*. Journal of Advanced Oxidation Technologies, 2015. **18**(1): p. 23-30.
17. Mohamed, R., et al., *Photocatalytic degradation of methylene blue by Fe/ZnO/SiO<sub>2</sub> nanoparticles under visiblelight*. Journal of Nanotechnology, 2012. **2012**.
18. Yu, L., et al., *Photocatalytic degradation of organic dyes by H<sub>4</sub>SiW<sub>6</sub>Mo<sub>6</sub>O<sub>40</sub>/SiO<sub>2</sub> sensitized by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>*. International Journal of Photoenergy, 2013. **2013**.
19. Ramesh, M., *CuO as efficient photo catalyst for photocatalytic decoloration of wastewater containing Azo dyes*. Water Practice and Technology, 2021. **16**(4): p. 1078-1090.
20. Bansal, P., D. Singh, and D. Sud, *Comparative evaluation of UV/solar light induced photode-gradation of azo dye in aqueous solutions*. Asian Journal of Chemistry, 2009. **21**(10): p. 287-291.
21. Faheem, M., et al., *ZnO/Zn (OH)<sub>2</sub> nanoparticles and self-cleaning coatings for the photocatalytic degradation of organic pollutants*. Frontiers in Environmental Science, 2022: p. 1159.
22. Kalaycioğlu, Z., et al., *Efficient Photocatalytic Degradation of Methylene Blue Dye from Aqueous Solution with Cerium Oxide Nanoparticles and Graphene Oxide-Doped Polyacrylamide*. ACS Omega, 2023.
23. Kumar, P.S.S., et al., *Photocatalytic degradation of Acid Red 88 using Au–TiO<sub>2</sub> nanoparticles in aqueous solutions*. water research, 2008. **42**(19): p. 4878-4884.
24. Alvi, M. and M.S. Akhtar, *Effective photocatalytic dye degradation using low temperature grown zinc oxide nanostructures*. Materials Letters, 2020. **281**: p. 128609.
25. Reza, K.M., A. Kurny, and F. Gulshan, *Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO<sub>2</sub>: a review*. Applied Water Science, 2017. **7**: p. 1569-1578.
26. Rahmati, R., B. Nayebi, and B. Ayati, *Investigating the effect of hydrogen peroxide as an electron acceptor in increasing the capability of slurry photocatalytic process in dye removal*. Water Science and Technology, 2021. **83**(10): p. 2414-2423.
27. Sujatha, G., S. Shanthakumar, and F. Chiampo, *UV light-irradiated photocatalytic degradation of coffee processing wastewater using TiO<sub>2</sub> as a catalyst*. Environments, 2020. **7**(6): p. 47.

28. Shemy, M.H., et al., *Synthesis of Green Magnetite/Carbonized Coffee Composite from Natural Pyrite for Effective Decontamination of Congo Red Dye: Steric, Synergetic, Oxidation, and Ecotoxicity Studies*. *Catalysts*, 2023. **13**(2): p. 264.
29. Zhao, X., et al., *Metal–Organic Framework-Derived ZnO/ZnS Heteronanostructures for Efficient Visible-Light-Driven Photocatalytic Hydrogen Production*. *Advanced Science*, 2018. **5**(4): p. 1700590.
30. Ayodhya, D. and G. Veerabhadram, *A review on recent advances in photodegradation of dyes using doped and heterojunction based semiconductor metal sulfide nanostructures for environmental protection*. *Materials today energy*, 2018. **9**: p. 83-113.
31. Devi, S., et al., *Surface photosensitization of ZnO by ZnS to enhance the photodegradation efficiency for organic pollutants*. *SN Applied Sciences*, 2021. **3**(7): p. 689.
32. Chen, X., et al., *Preparation of ZnO photocatalyst for the efficient and rapid photocatalytic degradation of azo dyes*. *Nanoscale research letters*, 2017. **12**: p. 1-10.
33. Liu, W., et al., *Synergistic adsorption-photocatalytic degradation effect and norfloxacin mechanism of ZnO/ZnS@ BC under UV-light irradiation*. *Scientific Reports*, 2020. **10**(1): p. 11903.
34. Liang, Y., et al., *Spatially separated cocatalysts for efficient charge separation: a hollow Pt/CdS/N–ZnO/CoO x graphene microtubule with high stability for photocatalytic reactions and sustainable recycling*. *Catalysis Science & Technology*, 2019. **9**(24): p. 6899-6908.
35. Fang, Y. and B. Shan, *Enhancing charge separation by lattice coherency engineering in heterojunction photocatalysis*. *Chem Catalysis*, 2022. **2**(1): p. 10-12.
36. Feng, Y., et al., *The one-pot synthesis of a ZnSe/ZnS photocatalyst for H<sub>2</sub> evolution and microbial bioproduction*. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021. **46**(42): p. 21901-21911.
37. Yi, G., G. Agarwal, and Y. Zhang, *ZnO nanocrystal coated zinc particles degrade dyes in the dark by constantly releasing ·O<sub>2</sub>– and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>*. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2019. **123**(31): p. 19230-19237.
38. Kumar, N., et al., *Morphogenesis of ZnO nanostructures: role of acetate (COOH–) and nitrate (NO<sub>3</sub>–) ligand donors from zinc salt precursors in synthesis and morphology dependent photocatalytic properties*. *RSC Advances*, 2015. **5**(48): p. 38801-38809.
39. Lops, C., et al., *Sonophotocatalytic degradation mechanisms of Rhodamine B dye via radicals generation by micro- and nano-particles of ZnO*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019. **243**: p. 629-640.

40. Yao, Y., et al., *The facile synthesis and enhanced photocatalytic properties of ZnO@ZnS modified with AgO via in-situ ion exchange*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2020. **591**: p. 124556.
41. Khan, A.U., et al., *Synthesis of ZnO and ZnS nanoparticles and their structural, optical, and photocatalytic properties synthesized via the wet chemical method*. Materials Chemistry and Physics, 2022. **291**: p. 126667.
42. Zhang, A.-Y., et al., *Degradation of refractory pollutants under solar light irradiation by a robust and self-protected ZnO/CdS/TiO<sub>2</sub> hybrid photocatalyst*. Water research, 2016. **92**: p. 78-86.
43. Adeel, M., et al., *Synthesis and characterization of Co-ZnO and evaluation of its photocatalytic activity for photodegradation of methyl orange*. ACS omega, 2021. **6**(2): p. 1426-1435.
44. Georgiou, D., et al., *Degradation of azo-reactive dyes by ultraviolet radiation in the presence of hydrogen peroxide*. Dyes and pigments, 2002. **52**(2): p. 69-78.
45. Mansour, M., et al., *Removal of Eosin Yellow dye from industrial wastewater using UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and photoelectro-Fenton techniques*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2023. **436**: p. 114411.
46. Latif, S., et al., *Effect of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>@ CuONPs in the UV Light-Induced Removal of Organic Pollutant Congo Red Dye: Investigation into Mechanism with Additional Biomedical Study*. Molecules, 2023. **28**(1): p. 410.
47. Mohammed, N.A., A.I. Alwared, and M.S. Salman, *Photocatalytic degradation of reactive yellow Dye in wastewater using H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>/UV technique*. Iraqi Journal of Chemical and Petroleum Engineering, 2020. **21**(1): p. 15-21.
48. Ye, Y.-X., et al., *Highly efficient photosynthesis of hydrogen peroxide in ambient conditions*. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2021. **118**(16): p. e2103964118.
49. Zhao, Y., et al., *Small-molecule catalyzed H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> production via a phase-transfer photocatalytic process*. Applied Catalysis B: Environmental, 2022. **314**: p. 121499.
50. Murakami, Y. and M. Nakamura, *Photocatalytic Degradation of Azo Dyes Using Microreactors: Mechanistic Study of its Effects on H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Addition*. Catalysis Research, 2021. **1**(3): p. 1-14.
51. Rajagopal, S., B. Paramasivam, and K. Muniyasamy, *Photocatalytic removal of cationic and anionic dyes in the textile wastewater by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> assisted TiO<sub>2</sub> and micro-cellulose composites*. Separation and Purification Technology, 2020. **252**: p. 117444.
52. He, F., W. Jeon, and W. Choi, *Photocatalytic air purification mimicking the self-cleaning process of the atmosphere*. Nature Communications, 2021. **12**(1): p. 2528.

53. Si, H., et al., *Photocatalytic concrete for NO<sub>x</sub> degradation: Influence factors and durability*. Construction and Building Materials, 2021. **298**: p. 123835.
54. Li, X., J. Yu, and C. Jiang, *Principle and surface science of photocatalysis*. Interface Science and Technology, 2020. **31**: p. 1-38.
55. Townsend, T.K., et al., *Complete Water Splitting with Multi-Component Catalysts: Proposed Mechanism of Charge Transport in NiO<sub>x</sub> Loaded SrTiO<sub>3</sub> Photocatalyst for Complete Water Splitting*. Inorganic Metal Oxide Nanocrystal Photocatalysts for Solar Fuel Generation from Water, 2014: p. 53-66.
56. Ning, X. and G. Lu, *Photocorrosion inhibition of CdS-based catalysts for photocatalytic overall water splitting*. Nanoscale, 2020. **12**(3): p. 1213-1223.
57. Ma, X., et al., *Comparison of photocatalytic reaction-induced selective corrosion with photocorrosion: Impact on morphology and stability of Ag-ZnO*. Applied Catalysis B: Environmental, 2017. **201**: p. 348-358.
58. Elaziouti, A. and B. Ahmed, *ZnO-assisted photocatalytic degradation of congo Red and benzopurpurine 4B in aqueous solution*. J Chem Eng Process Technol, 2011. **2**: p. 1-9.
59. Sobana, N., K. Selvam, and M. Swaminathan, *Optimization of photocatalytic degradation conditions of Direct Red 23 using nano-Ag doped TiO<sub>2</sub>*. Separation and Purification Technology, 2008. **62**(3): p. 648-653.
60. San, N., et al., *Prediction of primary intermediates and the photodegradation kinetics of 3-aminophenol in aqueous TiO<sub>2</sub> suspensions*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2001. **139**(2-3): p. 225-232.
61. Muid Julkapli, N., S. Bagheri, and S. Bee Abd Hamid, *Recent advances in heterogeneous photocatalytic decolorization of synthetic dyes*. The Scientific World Journal, 2014. **2014**.
62. Chiam, S.-L., S.-Y. Pung, and F.-Y. Yeoh, *Recent developments in MnO<sub>2</sub>-based photocatalysts for organic dye removal: A review*. Environmental Science and Pollution Research, 2020. **27**: p. 5759-5778.

# *Conclusion Générale*

## Conclusion Générale

Cette étude a principalement porté sur la synthèse et la caractérisation de catalyseurs à base de zinc en utilisant différents précurseurs de sels de zinc, agents réducteurs et conditions de pH. Nous avons réussi à obtenir différentes compositions de catalyseurs en réduisant le sulfate de zinc ( $\text{ZnSO}_4$ ) avec du sulfite de sodium et du thiosulfate de sodium à différents pH. Dans des conditions neutres et alcalines, le sulfite de sodium ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ) a permis d'obtenir deux catalyseurs ( $\text{Zn}_1$  et  $\text{Zn}_2$ ) contenant des pourcentages différents des espèces suivantes ( $\text{ZnO}$ , sulfite d'hydroxyde de zinc  $\text{Na}[\text{Zn}(\text{OH})_3(\text{SO}_3)_2]$ , zinc(II) tétrahydraté  $[\text{Zn}(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_4]_2$  et  $\text{ZnS}$ ). En revanche, le thiosulfate de sodium ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) en milieu neutre n'a formé aucune poudre et seul en milieu basique cela a été possible formant un catalyseur ( $\text{Zn}_3$ ) composé de  $\text{ZnO}$  et  $\text{ZnS}$ . De même, la réduction de l'acétate de zinc  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  en utilisant les mêmes agents réducteurs à différents pHs a également conduit à des compositions de catalyseurs différentes.  $\text{Zn}_1'$  et  $\text{Zn}_2'$  ont été synthétisés dans un milieu neutre et basique respectivement, en utilisant le sulfite de sodium, ce qui a permis la formation de catalyseurs contenant les mêmes trois espèces de zinc dans des proportions variables ( $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{Na}[\text{Zn}(\text{OH})_3(\text{SO}_3)_2]$ ). D'autre part, le  $\text{Zn}_3'$  qui a été synthétisé en milieu basique en utilisant le thiosulfate de sodium est composé d'une seule espèce, le  $\text{ZnS}$ .

Le pH du système réactionnel a joué un rôle important dans la taille des cristallites et les proportions relatives des composants du catalyseur. Par exemple, le catalyseur  $\text{Zn}_2$  synthétisé dans des conditions alcalines présentait une plus grande proportion d'oxyde de zinc (32,8%) par rapport à  $\text{Zn}_1$  synthétisé dans des conditions neutres (18,75%). Des observations similaires ont été faites concernant les catalyseurs synthétisés à partir d'acétates de zinc, où  $\text{ZnO}$  est passé de 6,3% (dans  $\text{Zn}_1'$ , préparé dans un milieu neutre) à 14,6% (dans  $\text{Zn}_2'$ , préparé dans un milieu basique). Les tailles des cristallites de  $\text{ZnO}$  et des autres espèces présentes ont également varié en fonction du pH.

Ces catalyseurs synthétisés à partir de sulfate de zinc ont ensuite été évalués pour leur efficacité dans la dégradation d'un colorant azoïque, le BR29, en présence de persulfate dans différentes conditions opératoires. Les catalyseurs contenant plusieurs espèces ( $\text{Zn}_1$  et  $\text{Zn}_2$ ) ont montré une activité supérieure par rapport à  $\text{Zn}_3$  ou au  $\text{ZnO}$  commercial. L'ajout de ces catalyseurs

au persulfate a entraîné une augmentation significative des rendements de dégradation, avec des valeurs allant jusqu'à 85,02% pour Zn<sub>1</sub> et 77,03% pour Zn<sub>2</sub> contre 50,21% pour le ZnO commercial et 57,80% pour Zn<sub>3</sub>. En revanche, le persulfate utilisé seul n'a permis d'atteindre qu'environ 24% de dégradation du BR29 dans le même temps de réaction.

Les paramètres opérationnels ont également influencé les performances du processus d'activation du persulfate, mais les catalyseurs contenant plusieurs espèces (Zn<sub>1</sub> et Zn<sub>2</sub>) ont montré une dépendance réduite à l'égard de ces conditions opératoires. La présence de ZnS et de l'espèce SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> à la surface du catalyseur a facilité l'activation du persulfate et a amélioré l'efficacité du catalyseur. Toutes les réactions de dégradation ont suivi une cinétique de pseudo-premier ordre pendant les processus de dégradation.

Des investigations supplémentaires sur les piègeurs des radicaux ont permis de comprendre les principales espèces responsables de la dégradation du BR29, telles que les radicaux superoxydes, l'oxygène singulet et les radicaux sulfate. L'étude a également exploré l'effet synergique du système d'activation du persulfate avec le peroxyde d'hydrogène (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) et l'irradiation ultrasonique, ce qui a permis de réduire considérablement le temps de réaction nécessaire pour une dégradation complète du colorant.

Dans le cas de catalyseurs synthétisés à partir d'acétate de zinc, leur efficacité a été évaluée dans la photodégradation d'un colorant Fuchsine basique (FB). Zn<sub>2</sub>', synthétisé en milieu basique en utilisant Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, s'est avéré être le plus efficace, entraînant une oxydation complète du BF en seulement 130 minutes d'irradiation UV-C. Les autres catalyseurs, Zn<sub>1</sub>', Zn<sub>3</sub>' et ZnO commercial, ont également montré des améliorations significatives mais avec des temps de réaction plus longs.

Enfin, l'étude a également examiné l'effet des champs magnétiques externes sur l'activation du persulfate pour l'élimination des colorants azoïques, en particulier le BR29, à la fois en phases hétérogènes et homogènes. Les résultats ont montré que l'application de champs magnétiques externes améliorait considérablement l'efficacité de l'oxydation des colorants, même à des températures basses. Par exemple, lorsque le persulfate seul (milieu homogène) était utilisé à 20°C, seulement 16 % du BR29 a été éliminé après un temps de réaction de 120 minutes. Cependant, avec l'introduction d'un champ magnétique à l'aide d'un aimant de diamètre 2,5 cm, l'efficacité

d'élimination est passée à 90,3 % dans le même temps de réaction et à la même température. Des améliorations similaires ont été observées dans le système hétérogène, où l'oxydation du BR29 est passée de 54,43 % à 86,94 % après 120 minutes à 20 °C en utilisant l'aimant avec 5 mg de catalyseur Zn<sub>2</sub> et le persulfate.

Des résultats intéressants ont été obtenus, mais des travaux supplémentaires sont nécessaires pour comprendre le comportement des espèces de zinc obtenues, les interactions qui existent entre elles et les effets des conditions externes sur leur activités afin de concevoir des réacteurs et d'optimiser les paramètres opératoires.