



## AVIS DE SOUTENANCE DE THESE

Le Doyen de la Faculté des Sciences Dhar El Mahraz –Fès – annonce que

Mr : **TANJI Karim**

Soutiendra : le **18/12/2020 à 15h 30**

Lieu : **Centre Visio Conférence**

**Une thèse intitulée :**

**Elaboration des nanostructures à base de ZnO et ZnO modifié par des dérivés phosphatés pour la photocatalyse**

**En vue d'obtenir le Doctorat**

**FD : Ressources Naturelles, Environnement et Développement Durable (RNE2D)**

**Spécialité : Matériaux et Génie des Procédés**

**Devant le jury composé comme suit :**

	<b>NOM ET PRENOM</b>	<b>GRADE</b>	<b>ETABLISSEMENT</b>
<b>Président</b>	Pr. NAJA Jamal	PES	Faculté des Sciences et Techniques - Settat
<b>Directeur de thèse</b>	Pr. KHERBECHE Abdelhak	PES	Ecole Supérieure de Technologie - Fès
<b>Co-directeur de thèse</b>	Pr. CHAQROUNE Abdellah	PES	Faculté des Sciences Dhar El Mahraz - Fès
<b>Rapporteurs</b>	Pr. BRAHMI Rachid	PES	Faculté des Sciences - EL Jadida
	Pr. NOUNEH Khalid	PES	Faculté des Sciences - Kenitra
	Pr. EL BAKALI IDriss	PES	Faculté des Sciences Dhar El Mahraz - Fès
<b>Membres</b>	Pr. BENAÏSSA Mohammed	PES	Faculté des Sciences - Rabat
	Pr. AGUNAOU Mahfoud	PES	Faculté des Sciences - EL Jadida
	Pr. BRITEL Abderrafi	PES	Faculté des Sciences Dhar El Mahraz - Fès

## Résumé :

Ce travail a été effectué dans le domaine de la dépollution des eaux par les procédés d'oxydation avancés, en particulier la photocatalyse en milieux homogène (les réactions de complexation) et hétérogène (photocatalyse à base de ZnO et ZnO modifié). La première partie de notre étude, ZnO dopé au cobalt synthétisé par la méthode de combustion de solution (SCM), a permis la photodégradation de Remazol BB (colorant utilisé en textile), sous l'irradiation UV et visible dans un photoréacteur construit au sein de notre laboratoire. L'effet de différents paramètres expérimentaux, tels que la concentration initiale de colorant, la masse du photocatalyseur, le pH ou la concentration de peroxyde d'hydrogène sur la décoloration du RBB sous irradiation UV a été étudié. Les conditions expérimentales optimales se sont avérées être une masse de photocatalyseur de 1.5 g L<sup>-1</sup>, une concentration de colorant de 45 mg.L<sup>-1</sup> et un pH de solution de 5.5 grâce à l'utilisation de plan d'expérience de Box Behnken. Il a été observé que cobalt dans le ZnO améliorerait considérablement la conversion du RBB sous la lumière visible. Afin d'étudier le rôle d'un métal sur l'activité photocatalytique de ZnO, le fer (III) a été incorporé à la surface d'un ZnO synthétisé, en utilisant deux pourcentages molaires nominaux de Fe (III) : 1% et 5% Fe par rapport à ZnO. Les catalyseurs sont séchés et calcinés à 200 °C et 400 °C pendant 2 h. Les activités photocatalytiques des catalyseurs ont été évaluées sur la base de la dégradation de la rhodamine b (RhB) et de la caféine (CAF) en solution aqueuse dans deux conditions d'irradiation : l'irradiation UV et la lumière visible. Avant les tests photocatalytiques, l'interaction de chacun l'un des substrats contenant du Fe (III) ou du Fe (II) a été étudié en milieu homogène oxygéné sous irradiation UV. Il a été constaté que Fe (III) peut jouer un rôle important dans des milieux homogènes dans la dégradation photoassistée, à la fois de la rhodamine B et de la caféine, tandis que Fe (II) n'exerce pas de rôle pertinent dans la dégradation photoassistée des substrats référencés. Les échantillons de FeZnO présentent des performances similaires ou inférieures à celles du ZnO pur en présence de lumière UV pour les deux substrats étudiés. Le phénomène peut être attribué à la formation de goethite ou de ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> à la surface de ZnO où le Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> couplé peut agir comme centres de recombinaison pour les charges photogénérés. Dans la dernière partie de notre étude, nous avons étudié l'immobilisation d'oxyde de zinc sur une surface d'hydroxyapatite préparée en utilisant la méthode d'imprégnation humide. Le composite ZnO-HAP a été appliqué pour la photodégradation de la molécule transparente (caféine) et de la molécule colorante (rhodamine B). À un pourcentage d'imprégnation élevé de ZnO, les performances de photodégradation du ZnO-HAP sous un éclairage UV étaient rapides et supérieures à celles du photocatalyseur ZnO seul. Les résultats ont montré qu'en raison de la présence de HAP, la conversion des deux molécules est devenue plus rapide et plus importante, car elle favorise le phénomène d'adsorption et de photocatalyse.

**Mots clés :** Photocatalyse, ZnO, Cobalt, Fer, Colorants, Imprégnation, Hydroxyapatite, Lumière UV.

## ELABORATION OF NANOSTRUCTURES BASED ON ZNO AND ZNO MODIFIED BY PHOSPHATE DERIVATIVES FOR PHOTOCATALYSIS

### Abstract :

This work was carried out in the field of water pollution control by advanced oxidation processes, in particular photocatalysis in homogeneous media (complexation reactions) and heterogeneous (photocatalysis based on ZnO and modified ZnO). The first part of our study, ZnO doped with cobalt synthesized by the method of combustion of solution (SCM), allowed the photodegradation of Remazol BB (dye used in textile), under UV irradiation and visible in a simple photoreactor manufactured by hand in our laboratory. The effect of various experimental parameters, such as the initial dye concentration, the photocatalyst mass, the pH and the hydrogen peroxide concentration on the discoloration of the RBB under UV illumination was studied. Optimal experimental conditions were found to be a photocatalyst mass of 1.5 g. L<sup>-1</sup>, a dye concentration of 45 mg. L<sup>-1</sup> and a pH solution of 5.5 through the use of Box Behnken's experimental design. Cobalt in ZnO has been observed to significantly improve the conversion of RBB under visible light. In order to study the role of a metal on the ZnO photocatalytic activity, iron (III) was incorporated on the surface of a synthesized ZnO, using two nominal molar percentages of Fe (III): 1% and 5% Fe relative to ZnO. The catalysts are dried and calcined at 200 °C and 400 °C for 2 h. The photocatalytic activities of the catalysts were evaluated on the degradation of rhodamine b (RhB) and caffeine (CAF) in aqueous solution under two illumination conditions: UV illumination and visible light. Before the photocatalytic tests, the interaction of each substrates containing Fe (III) or Fe (II) was studied in a homogeneous oxygenated medium under UV illumination. It has been found that Fe (III) can play an important role in homogeneous medium in photoassisted degradation, of both rhodamine B and caffeine, while Fe (II) does not play a relevant role in the photoassisted degradation of the referenced substrates. The samples of FeZnO show similar or lower performances than those of pure ZnO in the presence of UV light for the two substrates studied. The phenomenon can be attributed to the formation of goethite or ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> on the surface of ZnO where the Fe<sup>3+</sup>/ Fe<sup>2+</sup> coupled can act as centers of recombination for photogenerated charges. In the last part of our study, we studied the immobilization of zinc oxide on hydroxyapatite surface prepared using wet impregnation method. The ZnO-HAP composite was applied for the photodegradation of the transparent molecule (caffeine) and the coloring molecule (rhodamine B). At a high percentage of ZnO impregnation, the photodegradation performance of ZnO-HAP under UV illumination was superior than ZnO pristine. The results showed that due to the presence of HAP, the conversion of the two molecules became faster and more important, because it promotes the phenomenon of adsorption and photocatalysis.

### Key Words:

Photocatalysis, ZnO, Cobalt, Iron, Dyes, Impregnation, Hydroxyapatite, UV light.