



AVIS DE SOUTENANCE DE THESE

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

Mr : ZOUHEIR Morad

Soutiendra : le 15/01/2022 à 10H

Lieu : Salle de Réunion Département de Géologie.

Une thèse intitulée :

Synthèse et optimisation des nanoparticules TiO_2 , ZnO , $ZnFe_2O_4$ et $ZnO/ZnFe_2O_4$ pour
la dégradation photocatalytique de polluants organiques persistants en solution
sous rayonnement ultraviolet et visible

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 :

	NOM ET PRENOM	GRADE	ETABLISSEMENT
Président	Pr EL HADRAMI El Mestaf	PES	Faculté des Sciences et Techniques - Fès
Directeur de thèse	Pr KHERBECHE Abdelhak	PES	Ecole Supérieure des de Technologie - Fès
Rapporteurs	Pr BRAHMI Rachid	PES	Faculté des Sciences - El Jadida
	Pr MONTACER Hafida	PES	Faculté des Sciences et Techniques - Settat
	Pr TACHIHANTE Mohamed	PES	Faculté des Sciences Dhar ElMahraz – Fès
Membres	Pr AGUNAOU Mahfoud	PES	Faculté des Sciences - El Jadida
	Pr EL HAJJAJI Souad	PES	Faculté des Sciences - Rabat
	Pr LABJAR Najoua	PES	Ecole Nationale Supérieure D' Arts et Métiers - Rabat

Résumé :

La photocatalyse est une méthode utile pour dégrader la matière organique dans les eaux usées et notre environnement en général. Dans cette thèse, des nanoparticules de ZnO, de TiO₂ modifiées, des nanocomposites de ZnFe₂O₄/ZnO et de TiO₂ dopés au cuivre et au fer ont été préparés par des méthodes de combustion en solution et de sol-gel pour dégrader les colorants en utilisant la photocatalyse hétérogène. Dans la première étude, le ZnFe₂O₄/ZnO a été synthétisé avec succès et caractérisé par fluorescence X, microscopie électronique à balayage, diffraction des rayons X, spectroscopie photoélectronique aux rayons X, microscopie électronique à transmission et spectroscopie diffuse ultraviolet-visible. Sur la base de la dégradation de deux colorants, à savoir : le bleu de méthylène et le bleu brillant de remazol, les performances photocatalytiques du ZnFe₂O₄/ZnO ont été examinées sous un éclairage ultraviolet et visible respectivement. À pH basique, le catalyseur avait une performance élevée en utilisant 1g/L de photocatalyseur sous illumination ultraviolette et visible pour le bleu de méthylène et le bleu brillant remazol atteignant jusqu'à une dégradation de 80% en seulement 2 h et sous illumination visible. Alors que le ZnO seul n'a montré aucune activité en comparaison, l'amélioration de la réaction visible par rapport au ZnO seul est attribuée à la valeur de bande interdite étroite de ZnFe₂O₄/ZnO qui contribue à l'absorption des photons visibles avec un chemin de séparation amélioré pour la photo-générée transporteurs. La deuxième partie de ce travail rapporte la manière de contrôler les propriétés physico-chimiques du TiO₂ comme photocatalyseur lors de sa préparation sol-gel. En utilisant différentes concentrations de H₂SO₄, le TiO₂ peut être réglé sur des rapports spécifiques d'anatase et de rutile tout en manipulant sa taille de cristallite et sa surface spécifique, produisant une activité photocatalytique beaucoup plus élevée pour la dégradation de l'acide formique. Parmi les catalyseurs TiO₂ synthétisés et modifiés par H₂SO₄, la meilleure réaction photocatalytique est détectée pour le TiO₂ avec une phase rutile relativement plus élevée ~84%. Dans la dernière partie de ce travail, l'incorporation combinée d'ions cuivre ou fer et sulfate sur TiO₂ a été étudiée en complément de la deuxième partie de ce travail. La préparation était également la même en utilisant une méthode sol-gel simple mais en ajoutant cette fois du fer et du sulfate de cuivre à la place de l'acide sulfurique. Des différences importantes entre les photocatalyseurs préparés ont été affichées selon le type de métal incorporé. TiO₂/Cu avec 1% Cu montre la meilleure réaction de photocatalyse atteignant 100% de minéralisation de l'acide formique en moins de 5 min.

Mots clés :

ZnO, ZnFe₂O₄, Photocatalyse, TiO₂, Bleu de méthylène, Bleu brillant Remazol, acide formique.

Synthesis and optimization of TiO₂, ZnO, ZnFe₂O₄ and ZnO/ZnFe₂O₄ nanoparticles for the photocatalytic degradation of persistent organic pollutants in solution under ultraviolet and visible illumination

Abstract:

Photocatalysis is a useful method to degrade organic matter in wastewater and our environment in general. In this thesis ZnO nanoparticles, ZnFe₂O₄/ZnO nanocomposite, modified TiO₂ nanoparticles and copper and iron doped TiO₂ nanoparticles catalysts were prepared by solution combustion and solgel methods to clean dyes in solution using heterogenous photocatalysis. In first study ZnFe₂O₄/ZnO was synthesized successfully and characterized by X-ray Fluorescence, Scanning Electronic Microscopy, X-ray diffraction, X-ray photoelectron spectroscopy, Transmission Electronic Microscopy and Ultraviolet-visible diffuse spectroscopy. Based on the degradation of two dyes namely: methylene blue and remazol brilliant blue, the photocatalytic performance ZnFe₂O₄/ZnO was examined in solution under both ultraviolet and visible light illumination respectively. At basic pH, the catalyst had a high photocatalytic performance using 1g/L of photocatalyst under ultraviolet and visible illumination for methylene blue and remazol brilliant blue reaching up to an 80% degradation in just 2 h and under visible illumination. while ZnO alone showed no activity in comparison, The enhancement of the visible reaction with respect to ZnO alone is attributed to the narrow band gap value of ZnFe₂O₄/ZnO that contributes to the absorption of visible photons with an improved separation path for the photo-generated carriers.

The second part of this work reports the way to control the physicochemical properties of TiO₂ as photocatalyst during its sol-gel preparation. Using different concentrations of H₂SO₄, TiO₂ can be tuned to specific anatase and rutile ratios along with manipulating its crystallite size and its surface area, producing a much higher photocatalytic activity for formic acid degradation. Amongst the synthesized TiO₂ catalysts modified by H₂SO₄, the best photocatalytic reaction is detected for the TiO₂ with a relatively higher rutile phase ~84%.

In the last part of this work, the combined incorporation of copper or iron and sulphate ions onto TiO₂ was studied as further enhancement to the second part of this work. the preparation was also the same using a simple sol-gel method but this time adding iron and copper sulphate instead of sulfuric acid. Important differences between the prepared photocatalysts have been displayed depending on the type of the metal incorporated. TiO₂/Cu with 1% Cu shows the best photocatalysis reaction reaching 100% mineralization of formic acid in less than 5 min.

Key Words:

ZnO, ZnFe₂O₄, Photocatalysis, TiO₂, Methylene blue, Remazol brilliant blue, formic acid.