



Université Constantine 1 – Frères Mentouri
Faculté des Sciences Exactes
Département de chimie

N° de Série : 04/CH/2024

N° d'ordre : 52/D3C/2024

**Synergie Photocatalytique de Support Organique ‘‘g-C₃N₄’’ et
Métalliques ‘‘Co₃O₄ et Ag₃PO₄’’ Dans la Dégradation du
Naproxène en Phase Hétérogène en Solution Aqueuse**

THÈSE

**Présentée pour l'Obtenir du Diplôme de
Doctorat de troisième cycle**

Par

Zakarya ZEBIRI

Devant le jury composé de :

Président	Pr. Tahar SEHILI	Université Constantine 1
Directeur	Pr. Nadra DEBBACHE	Université Constantine 1
Examineur	Pr. Amina AMINE-KHODJA	Université Constantine 1
Examineur	Pr. Mustapha CHIKHI	Université Constantine 3
Examineur	Pr. Sofiane BOUACIDA	Université d'Oum El Bouaghi
Examineur	Pr. Hocine AKKARI	Université Batna 2

Soutenue publiquement

Le: 17/07/2024

Remerciements

Cette thèse est le résultat du travail réalisé au sein du Laboratoire des Sciences et Technologies de l'Environnement (LSTE) de l'Université Frères Mentouri Constantine 1, sous la direction distinguée du Professeur **N. DEBBACHE**. Ses conseils scientifiques, ses critiques ainsi que ses orientations ont amplement contribué à la qualité de ce travail. Je lui suis profondément reconnaissant.

Je suis sincèrement reconnaissant de l'accueil chaleureux que j'ai reçu en intégrant le Laboratoire LSTE de l'Université Frères Mentouri Constantine 1. Je tiens à remercier Monsieur **T. SEHILI**, le directeur, pour sa confiance, pour ses orientations. De plus, le fait qu'il ait accepté de présider le jury de ma thèse ajoute un honneur important pour mon parcours académique.

J'adresse mes sincères remerciements à :

Madame **A. AMINE-KHODJA**, Professeur à l'université Frères Mentouri Constantine 1, pour avoir accepté de faire partie du jury de cette thèse mais aussi pour son expertise dans le domaine de la photochimie.

Monsieur **M. CHIKHI**, Professeur à l'université de Constantine 3, pour avoir accepté de juger ce travail de thèse.

Monsieur **S. BOUACIDA**, Professeur à Université Larbi Ben M'hidi Oum EL Bouaghi, pour l'honneur qu'il m'a fait d'être examinateur de ma thèse.

Monsieur **H. AKKARI**, Professeur à l'Université de Batna 2, pour avoir accepté d'examiner mon travail de thèse.

Je les remercie pour le temps qu'ils me consacrent en me faisant l'honneur de participer au jury de ma thèse.

Mes remerciements les plus sincères s'adressent également à tous les membres de LSTE.

Un grand merci enfin à ma famille et à mes amis qui m'ont soutenu tout au long de cette période.

Dédicace

À ceux qui ont été la source invisible de ma résilience,

À ma chère mère,

À mon cher père,

À mes frères et sœurs Abdou, Ibrahim, Mohammed, Fatima, Meriem,

Abdessalam.

À tous ceux qui me sont chers

Liste des abréviations

AINS Les anti-inflammatoires non stéroïdiens

AOx Acide oxalique

AgP/CN $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$

BET Brunauer-Emmet-Teller

BCN (bulk $\text{g-C}_3\text{N}_4$) Nitrure de carbone graphitique particulaire

BC Bande de conduction

BV Bande de valence

Bg Bande interdite (gap)

BM Bleu de Méthylène

BPA Bisphenol A

CA Charbon actif

CE Concentration effective

CL Concentration Létale

DCO La demande chimique en oxygène

EDS Energie Dispersive de rayons X

ERO Espèces réactives d'oxygène

FT-IR Infrarouge à transformée de Fourier

M Molaire

MEB Microscopie Electronique à Balayage

MOFs Metal Organic Framework

MO Methyl orange

NIR Infrarouge proche

NP Nanoparticule

NPX Naproxène

p-BQ Para benzoquinone

pKa Constante de dissociation acide-base

POAs Procédés d'oxydation avancée

PP Produits Pharmaceutiques

PZC Point de charge zéro

RhB Rhodamine B

SCN (Sheet-like g-C₃N₄) Nitrure de carbone graphitique en forme de feuille

STEP Station d'épuration

SRD Spectrométrie de réflexion et de diffusion

TEA Triéthanolamine

HPLC Chromatographie liquide à haute performance

IBP Ibuprofène

Kapp Constante de vitesse apparente

LSTE Laboratoire des Sciences et Technologies de l'Environnement

t_{1/2} Temps de demi-vie

UV-V Ultraviolet-Visible

Table des figures

FIGURE I. 1 SCHEMA DU PRINCIPE DE LA PHOTOCATALYSE HETEROGENE.	15
FIGURE I. 2 SCHEMA DE LA PROCEDURE DE SYNTHESE DES MOFs [69].	17
FIGURE I. 3 ILLUSTRATION DES HETEROJONCTIONS DE TYPE I, DE TYPE II ET DE TYPE III ; ET DES MECANISMES DE TRANSFERT DE PORTEURS DE CHARGE CORRESPONDANTS.	18
FIGURE I. 4 MAILLE CRISTALLINE DU Co_3O_4 SOUS SA FORME SPINELLE.	23
FIGURE I. 5 STRUCTURES MOLECULAIRES DES PRECURSEURS DE $\text{G-C}_3\text{N}_4$ ET TEMPERATURES CORRESPONDANTES UTILISEES POUR LE PROCESSUS DE POLYCONDENSATION THERMIQUE [182].	31
FIGURE I. 6 SEL DE SODIUM DE L'ACIDE CYAMELURIQUE (CYAMELURATE DE SODIUM)	34
FIGURE I. 7 DIFFERENTES STRUCTURES DE $\text{G-C}_3\text{N}_4$: (A) A BASE DE TRIAZINE ; (B) STRUCTURE A BASE DE TRI-S-TRIAZINE (HEPTAZINE).[200, 202].....	35
FIGURE I. 8 CONDENSATION HYPOTHETIQUE DE LA MELAMINE [185].	36
FIGURE I. 9 MECANISME PHOTOCATALYTIQUE DE L'HETEROJONCTION DE TYPE II ET DU SCHEMA EN Z.	41
FIGURE II. 1. DISPOSITIF D'IRRADIATION MONOCHROMATIQUE A 365 NM.	63
FIGURE II. 2. LAMPE AU MERCURE UV 365 NM MONOCHROMATIQUE ET SON SPECTRE D'EMISSION [1].....	64
FIGURE II. 3. DISPOSITIF D'IRRADIATION SUNTEST ATLAS CPS+.	64
FIGURE II. 4. MONTAGE EXPERIMENTAL DU SYSTEME D'IRRADIATION SOLAIRE.	65
FIGURE II. 5. SPECTRE DE LA LUMIERE SOLAIRE DANS L'ESPACE EN FONCTION DE LA LONGUEUR D'ONDE. SOURCE DES DONNEES POUR CETTE IMAGE "THE NATIONAL RENEWABLE ENERGY LABORATORY".....	66
FIGURE II. 6. SPECTROPHOTOMETRE UV / VISIBLE	67
FIGURE II. 7. HPLC SHIMADZU LC20.	68
FIGURE II. 8. COURBE D'ETALONNAGE DE LA DCO.....	69
FIGURE II. 9. DIFFRACTOMETRE DES RAY-X SUR POUDRE BURKER D8 ADVANCED.	70
FIGURE II. 10. MICROSCOPE ELECTRONIQUE A BALAYAGE THERMO SCIENTIFIC PRISMA EX.	71
FIGURE II. 11. SPECTROPHOTOMETRE UV-VISIBLE AGILENT CARY 60.	72
FIGURE II. 12. INSTRUMENT AUTOMATISE DE SORPTION DE GAZ AUTOSORB IQ.	73
FIGURE II. 13. SCHEMA DE SYNTHESE DE L'OXYDE DE COBALT Co_3O_4	74
FIGURE II. 14. SCHEMA DE SYNTHESE DE DIFFERENTES FORMES $\text{G-C}_3\text{N}_4$	75
FIGURE II. 15. SCHEMA DE SYNTHESE DU COMPOSITE $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{G-C}_3\text{N}_4$	76
FIGURE III. 1 SPECTRE IR DE L'OXYDE DE COBALT Co_3O_4	82
FIGURE III. 2 SPECTRE DE DIFFRACTION DES RAYONS X DE L'OXYDE DE COBALT Co_3O_4	83
FIGURE III. 3 (A) IMAGES MEB DE Co_3O_4 ;(B) ANALYSE EDS DU Co_3O_4	84
FIGURE III. 4 (A) ISOTHERME D'ADSORPTION BET ET (B) DISTRIBUTION DES PORES.	86
FIGURE III. 5 (A) SPECTRE UV-VISIBLE DRS (B) DIAGRAMME DE TAUC DE Co_3O_4	86
FIGURE III. 6 DETERMINATION DU POINT DE CHARGE NULLE DE Co_3O_4	87
FIGURE III. 7 (A) SPECTRE DE DIFFRACTION DES RAYONS X DE BCN ET SCN; (B) SPECTRE FT-IR DE BCN ET SCN.	88
FIGURE III. 8. (A, B) LES IMAGES MEB DE BCN; (C, D) LES IMAGES MEB DE SCN.	89
FIGURE III. 9 ISOTHERME D'ADSORPTION BET POUR SCN ET BCN.	90
FIGURE III. 10. SPECTRE UV-VISIBLE DRS DE BCN ET SCN (B) DIAGRAMME DE TAUC DE BCN ET SCN.....	91
FIGURE III. 11. DETERMINATION DU POINT DE CHARGE NULLE DE (A) BCN ;(B) SCN.	92
FIGURE III. 12. SPECTRE FT-IR DE $\text{G-C}_3\text{N}_4$, Ag_3PO_4 , $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{G-C}_3\text{N}_4$ COMPOSITES A 10 ET 20%.	93
FIGURE III. 13. SPECTRE DE DIFFRACTION DES RAYONS X DE $\text{G-C}_3\text{N}_4$, Ag_3PO_4 , $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{G-C}_3\text{N}_4$ COMPOSITES A 10 ET 20%.	94
FIGURE III. 14. LES IMAGES MEB DE, (A ET B) $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{G-C}_3\text{N}_4$ A 10 ET 20%. (C) Ag_3PO_4	95
FIGURE III. 15. ISOTHERME D'ADSORPTION BET POUR $\text{G-C}_3\text{N}_4$, Ag_3PO_4 , $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{G-C}_3\text{N}_4$ COMPOSITES A 10 ET 20%.	97
FIGURE III. 16. (A) SPECTRE UV-VISIBLE DRS DE $\text{G-C}_3\text{N}_4$, Ag_3PO_4 , $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{G-C}_3\text{N}_4$ COMPOSITES A 10 ET 20%. (B) DIAGRAMME DE TAUC.	98
FIGURE III. 17. DETERMINATION DU POINT DE CHARGE NULLE D' $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{G-C}_3\text{N}_4$	98
FIGURE III. 18. EVOLUTION SPECTRALE DE LA SOLUTION CONTENANT DU Co_3O_4 (1G/L) EN SUSPENSION A TEMPERATURE AMBIANTE PENDANT TROIS JOURS(A) PH=7; (B) PH=3.2.....	99
FIGURE III. 19. EVOLUTION SPECTRALE DE LA SOLUTION CONTENANT DU $\text{G-C}_3\text{N}_4$ (1G/L) EN SUSPENSION A TEMPERATURE AMBIANTE PENDANT TROIS JOURS, (A) PH=5.4 ;(B) PH=3.2.....	100

FIGURE III. 20. EVOLUTION SPECTRALE DE LA SOLUTION CONTENANT DE L'Ag ₃ PO ₄ /G-C ₃ N ₄ (1 g/L) EN SUSPENSION A TEMPERATURE AMBIANTE PENDANT TROIS JOURS, (A) pH=5.5 ;(B) pH= 3.2.	100
FIGURE III. 21. SPECTRE D'ABSORPTION UV-VISIBLE DU NPX (10 ⁻⁵ M, pH = 5,5)	101
FIGURE III. 22. SPECTRE UV-VISIBLE DU NPX (10 ⁻⁵ M) A DIFFERENTES VALEURS DU PH.....	101
FIGURE III. 23. CHROMATOGRAMME D'UNE SOLUTION DU NPX, 10 ⁻⁵ M (λ = 230 nm ; ACN/H ₂ O 50/50 + 0,01% ACIDE ACETIQUE).....	102
FIGURE III. 24. COURBE D'ETALONNAGE DU NPX	103
FIGURE III. 25. EVOLUTION SPECTRALE D'UNE SOLUTION DU NPX (10 ⁻⁵ M, pH = 5,4) PENDANT 14 JOURS.	103
FIGURE III. 26 PHOTOLYSE DU NPX A DIFFERENTES VALEURS DE PH (10 ⁻⁵ M ; pH= 5.6 ET 3.3) SOUS IRRADIATION 365NM.....	108
FIGURE III. 27 DISPARITION DU NPX (10 ⁻⁵ M) EN PRESENCE DE H ₂ O ₂ (10 ⁻³ M ; pH=5.1) A L'ABRI DE LA LUMIERE.....	109
FIGURE III. 28 L'EVOLUTION SPECTRALE DU MELANGE H ₂ O ₂ -NPX (5.10 ⁻³ M ; 10 ⁻⁵ M ; pH=5.1) SOUS IRRADIATION 365NM.	110
FIGURE III. 29 DISPARITION DU NPX (10 ⁻⁵ M) EN PRESENCE DE DIFFERENTES CONCENTRATION DE H ₂ O ₂ (10 ⁻³ , 5.10 ⁻³ M ; pH=5.1) SOUS IRRADIATION 365NM.....	111
FIGURE III. 30 DISPARITION DU NPX (10 ⁻⁵ M) EN PRESENCE DE H ₂ O ₂ (5.10 ⁻³ M) A DIFFERENTES VALEURS DE PH (3, 5.1 ET 7) SOUS IRRADIATION 365NM.	112
FIGURE III. 31 DISPARITION DE NPX EN PRESENCE DE H ₂ O ₂ (5.10 ⁻³ M) A DIFFERENTES CONCENTRATIONS DE T-BUOH.....	113
FIGURE III. 32 DISPARITION DE NPX EN PRESENCE DU PMS (10 ⁻⁵ M –10 ⁻⁴ M ; pH=5 ; 4.8 ; 4.3 ET 4) A L'ABRI DE LA LUMIERE. .	114
FIGURE III. 33 CHROMATOGRAMMES DE LA DEGRADATION DU NPX EN PRESENCE DU PMS EN ABSENCE DE LUMIERE (10 ⁻⁵ M ; 10 ⁻⁴ M A pH = 4 ; λ = 230 nm ; ACN/H ₂ O 50/50 + 0,01% ACIDE ACETIQUE).	115
FIGURE III. 34 DISPARITION DE NPX EN PRESENCE DU PMS (10 ⁻⁴ M) A DIFFERENTES VALEURS DU PH.....	116
FIGURE III. 35 DISPARITION DE NPX EN PRESENCE DU PMS (10 ⁻⁴ M) A DIFFERENTES CONCENTRATIONS DE (A) MeTOH ; (B) T-BUOH.....	117
FIGURE III. 36 (A) DISPARITION DE NPX EN PRESENCE DU PMS (10 ⁻⁵ M –10 ⁻⁴ M : pH=5 ; 4.7 ; 4.3 ET 4) SOUS IRRADIATION 365NM. (B) SPECTRE UV-VISIBLE DU PMS.	117
FIGURE III. 37 DISPARITION DE NPX EN PRESENCE DU PMS (5.10 ⁻⁵ M) SOUS IRRADIATION 365NM, A DIFFERENTES VALEURS DU PH (pH = 3 ; 4.3 ; 6 ET 7).	118
FIGURE III. 38 DISPARITION DE NPX EN PRESENCE DU PMS (5.10 ⁻⁵ M) A DIFFERENTES CONCENTRATIONS DE (A) MeTOH ET (B) T-BUOH, SOUS IRRADIATION 365NM.	119
FIGURE III. 39 DISPARITION DE NPX DANS LE MELANGE NPX-Co ₃ O ₄ (10 ⁻⁵ M ; 1 g/L A pH = 7) EN ABSENCE D'IRRADIATION.	122
FIGURE III. 40 DISPARITION DE NPX DANS LE MELANGE NPX-Co ₃ O ₄ (10 ⁻⁵ M ; 1 g/L) SANS IRRADIATION, A pH = 3.2 ; 5 ET 7. ..	123
FIGURE III. 41 LES CHARGES DE LA SURFACE DE Co ₃ O ₄ ET DU NPX EN FONCTION DU PH.....	123
FIGURE III. 42 CHROMATOGRAMMES DE LA REACTION THERMIQUE DU MELANGE NPX-Co ₃ O ₄ (10 ⁻⁵ M ; 1g/L A pH = 7 ; λ = 230 nm ; ACN/H ₂ O 50/50 + 0,01% ACIDE ACETIQUE)	124
FIGURE III. 43 DISPARITION DE NPX DANS LE MELANGE NPX-Co ₃ O ₄ (10 ⁻⁵ M ; 1 g/L A pH = 7) SOUS IRRADIATION UV 365NM.	124
FIGURE III. 44 DISPARITION DE NPX DANS LE MELANGE NPX-Co ₃ O ₄ (10 ⁻⁵ M ; 1 g/L) SOUS IRRADIATION 365NM A pH = 3.2 ; 5 ET 7.	125
FIGURE III. 45 CHROMATOGRAMMES DE LA REACTION PHOTOCATALYTIQUE DU MELANGE NPX-Co ₃ O ₄ (10 ⁻⁵ M ; 1g/L A pH = 7 ; λ = 230 nm ; ACN/H ₂ O 50/50 + 0,01% ACIDE ACETIQUE)	126
FIGURE III. 46 DISPARITION DE NPX EN PRESENCE DE H ₂ O ₂ ET H ₂ O ₂ -Co ₃ O ₄ (5.10 ⁻³ M ; 1g/L ; pH=5.2) A L'ABRI DE LA LUMIERE.	127
FIGURE III. 47 DISPARITION DE NPX EN PRESENCE DE H ₂ O ₂ ET H ₂ O ₂ -Co ₃ O ₄ (5.10 ⁻³ M ; 1g/L ; pH=5.2) SOUS IRRADIATION A 365NM.	128
FIGURE III. 48 L'EVOLUTION SPECTRALE DU MELANGE H ₂ O ₂ -NPX (5.10 ⁻³ M ; 10 ⁻⁵ M ; pH=5.2) SOUS IRRADIATION 365NM.	129
FIGURE III. 49 CHROMATOGRAMMES DE LA REACTION DU MELANGE NPX-H ₂ O ₂ -Co ₃ O ₄ (10 ⁻⁵ M ; 5.10 ⁻³ M ; 1g/L A pH = 7 ; λ = 230 nm ; ACN/H ₂ O 50/50 + 0,01% ACIDE ACETIQUE) SOUS IRRADIATION 365 NM.....	130
FIGURE III. 50 (A) DISPARITION DU NPX PAR PMS ET Co ₃ O ₄ -PMS EN ABSENCE DE LUMIERE (B) DISPARITION DE NPX DANS LE SYSTEME Co ₃ O ₄ -PMS (1g/L ; 10 ⁻⁵ M –10 ⁻⁴ M ; pH=7–6.2) EN ABSENCE DE LUMIERE.	131
FIGURE III. 51 DISPARITION DE NPX DANS LE SYSTEME Co ₃ O ₄ -PMS (1g/L ; 5.10 ⁻⁵ M ; pH=3-9) EN ABSENCE DE LUMIERE.	132
FIGURE III. 52 DISPARITION DE NPX DANS LE MILIEU Co ₃ O ₄ -PMS (5.10 ⁻⁵ M) A DIFFERENTES CONCENTRATIONS DE (A) MeTOH ET (B) T-BUOH, EN ABSENCE DE LUMIERE.	133
FIGURE III. 53 DISPARITION DE NPX DANS LE MILIEU Co ₃ O ₄ -PMS (5.10 ⁻⁵ M ; pH=6.2) EN PRESENCE DE NaN ₃ (10 ⁻³ M) A L'ABRI DE LUMIERE.	134

FIGURE III. 54 POURCENTAGE DE MINERALISATION DU NPX (10^{-5} M) EN PRESENCE DE PMS- CO_3O_4 (10^{-4} M ; 1g/L) EN FONCTION DU TEMPS.	135
FIGURE III. 55 DISPARITION DE NPX DANS LE SYSTEME CO_3O_4 -PMS (1g/L ; 5.10^{-5} M ; pH=6.2) EN ABSENCE ET SOUS IRRADIATION 365NM.	136
FIGURE III. 56 DISPARITION DU NPX DANS LE MELANGE NPX-G- C_3N_4 (10^{-5} M ; 0.1g/L ; pH=3.2 ; 5.2 ET 7) EN ABSENCE DE LUMIERE.	139
FIGURE III. 57 L'EVOLUTION SPECTRALE DU NPX EN PRESENCE DE G- C_3N_4 (10^{-5} M ; 0.1g/L ; pH=5.2) SOUS IRRADIATION 365NM.	140
FIGURE III. 58 DISPARITION DU NPX DANS LE MELANGE NPX-G- C_3N_4 (10^{-5} M ; 0.1g/L ; pH=5.2) SOUS IRRADIATION A 365 NM.	141
FIGURE III. 59 CHROMATOGRAMMES DE LA DEGRADATION PHOTOCATALYTIQUE A 365 NM EN PRESENCE DE G- C_3N_4 (10^{-5} M ; 1g/L A pH = 5.2 ; λ = 230 NM ; ACN/ H_2O 50/50 + 0,01% ACIDE ACETIQUE) A DIFFERENTS TEMPS.	141
FIGURE III. 60 DISPARITION DU NPX EN PRESENCE DE G- C_3N_4 (0.1-0.5g/L ; pH=5.2) SOUS IRRADIATION A 365 NM.	142
FIGURE III. 61 DISPARITION DE DIFFERENTES CONCENTRATIONS DE NPX EN PRESENCE DE G- C_3N_4 A (0.1g/L ; pH=5.2) SOUS IRRADIATION A 365 NM.	143
FIGURE III. 62 ILLUSTRATION DES CHARGES DE LA SURFACE DE G- C_3N_4 ET DU NPX EN FONCTION DU PH.	144
FIGURE III. 63 DISPARITION DU NPX EN PRESENCE DE G- C_3N_4 (10^{-5} M ; 0.1g/L ; pH=5.2) DANS UN MILIEU AERE/DESOXYGENE SOUS IRRADIATION A 365 NM.	145
FIGURE III. 64 DISPARITION DU NPX EN PRESENCE DE G- C_3N_4 (10^{-5} M ; 0.1g/L ; pH=5.2) EN PRESENCE DE DIVERS PIEGEURS SOUS IRRADIATION A 365 NM.	147
FIGURE III. 65 DISPARITION DU NPX EN PRESENCE DE G- C_3N_4 (10^{-5} M ; 0.1g/L ; pH=5.2) SOUS DIFFERENTS SOURCES D'IRRADIATION.	148
FIGURE III. 66 POURCENTAGE DE MINERALISATION DU NPX DANS LE MELANGE NPX-BCN (10^{-5} M, 0.1g/L) EN FONCTION DU TEMPS D'IRRADIATION A 365NM.	149
FIGURE III. 67 TEST DE REUTILISATION DE BCN POUR LA DEGRADATION DU NPX SOUS IRRADIATION A 365 NM.	150
FIGURE III. 68 (A) DIAGRAMMES DRX DU BCN AVANT ET APRES 4 CYCLES ; (B) SPECTRES FTIR DU BCN AVANT ET APRES 4 CYCLES.	150
FIGURE III. 69 DISPARITION DU NPX EN PRESENCE DE BCN ET SCN (10^{-5} M ; 0.1g/L ; pH=5.7) A L'ABRI DE LA LUMIERE.	153
FIGURE III. 70 L'EVOLUTION SPECTRALE DU NPX EN PRESENCE DE SCN (10^{-5} M ; 0.1g/L ; pH=5.7) SOUS IRRADIATION 365NM.	154
FIGURE III. 71 DISPARITION DU NPX PAR DIFFERENT PROCESSUS : ADSORPTION, PHOTOLYSE, PHOTOCATALYSE EN PRESENCE DE BCN ET SCN (10^{-5} M ; 0.1g/L ; pH=5.7).....	155
FIGURE III. 72 CHROMATOGRAMMES DE LA DEGRADATION PHOTOCATALYTIQUE DU NPX DANS LE MELANGE NPX-SCN (10^{-5} M ; 1g/L A pH = 5.7 ; λ = 230 NM ; ACN/ H_2O 50/50 + 0,01% ACIDE ACETIQUE) SOUS IRRADIATION 365 NM.	155
FIGURE III. 73 DISPARITION DU NPX EN PRESENCE DE SCN (0.05-0.2g/L) ; (B) A DIFFERENTES CONCENTRATION DE NPX (10^{-5} ; 5.10^{-5} M ; pH=5.7) SOUS IRRADIATION A 365 NM.....	156
FIGURE III. 74 DISPARITION DU NPX EN PRESENCE DE SCN (10^{-5} M ; 0.1g/L) DANS UN MILIEU AERE/DESOXYGENE SOUS IRRADIATION A 365 NM.	158
FIGURE III. 75 DISPARITION DU NPX EN PRESENCE DE SCN (10^{-5} M ; 0.1g/L ; pH=5.7) EN PRESENCE DE DIVERS PIEGEURS SOUS IRRADIATION A 365 NM.	159
FIGURE III. 76 ALTERATION DE LA COULEUR RESULTANT DE LA PHOTOREDUCTION DES CATIONS D'ARGENT DURANT LE PROCESSUS PHOTOCATALYTIQUE.	160
FIGURE III. 77 DISPARITION DU NPX EN PRESENCE DE SCN (10^{-5} M ; 0.1g/L ; pH=5.7) SOUS DIFFERENTS SOURCES D'IRRADIATION.	161
FIGURE III. 78 POURCENTAGE DE MINERALISATION DU NPX (10^{-5} M) EN PRESENCE DE SCN (0.1g/L) EN FONCTION DU TEMPS D'IRRADIATION 365NM.	162
FIGURE III. 79 TEST DE REUTILISATION DE SCN POUR LA DEGRADATION DU NPX SOUS IRRADIATION A 365 NM.	163
FIGURE III. 80 (A) DIAGRAMMES DRX DU SCN AVANT ET APRES 4 CYCLES ; (B) SPECTRES FTIR DU SCN AVANT ET APRES 4 CYCLES.	163
FIGURE III. 81 DISPARITION DU NPX DANS LES SYSTEMES : PMS, G- C_3N_4 , PMS-G- C_3N_4 (10^{-4} M ; 0.1g/L ; pH : 4.1 ; 5.2 ; 4.9) A L'ABRI DE LA LUMIERE.	165
FIGURE III. 82 DISPARITION DU NPX DANS LES SYSTEMES : PMS, G- C_3N_4 , PMS-G- C_3N_4 (10^{-4} M ; 0.1g/L ; pH : 4.6—5.2) SOUS IRRADIATION 365NM.	166

FIGURE III. 83 CHROMATOGRAMMES ENREGISTRES LORS DE LA DEGRADATION PHOTOCATALYTIQUE DU NPX DANS LE SYSTEME PMS-G-C ₃ N ₄ (2.10 ⁻⁵ M ; 1G/L A pH = 4 ; λ = 230 NM ; ACN/H ₂ O 50/50 + 0,01% ACIDE ACETIQUE) SOUS IRRADIATION 365 NM.	167
FIGURE III. 84 DISPARITION DU NPX DANS LE MILIEU PMS/G-C ₃ N ₄ , A : (10 ⁻⁵ M ; 0.1G/L) ; B : (2.10 ⁻⁵ M ; 0.1G/L) EN PRESENCE DE DIVERS PIEGEURS SOUS IRRADIATION A 365 NM.	170
FIGURE III. 85 VARIATION DU POURCENTAGE DE MINERALISATION DU NPX (10 ⁻⁵ M) EN PRESENCE DE BCN-PMS (0.1G/L ; 2.10 ⁻⁵ M) EN FONCTION DU TEMPS D'IRRADIATION 365NM.	171
FIGURE III. 86 DISPARITION DU NPX PAR LE SYSTEME (A) : BCN-PMS ; (B) : SCN-PMS (0.1G/L ; 10 ⁻⁵ M) SOUS IRRADIATION 365NM.	172
FIGURE III. 87 DISPARITION DU NPX EN PRESENCE DE Co/CN (10 ⁻⁵ M ; 0.1G/L ; pH=5.3) A DIFFERENT QUANTITE DE CO ₃ O ₄ .	174
FIGURE III. 88 MECANISME DE TRANSFERT DE CHARGES A L'INTERFACE.	175
FIGURE III. 89 DISPARITION DU NPX EN PRESENCE DE DIVERS CATALYSEURS (10 ⁻⁵ M ; 0.1G/L ; pH=5.4) SOUS IRRADIATION A 365 NM.	177
FIGURE III. 90 DISPARITION DU NPX EN PRESENCE DE AgP/CN 10% (10 ⁻⁵ M ; 0.1G/L) A DIFFERENTES VALEURS DE pH (3,2-7) SOUS IRRADIATION A 365 NM.	178
FIGURE III. 91 DISPARITION DU NPX EN PRESENCE DE AgP/CN 10% (10 ⁻⁵ M ; 0.1G/L) DANS UN MILIEU AERE/DESOXYGENE SOUS IRRADIATION A 365 NM.	179
FIGURE III. 92 DISPARITION DU NPX EN PRESENCE DE AgP/CN 10% (10 ⁻⁵ M ; 0.1G/L) EN PRESENCE DE DIVERS PIEGEURS SOUS IRRADIATION A 365 NM.	180
FIGURE III. 93 DISPARITION DU NPX EN PRESENCE DE AgP/CN 10% (10 ⁻⁵ M ; 0.1G/L ; pH=5.4) SOUS DIFFERENTS SOURCES D'IRRADIATION.	181
FIGURE III. 94 VARIATION DU POURCENTAGE DE MINERALISATION DU NPX (10 ⁻⁵ M) EN PRESENCE D'Ag/CN 10% (0.1G/L) EN FONCTION DU TEMPS D'IRRADIATION 365NM.	182
FIGURE III. 95 TEST DE REUTILISATION D'AGP/CN 10% POUR LA DEGRADATION DU NPX SOUS IRRADIATION A 365 NM.	183
FIGURE III. 96 (A) DIAGRAMMES DRX D'AgP/CN 10% AVANT ET APRES 4 CYCLES ; (B) SPECTRES FTIR DU SCN AVANT ET APRES 4 CYCLES.	184
FIGURE III. 97 DISPARITION DU NPX EN PRESENCE DE G-C ₃ N ₄ (10 ⁻⁵ M ; 0.1G/L) SOUS IRRADIATION (LUMIERE SOLAIRE ET UV 365 NM).	188
FIGURE III. 98 DISPARITION DU NPX EN PRESENCE DE G-C ₃ N ₄ (10 ⁻⁵ M ; 0.1G/L) SOUS IRRADIATION A 365 NM, EN PRESENCE DE DIFFERENTS IONS INTERFERENTS (10 ⁻² M).	189
FIGURE III. 99 DISPARITION DU NPX EN PRESENCE DE SCN (10 ⁻⁵ M ; 0.1G/L) SOUS IRRADIATION (LUMIERE SOLAIRE ET UV 365 NM).	190
FIGURE III. 100 DISPARITION DU NPX EN PRESENCE DE SCN (10 ⁻⁵ M ; 0.1G/L) SOUS IRRADIATION A 365 NM, EN PRESENCE DE DIFFERENTS IONS INTERFERENTS (10 ⁻² M).	191
FIGURE III. 101 DISPARITION DU NPX EN PRESENCE DE AgP/CN 10% (10 ⁻⁵ M ; 0.1G/L) SOUS IRRADIATION (LUMIERE SOLAIRE ET UV 365 NM).	192
FIGURE III. 102 DISPARITION DU NPX EN PRESENCE DE AgP/CN 10% (10 ⁻⁵ M ; 0.1G/L) SOUS IRRADIATION A 365 NM, EN PRESENCE DE DIFFERENTS IONS INTERFERENTS (10 ⁻² M).	193

Liste des tableaux

TABLEAU I. 1 PROPRIETES DU NAPROXENE.	7
TABLEAU I. 2 ÉTUDES TOXICOLOGIQUES CONCERNANT L'EXPOSITION AU NP DANS DES MODELES BIOLOGIQUES.	8
TABLEAU I. 3 POTENTIEL REDOX DES ERO ET VOIE DE REACTION.	11
TABLEAU I. 4 DEGRADATION DU NPX DANS DIFFERENTS SYSTEMES PHOTOCATALYTIQUES.	12
TABLEAU I. 5 TRAVAUX ANTERIEURS SUR LA DEGRADATION PHOTOCATALYTIQUE EN UTILISANT LE G-C ₃ N ₄ ET SES COMPOSITES.	45
TABLEAU II. 1. REACTIFS UTILISES	61
TABLEAU III. 1. VALEURS DES NOMBRES D'ONDE POUR LES LIAISONS CO—O.....	82
TABLEAU III. 2 POURCENTAGES MASSIQUES ET ATOMIQUES DES CONSTITUANTS DE CO ₃ O ₄ OBTENUS PAR EDS.	85
TABLEAU III. 3. POURCENTAGES DES CONSTITUANTS DES DEUX FORMES DE G-C ₃ N ₄ OBTENUS PAR EDS.....	90
TABLEAU III. 4. POURCENTAGES MASSIQUES ET ATOMIQUES DES CONSTITUANTS DE G-C ₃ N ₄ , AG ₃ PO ₄ , ET COMPOSITES A 10% ET 20% OBTENUS PAR EDS.	95
TABLEAU III.5 PARAMETRES CINETIQUES DE LA DISPARITION DU NPX EN PRESENCE DU G-C ₃ N ₄ (10 ⁻⁵ M, 0.1G/L) A DIFFERENTS PH.	144
TABLEAU III.6 TAUX DE CONTRIBUTION DES ESPECES OXYDANTES DANS LA DEGRADATION DU NPX.	146
TABLEAU III.7 PARAMETRES CINETIQUES DE DISPARITION DU NPX EN PRESENCE DE SCN (10 ⁻⁵ M ; 0.1G/L) A DIFFERENTES VALEURS DE PH (3,2-9).....	157
TABLEAU III.8 DISPARITION DU NPX EN PRESENCE DE PMS/G-C ₃ N ₄ (0-2.10 ⁻⁵ M ; 0.1G/L)	168
TABLEAU III.9 PARAMETRES CINETIQUES DE DISPARITION DU NPX EN PRESENCE DE PMS/G-C ₃ N ₄ (10 ⁻⁵ M ; 0.1G/L) A DIFFERENTES VALEURS DE PH (3,2-7).....	168
TABLEAU III. 10 PARAMETRES CINETIQUES DE DISPARITION DE DIFFERENTES CONCENTRATION DU NPX EN PRESENCE DE AG ₃ PO ₄ /G-C ₃ N ₄ (10 ⁻⁵ M ; 0.1G/L)	177

Table des matières

REMERCIEMENTS	I
DEDICACE	II
LISTE DES ABREVIATIONS	III
INTRODUCTION GENERALE.....	2
CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE	6
I.1 INTRODUCTION	6
I.2 NAPROXENE: PROPRIETES ET TRAITEMENT	7
I.2.1 TOXICITE DU NPX ET SES EFFETS SUR L'ENVIRONNEMENT	8
I.2.2 TRAITEMENTS DES EAUX CONTAMINEES PAR LE NAPROXENE.....	8
I.3 LA PHOTOCATALYSE.....	13
I.3.1 LA PHOTOCATALYSE HOMOGENE	14
I.3.2 LA PHOTOCATALYSE HETEROGENE	14
I.4 PRESENTATION DE L'OXYDE DE COBALT CO₃O₄.....	19
I.4.1 LE COBALT DANS L'ENVIRONNEMENT	19
I.4.2 TOXICITE DU COBALT.....	20
I.4.3 LE COBALT DANS LES EAUX NATURELLES	21
I.4.4 PROPRIETES ET GEOMETRIE DE CO ₃ O ₄	22
I.4.5 SYNTHESE DE CO ₃ O ₄	23
I.4.6 APPLICATION DE CO ₃ O ₄ DANS LA PHOTOCATALYSE	27
I.5 LE NITRURE DE CARBONE GRAPHITIQUE G-C₃N₄	29
I.5.1 HISTOIRE DU G-C ₃ N ₄	29
I.5.2 SYNTHESE DE G-C ₃ N ₄	30
I.5.3 PROPRIETES PHYSIQUES ET CHIMIQUES	33
I.5.4 TECHNIQUES DE MODIFICATIONS.....	36
I.5.5 APPLICATIONS DE G-C ₃ N ₄	44
CHAPITRE II TECHNIQUES EXPERIMENTALES	61
II.1 PRODUITS CHIMIQUES UTILISES	61
II.2 PREPARATION DES SOLUTIONS.....	62
II.3 DISPOSITIFS D'IRRADIATION	63
II.4 MOYENS D'ANALYSE.....	66
II.5 SYNTHESE DES PHOTOCATALYSEURS.....	73
II.5.1 SYNTHESE DE L'OXYDE DE COBALT CO ₃ O ₄ :	74
II.5.2 SYNTHESE DU G-C ₃ N ₄ PARTICULAIRE "BULK".....	74
II.5.3 SYNTHESE DE G-C ₃ N ₄ EN FORME DE FEUILLES.....	75
II.5.4 SYNTHESE DU COMPOSITE CO ₃ O ₄ /G-C ₃ N ₄ :	75
II.5.5 SYNTHESE DU COMPOSITE AG ₃ PO ₄ /G-C ₃ N ₄	75
II.5.6 SYNTHESE D'AG ₃ PO ₄ :.....	76
II.6 APPROCHE EXPERIMENTALE.....	76
CHAPITRE III RESULTATS ET DISCUSSION	81

III.1	CARACTERISATION.....	81
III.1.1	CARACTERISATION DE L'OXYDE DE COBALT	81
III.1.2	CARACTERISATION DE DIFFERENTES FORMES DU G-C ₃ N ₄	88
III.1.3	CARACTERISATION DU COMPOSITE AG ₃ PO ₄ /G-C ₃ N ₄	92
III.1.4	COMPORTEMENT DES SEMI-CONDUCTEURS EN SUSPENSIONS EN SOLUTION AQUEUSE	99
III.1.5	PRESENTATION DU PRODUIT PHARMACEUTIQUE (NAPROXENE)	101
III.1.5.1	<i>Etudes spectrales</i>	101
III.1.5.2	<i>Analyse par HPLC</i>	102
III.1.6	STABILITE DU NAPROXENE	103
	CONCLUSION	104
III.2	PHOTOLYSE DU NPX	108
III.2.1	PHOTOLYSE DIRECTE DU NPX	108
III.2.2	PHOTOLYSE ASSISTEE H ₂ O ₂ -NPX.....	109
III.2.3	PHOTOLYSE ASSISTE PMS-NPX	113
	CONCLUSION.....	119
III.3	DEGRADATION PHOTOCATALYTIQUE DU NPX EN PRESENCE DE CO₃O₄.....	121
III.3.1	ÉTUDE DU MELANGE NPX-CO ₃ O ₄ :	121
III.3.2	ETUDE DU SYSTEME COMBINE (CO ₃ O ₄ -H ₂ O ₂) EN ABSENCE DE LUMIERE.....	126
III.3.3	ETUDE DU SYSTEME COMBINE (CO ₃ O ₄ -H ₂ O ₂) SOUS IRRADIATION 365NM	127
III.3.4	ETUDE DU SYSTEME COMBINE (CO ₃ O ₄ -PMS) EN ABSENCE DE LUMIERE	130
III.3.5	ETUDE DU SYSTEME COMBINE (CO ₃ O ₄ -PMS) SOUS IRRADIATION 365NM.....	136
	CONCLUSION.....	136
III.4	ETUDE DU PHOTOCATALYSEUR G-C₃N₄.....	138
III.4.1	ÉTUDE DU MELANGE NPX-G-C ₃ N ₄ EN ABSENCE DE LUMIERE.....	138
III.4.2	ÉTUDE DU MELANGE NPX-G-C ₃ N ₄ SOUS IRRADIATION 365NM	139
III.4.2.1	<i>Etude paramétrique</i>	142
III.4.2.2	<i>Etude mécanistique</i>	144
III.4.2.3	<i>Stabilité du g-C₃N₄ particulière 'BCN'</i>	149
	CONCLUSION.....	150
III.5	METHODES D'AMELIORATION DE L'EFFICACITE PHOTOCATALYTIQUE DU G-C₃N₄.....	152
III.5.1	MODIFICATION DE LA MORPHOLOGIE DU G-C ₃ N ₄	152
III.5.1.1	<i>Etude paramétrique</i>	156
III.5.1.2	<i>Etude mécanistique</i>	157
III.5.1.3	<i>Minéralisation du NPX par g-C₃N₄ (SCN) sous irradiation 365nm</i>	161
III.5.1.4	<i>Stabilité du photocatalyseur</i>	162
III.5.2	DEGRADATION PHOTOCATALYTIQUE DU NPX PAR LE SYSTEME COMBINE PMS-G-C ₃ N ₄	164
III.5.2.1	<i>Système PMS/g-C₃N₄ sous irradiation 365 nm</i>	165
III.5.2.2	<i>Comparaison de l'effet synergique des deux morphologies de g-C₃N₄ vis-à-vis du PMS</i>	171
III.5.3	CONSTRUCTION D'HETEROJONCTIONS A BASE DE G-C ₃ N ₄	173
III.5.4	ETUDE DU COMPOSITE CO ₃ O ₄ /G-C ₃ N ₄	173
III.5.5	ETUDE DU COMPOSITE AG ₃ PO ₄ /G-C ₃ N ₄	175
III.5.5.1	<i>Etude paramétrique</i>	177
III.5.5.2	<i>Etude mécanistique</i>	179
III.5.5.3	<i>Etude de la minéralisation du NPX</i>	181
III.5.5.4	<i>Stabilité du photocatalyseur</i>	183
	CONCLUSION.....	184

III.6	PROJECTION DANS L'ENVIRONNEMENT.....	187
	CONCLUSION.....	193
	CONCLUSION GENERALE.....	201
	RESUME	205
	ABSTRACT	206
	ملخص.....	207

INTRODUCTION
GENERALE

Les polluants émergents représentent un défi majeur pour la qualité de l'eau au niveau mondial, menaçant potentiellement la santé humaine et les écosystèmes [1, 2]. Les produits pharmaceutiques, en tant que polluants émergents, sont de plus en plus problématiques en raison de leur comportement dans les systèmes aquatiques [3]. Parmi les principales sources de rejets de produits pharmaceutiques dans l'environnement figurent l'industrie pharmaceutique, le rejet inadéquat de médicaments expirés, les eaux usées domestiques et hospitalières, et même les effluents des stations d'épuration des eaux usées (STEP), qui ne sont pas en mesure d'éliminer les médicaments [4, 5]. Les anti-inflammatoires, y compris le Naproxène, sont fréquemment employés pour apaiser la douleur et l'inflammation causées par les crampes menstruelles et l'arthrite [6]. La plupart des micro-organismes ne métabolisent pas les AINS en tant que sources de carbone en raison de leur activité antibactérienne, ce qui les rend résistant à la biodégradation [7]. Le naproxène a généralement été constaté à des concentrations variant de ng L^{-1} à $\mu\text{g L}^{-1}$ [8]. Par conséquent, son élimination de l'eau par un traitement rentable et respectueux de l'environnement est essentielle.

Divers techniques ont été employées pour éliminer les substances pharmaceutiques polluantes des eaux usées [9]. Celles-ci comprennent les procédés d'oxydation avancée (POA) qui se sont avérées en mesure de dégrader efficacement les polluants persistants [10]. Au nombre des POAs appliqués à l'élimination de ces polluants, la photocatalyse hétérogène a bénéficié d'un grand intérêt, notamment si l'on considère l'utilisation du rayonnement solaire qui réduit l'impact sur l'environnement par rapport à d'autres technologies [11].

Le principe de base de la photocatalyse hétérogène peut être résumé comme suit : lors de l'irradiation de la lumière avec une énergie égale ou supérieure à la bande interdite du photocatalyseur semi-conducteur, les électrons sont excités de la bande de valence du catalyseur à la bande de conduction, ce qui crée des trous dans la bande de valence. Les électron-trous photogénérés sont susceptibles de se recombiner, en libérant de la chaleur [12], ou de migrer vers la surface du catalyseur et subir un transfert de charge pour initier des réactions d'oxydoréduction avec les molécules adsorbées à sa surface [13].

Le choix du catalyseur joue un rôle crucial dans la photocatalyse hétérogène. Il est donc très intéressant de développer des photocatalyseurs présentant une grande stabilité, une surface spécifique étendue, une structure de bande appropriée et une séparation efficace des paires électron-trou [14].

Dernièrement, l'emploi de catalyseurs à base de l'oxyde de cobalt comme co-catalyseur, ou activateur de monopersulfate, a fait l'objet de plusieurs études [15-17]. De manière plus significative, le nitrure de carbone graphitique ($\text{g-C}_3\text{N}_4$) a attiré une attention considérable en tant que photocatalyseur "non métallique" prometteur, en raison de ses propriétés attrayantes telles que sa grande stabilité chimique et thermique et sa recyclabilité, sa résistance à la photocorrosion, sa facilité de préparation, sa non-toxicité, son coût moins élevé, sa capacité d'absorption de la lumière visible grâce à sa bande interdite modérée de ($E_g = \sim 2,6 \text{ eV}$), et une structure de bande explicite [18-20]. La bande de conduction hautement négative du $\text{g-C}_3\text{N}_4$ confère aux électrons photoinduits une forte capacité de réduction, accélérant ainsi remarquablement la génération de radicaux superoxydes ($\text{O}_2^{\cdot-}$) [21].

Malheureusement, le taux élevé de recombinaison des électrons et des trous photogénérés limite la performance de la dégradation. A cette fin, il est indispensable d'améliorer l'efficacité du processus photocatalytique en réduisant la recombinaison des paires électron-trou, en augmentant la surface spécifique. De nombreux travaux de recherche dans ce domaine ont été consacrés à l'amélioration des propriétés photocatalytiques des semi-conducteurs en utilisant divers techniques tels que le dopage [22], la régulation de la morphologie [23], la construction des hétérojonctions [24], et l'utilisation des oxydants [25].

L'objectif des recherches de notre laboratoire est de développer des photocatalyseurs efficaces, stables, économiquement viables, qui se distinguent par une réponse élevée à un large spectre de lumière tout en ayant le moins d'impact possible sur l'environnement. C'est dans ce contexte que s'inscrit notre travail de recherche qui vise à synthétiser et à étudier la capacité de l'oxyde de cobalt Co_3O_4 , le nitrure de carbone graphitique $\text{g-C}_3\text{N}_4$ et ses formes améliorées à savoir des matériaux composites ayant des performances plus élevées à dégrader le polluant (Naproxène) en milieu aqueux, sous irradiation UV à 365nm et sous irradiation solaire.

Le manuscrit confectionné en trois chapitres, débute par une introduction générale et sanctionné par une conclusion.

Dans un premier temps, une exploration de la littérature relative aux défis associés à la pollution aquatique induite par les produits pharmaceutiques, avec un intérêt particulier sur le Naproxène. Il passe ensuite à un examen détaillé des procédés employés pour l'élimination du Naproxène. Le manuscrit fournit également une revue bibliographique sur les caractéristiques des catalyseurs analysés dans cette étude, ainsi que des techniques employées pour l'amélioration de leur efficacité photocatalytique.

Le deuxième chapitre est dédié à la description des mesures expérimentales, des procédures d'analyse des milieux réactionnelles, des méthodes de synthèse des différents photocatalyseurs à savoir : l'oxyde de Cobalt, le nitrure de carbone graphitique, des matériaux composites pouvant avoir une synergie catalytique entre les semi-conducteurs qui les composent. Vu l'importance de la connaissance exacte de leur structure, différentes techniques ont été employées pour les caractériser.

Le troisième chapitre est consacré à la présentation des résultats expérimentaux, dont la première partie se concentre sur la caractérisation des semi-conducteurs et l'examen des propriétés du Naproxène. Le comportement des photocatalyseurs en phase aqueuse a également été examiné.

Dans la deuxième partie, nous avons examiné la photolyse du Naproxène sous irradiation UV puis exploré l'efficacité de la photolyse assistée (H_2O_2 -UV ; PMS-UV) dans l'élimination du Naproxène.

La troisième partie quant à elle est consacrée à l'étude des interactions observées lors de la mise en mélange des constituants NPX- Co_3O_4 en solution aqueuse en phase hétérogène. Le suivi de l'évolution de la réaction a été réalisé par spectrophotomètre UV-visible alors que la quantification de la disparition du substrat a été réalisée par HPLC.

DES systèmes combinés (NPX / Co_3O_4 / H_2O_2 et NPX / Co_3O_4 /PMS) ont été largement étudiés en optimisant chacun des facteurs influençant la réaction.

La quatrième partie de ce chapitre est dédiée à l'examen de la dégradation photocatalytique du naproxène à l'aide de nitrure de carbone graphitique g- C_3N_4 .

La cinquième partie présente les différentes approches employées pour améliorer les propriétés photocatalytiques à savoir la régulation de la morphologie, activation du PMS, et construction du composite dans le but d'avoir une synergie catalytique entre les composant du matériau. Nous avons également examiné l'influence de divers paramètres opérationnels.

La sixième partie quant à elle, est consacrée à la projection dans l'environnement pour vérifier la faisabilité du processus photochimique quand le soleil est utilisé comme source d'irradiation.

Finalement, le manuscrit est clôturé par une conclusion générale qui résume les résultats principaux de la thèse.

Références

1. Varela, A.R., O.C. Nunes, and C.M. Manaia, *Quinolone resistant Aeromonas spp. as carriers and potential tracers of acquired antibiotic resistance in hospital and municipal wastewater*. Science of The Total Environment, 2016. **542**: p. 665-671.
2. Fekadu, S., et al., *Pharmaceuticals in freshwater aquatic environments: A comparison of the African and European challenge*. Science of The Total Environment, 2019. **654**: p. 324-337.
3. Desbiolles, F., et al., *Occurrence and ecotoxicological assessment of pharmaceuticals: Is there a risk for the Mediterranean aquatic environment?* Science of The Total Environment, 2018. **639**: p. 1334-1348.
4. Hernández-Tenorio, R., et al., *Review of occurrence of pharmaceuticals worldwide for estimating concentration ranges in aquatic environments at the end of the last decade*. Journal of Hazardous Materials Advances, 2022. **8**: p. 100172.
5. Moreno Ríos, A.L., et al., *Pharmaceuticals as emerging pollutants: Case naproxen an overview*. Chemosphere, 2022. **291**: p. 132822.
6. Todd, P.A. and S.P. Clissold, *Naproxen. A reappraisal of its pharmacology, and therapeutic use in rheumatic diseases and pain states*. Drugs, 1990. **40**(1): p. 91-137.
7. Rivera-Utrilla, J., et al., *Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review*. Chemosphere, 2013. **93**(7): p. 1268-1287.
8. Wojcieszńska, D. and U. Guzik, *Naproxen in the environment: its occurrence, toxicity to nontarget organisms and biodegradation*. Applied Microbiology and Biotechnology, 2020. **104**(5): p. 1849-1857.
9. Mansouri, F., et al. *Removal of Pharmaceuticals from Water by Adsorption and Advanced Oxidation Processes: State of the Art and Trends*. Applied Sciences, 2021. **11**, DOI: 10.3390/app11146659.
10. Kanakaraju, D., B.D. Glass, and M. Oelgemöller, *Advanced oxidation process-mediated removal of pharmaceuticals from water: A review*. Journal of Environmental Management, 2018. **219**: p. 189-207.
11. Ruziwa, D.T., et al., *Pharmaceuticals in wastewater and their photocatalytic degradation using nano-enabled photocatalysts*. Journal of Water Process Engineering, 2023. **54**: p. 103880.
12. Gershon, T., et al., *The Role of Sodium as a Surfactant and Suppressor of Non-Radiative Recombination at Internal Surfaces in Cu₂ZnSnS₄*. Advanced Energy Materials, 2015. **5**(2): p. 1400849.
13. Zhu, S. and D. Wang, *Photocatalysis: Basic Principles, Diverse Forms of Implementations and Emerging Scientific Opportunities*. Advanced Energy Materials, 2017. **7**(23): p. 1700841.
14. Hassaan, M.A., et al., *Principles of Photocatalysts and Their Different Applications: A Review*. Topics in Current Chemistry, 2023. **381**(6): p. 31.
15. Letsholathebe, D., et al., *Optical and structural stability of Co₃O₄ nanoparticles for photocatalytic applications*. Materials Today: Proceedings, 2021. **36**: p. 499-503.
16. Xie, M., et al., *Cobalt doped g-C₃N₄ activation of peroxymonosulfate for monochlorophenols degradation*. Chemical Engineering Journal, 2019. **360**: p. 1213-1222.
17. Ravi Dhas, C., et al., *Visible light driven photocatalytic degradation of Rhodamine B and Direct Red using cobalt oxide nanoparticles*. Ceramics International, 2015. **41**(8): p. 9301-9313.
18. Wang, S., et al., *Morphology-dependent photocatalysis of graphitic carbon nitride for sustainable remediation of aqueous pollutants: A mini review*. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2022. **10**(3): p. 107438.
19. Shi, H., et al., *Efficient degradation of tetracycline in real water systems by metal-free g-C₃N₄ microsphere through visible-light catalysis and PMS activation synergy*. Separation and Purification Technology, 2022. **280**: p. 119864.

20. Dong, G., et al., *A fantastic graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) material: Electronic structure, photocatalytic and photoelectronic properties*. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 2014. **20**: p. 33-50.
21. Bai, X., et al., *Enhanced oxidation ability of g-C₃N₄ photocatalyst via C₆₀ modification*. Applied Catalysis B: Environmental, 2014. **s 152–153**: p. 262–270.
22. Mafa, P.J., et al., *Multi-elemental doped g-C₃N₄ with enhanced visible light photocatalytic Activity: Insight into naproxen Degradation, Kinetics, effect of Electrolytes, and mechanism*. Separation and Purification Technology, 2022. **282**: p. 120089.
23. Liu, X., et al., *Morphology and defects design in g-C₃N₄ for efficient and simultaneous visible-light photocatalytic hydrogen production and selective oxidation of benzyl alcohol*. International Journal of Hydrogen Energy, 2022. **47**(43): p. 18738-18747.
24. Low, J., et al., *Heterojunction Photocatalysts*. Advanced Materials, 2017. **29**(20): p. 1601694.
25. Su, R., et al., *Progress on mechanism and efficacy of heterogeneous photocatalysis coupled oxidant activation as an advanced oxidation process for water decontamination*. Water Research, 2024. **251**: p. 121119.

CHAPITRE I : SYNTHESE
BIBLIOGRAPHIQUE

I.1 Introduction

Au cours des deux dernières décennies, les composés pharmaceutiques ont été identifiés comme des contaminants émergents touchant les écosystèmes aquatiques. La classification initiale des produits pharmaceutiques en tant que polluants majeurs et problématiques a été proposée par **Daughton et Ternes (1999)** [1]. Les informations limitées sur les sources, le transport et l'accumulation des produits pharmaceutiques dans les écosystèmes aquatiques ont généré des incertitudes quant au risque que peuvent représenter leurs interactions dans l'environnement.

Selon le niveau de production et d'utilisation, ainsi que leurs propriétés physico-chimiques, différents produits pharmaceutiques sont détectés dans les écosystèmes aquatiques à des concentrations comprises entre ng/L et µg/L dans le monde entier [2].

Étant donné l'efficacité limitée des stations d'épuration des eaux usées (STEP) pour éliminer de nombreux médicaments et la grande stabilité de leurs structures chimiques [3]. Le rejet de ces substances dans les effluents des STEP contribue à la contamination des eaux de surface, des eaux souterraines et de l'eau potable.

La surveillance des produits pharmaceutiques dans les stations d'épuration des eaux usées et dans les milieux aquatiques est essentielle, car les résultats obtenus peuvent servir de référence pour leur présence, leur concentration et leur persistance dans les milieux aquatiques. Au cours de la dernière décennie, la présence des produits pharmaceutiques dans les effluents des stations d'épuration et les masses d'eau ont été rapportées sur plusieurs études [4-6]. Les antibiotiques et les anti-inflammatoires non stéroïdiens (AINS) sont les groupes thérapeutiques les plus fréquemment détectés dans les effluents et les milieux aquatiques à l'échelle mondiale. Leur présence dans l'eau potable, y compris dans les eaux de surface et les eaux souterraines, constitue une préoccupation mondiale en raison de leurs effets aigus et chroniques potentiels, mais non encore apparents, sur les organismes vivants [7].

Les AINS appartiennent à une classe de produits pharmaceutiques largement utilisés pour soulager la douleur et l'inflammation [8]. Dotés de propriétés anti-inflammatoires, antipyrétiques et analgésiques, les AINS exercent leurs effets en inhibant la synthèse des médiateurs inflammatoires, notamment les prostaglandines (PG), les peptides de la cascade de coagulation, l'interleukine (IL)-2 et l'IL-6. L'action anti-inflammatoire des AINS résulte de l'inhibition de l'enzyme cyclooxygénase, responsable de la transformation de l'acide arachidonique en prostanoïdes. En empêchant cette transformation, les AINS limitent

efficacement la synthèse des prostanoïdes à partir de l'acide arachidonique, atténuant ainsi la douleur inflammatoire [9, 10].

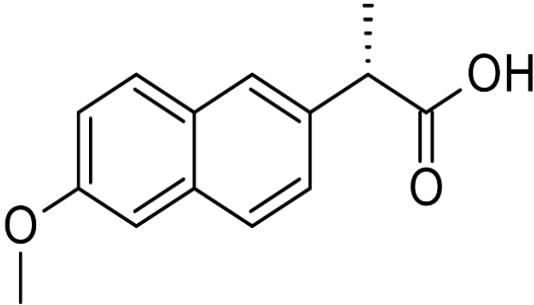
Les AINS sont partiellement métabolisés dans le corps humain et éliminés dans l'urine, atteignant ainsi les réseaux d'égouts pour être transportés dans les stations d'épuration des eaux usées [11].

Les données disponibles dans la littérature sur l'efficacité de l'élimination des AINS dans les stations d'épuration sont limitées. Les dernières indiquent que les stations d'épuration ne sont pas en mesure d'éliminer complètement les AINS au cours du processus de traitement des eaux usées [6]. Par exemple, en Algérie, une étude a rapporté une élimination de –174% pour le diclofénac dans la station d'épuration de "Beni Messous", tandis que la même étude a rapporté une élimination de 30% pour le même médicament dans une autre STEP. Les différences d'efficacité d'élimination peuvent être liées à plusieurs facteurs, notamment les processus de traitement spécifiques utilisés par les différentes STEP et/ou le temps de rétention des eaux usées dans les différentes STEP [12]. L'efficacité d'élimination du naproxène et de l'ibuprofène constatée dans les stations d'épuration de la province de Gauteng, en Afrique du Sud, ne dépassait pas 86 % [13].

I.2 Naproxène: Propriétés et Traitement

Dans le contexte de cette étude, l'acide 6-méthoxy- α -méthyl-2-naphtalène acétique (Naproxène) a été choisi parmi les AINS pour sa persistance et son utilisation extensive. Ces propriétés physico-chimiques sont représentées dans le **Tableau I.1**.

Tableau I. 1 Propriétés du naproxène.

Formule brute	C ₁₄ H ₁₄ O ₃	
Masse molaire (g/mol)	230.25	
pka	4.15	
Solubilité (g/l)	0.015	
Point de fusion	150-155 °C	

I.2.1 Toxicité du NPX et ses effets sur l'environnement

Il a été constaté que les anti-inflammatoires non stéroïdiens, y compris le NPX, génèrent des radicaux libres qui provoquent la production d'espèces réactives de l'oxygène (ERO) [14]. Cela induit un stress oxydatif et est associé à la mort cellulaire [15]. Il a été également rapporté que le NPX présente une toxicité cardiovasculaire [16], une hépatotoxicité [17], une néphrotoxicité [18], des troubles gastro-intestinaux, une cancérogénicité et une toxicité pour la reproduction [19]. On a regroupé quelques études toxicologiques et les valeurs de CE50 et CL50 sur des organismes dans le **Tableau I.2**.

Tableau I. 2 Études toxicologiques concernant l'exposition au NP dans des modèles biologiques.

Espèce	Concentration du NPX	CE50 mg/L	CL50 mg/L	Effet	Référence
<i>Thamnocephalus platyurus</i>	1–100 mg/L	0.56	62.48	Mortalité et inhibition de la croissance	[20]
<i>Danio rerio</i>	0.1-100ug/L	50.3	115.2	inhibition de la croissance	[21]
<i>Daphnia magna</i>	0.02-0.2mg/L	N.A	0.174	Dommages génétiques	[18]
<i>Cymbella</i> sp	1–100 mg/L	102.76	---	inhibition de la croissance	[22]
<i>Ceriodaphnia dubia</i>	1–100 mg/L	66.37	---	Paralysie	[20]
<i>Mytilus edulis trossulus</i>	473 ± 76 ng/g	---	---	déséquilibre hormonal	[23]
<i>Brachionus calyciflorus</i>	1–100 mg/L	---	84.09	Mortalité	[24]

- ❖ CE50 représente la concentration d'un produit toxique nécessaire pour induire un effet spécifique chez 50 % d'une population. La CL50 est un cas particulier de la CE50, où l'effet observé est la mort.

I.2.2 Traitements des eaux contaminées par le Naproxène

Lorsqu'un produit pharmaceutique est libéré dans l'environnement, il peut rester intact ou se décomposer en produisant divers sous-produits. La difficulté réside dans le fait que chacun de ces sous-produits possède des propriétés chimiques distinctes et que, dans certains cas, les sous-produits peuvent être plus persistants et/ou plus toxiques que le polluant primaire. Divers procédés ont été mis au point pour éliminer le NPX et ses métabolites de l'environnement.

Procédés d'élimination classiques

Ces procédés englobent les techniques d'adsorption, l'extraction, les procédés de séparation liquide-solide (décantation, floculation, coagulation et précipitation), et les technologies membranaires.

➤ Adsorption

Divers matériaux adsorbants ont été étudiés pour l'élimination du NPX des eaux usées, notamment le charbon actif, la zéolite et les minéraux argileux. Parmi ceux-ci, le charbon actif s'est avéré être un matériau adsorbant efficace grâce à sa surface étendue et de sa porosité élevées. Par exemples, **Mehmet et al. (2023)** ont utilisé du charbon actif en tant qu'adsorbant. La capacité d'adsorption optimale a été observée à pH = 4. Les données concernant l'équilibre d'adsorption ont montré une cohérence avec les isothermes de Langmuir et de Freundlich et la capacité d'adsorption a été déterminée à 7790 mg/g, selon l'isotherme de Langmuir [25].

Xuemei et al. (2023) ont utilisé un nouveau matériau composé de quelques couches de MXene immobilisées avec des nanoparticules d'amidon dialdéhyde. L'étude de l'efficacité de l'adsorption du NPX et de son mécanisme a révélé une capacité d'adsorption monocouche maximale selon le modèle de Langmuir de 166,71 mg/L [26].

Le travail de **Xianlu et al. (2021)** a permis d'obtenir une chimisorption endothermique du naproxène à la β -cyclodextrine/oxyde de graphène réduit (β -CD/rGO). La capacité maximale d'adsorption du naproxène à l'équilibre sur le β -CD/rGO à 313 K était de 361,85 mg/g [27].

➤ Biodégradation

Divers micro-organismes ont été étudiés pour la biodégradation du NPX, notamment les bactéries, les champignons et les algues. Les bactéries se sont avérées être les microorganismes les plus efficaces pour la biodégradation du NPX. La principale difficulté réside dans le fait que le NPX soit toxique pour la plupart des micro-organismes. En outre, ses caractéristiques polaires et hydrophiles l'empêchent d'être facilement adsorbé sur les boues activées [28].

Dans une étude de **Dorota et al. (2019)**, la biodégradation du NPX a été étudiée à l'aide de *Bacillus thuringiensis*, une espèce de bactérie qui vit dans le sol. Le taux d'élimination maximal a été observé à un pH de 6,5 et à 30°C, il est à noter que 0,5 g/L de glucose utilisé comme substrat de croissance a donné un taux d'élimination spécifique maximal du NPX de 1,26 mg/L par jour. Des concentrations de NPX supérieures à 1 g/L se sont révélées génotoxiques pour ces bactéries [29].

Les enzymes ont également été étudiées pour la biodégradation du NPX, mais leur utilisation est limitée par leur coût de production élevé et leur faible stabilité [30]. Dans une étude réalisée **Jakub et al. (2019)**, il a été démontré que dans des conditions de traitement optimales (température de 25°C, pH 5), avec une concentration de NPX de 1 mg/L, plus de 90% de la concentration initiale de NPX a été éliminée par l'enzyme laccase encapsulée, en travaillant en mode discontinu [31].

➤ Ozonation

L'ozonation est une technique largement utilisée pour la dégradation des polluants organiques et le traitement des eaux. Elle repose sur l'usage d'ozone, un oxydant puissant, qui réagit rapidement avec les composés organiques pour les transformer en produits moins toxiques et biodégradables [32]. Plusieurs études ont examiné l'utilisation de l'ozonation pour l'élimination du NPX des eaux usées, et les résultats ont été satisfaisants.

Dans le travail de **Surabhi et al. (2019)** l'importance du processus d'ozonation a été soulignée, en fournissant des détails spécifiques sur les débits du flux d'ozone et les temps de réaction correspondants. La constante de réaction du pseudo-premier ordre pour O₃ seul était de l'ordre de 2,89. 10⁻³ min⁻¹, avec une efficacité d'élimination de 98-99% obtenue à des débits d'ozone de 0,39 à 0,48 mg/s [33].

Certains paramètres tels que la dose d'ozone, le temps du traitement, le pH, la température et la présence d'autres composés peuvent influencer l'efficacité de ce processus [32, 34]. Malheureusement, cette méthode peut aussi générer des sous-produits potentiellement toxiques tels que des aldéhydes et des cétones. Il est donc essentiel d'optimiser les conditions de traitement, ou également la combiner avec d'autres approches de traitement [35].

Les procédés mentionnés précédemment sont soit inefficaces, dispendieux, ou nécessitent un traitement supplémentaire comme les procédés non destructifs—adsorption, coagulation/floculation, et séparation par membrane. Ces dernières années, de nouveaux procédés innovants et plus efficaces sont employés pour la dégradation des polluants organiques persistants et difficilement oxydables ; ce sont les procédés d'oxydation avancée (POAs).

Procédés d'oxydation avancée

Les procédés d'oxydation avancée (POA) sont des technologies basées sur la génération in situ d'oxydants puissants, qui sont des espèces radicalaires très réactives, généralement les radicaux hydroxyles, les radicaux superoxydes et les radicaux sulfates (**Tableau I.3**). Ces derniers sont capables de dégrader les contaminants organiques persistants et récalcitrants en petites

molécules non nocives, telles que le dioxyde de carbone (CO_2), les sels minéralisés et l'eau (H_2O) [36]. Le radical $\cdot\text{OH}$ est extrêmement peu sélectif dans son comportement et réagit rapidement avec de nombreuses espèces à des constantes de vitesse allant de 10^8 à $10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Les radicaux hydroxyles attaquent les polluants organiques par quatre voies fondamentales : l'addition de radicaux, l'abstraction d'hydrogène, le transfert d'électrons et la combinaison de radicaux [37].

Les POA peuvent être combinés à l'ozone (O_3), à un catalyseur ou à l'irradiation ultraviolette (UV) ou visible pour offrir un traitement puissant des eaux usées. Certaines de ces technologies ont déjà été établies et lancées à grande échelle pour le traitement de l'eau potable et les installations de réutilisation de l'eau. En outre, d'autres AOP tels que l'électro-photo-catalyse, l'utilisation de faisceaux d'électrons, de plasma et d'ultrasons, sont continuellement étudiés à l'échelle laboratoire.

Tableau I. 3 Potentiel redox des ERO et voie de réaction.

ERO	potentiel Redox	Voies de réaction
Radical sulfate	$E^0 = 2.5\text{--}3.1 \text{ V}$	activation des persulfates
Radical hydroxyl	$E^0 = 1.7\text{--}2.8 \text{ V}$	Activation des persulfates, le processus de Fenton ou généré par un photocatalyseur
Oxygène singulet	$E^0 = 1.52 \text{ V}$	Excitation de l'oxygène dissout ou réduction des radicaux superoxydes
radical superoxyde	$E^0 = 2.4 \text{ V}$	Attraction d'un électron

Les procédés d'oxydation avancés (POA) peuvent être classés en fonction de la méthode de génération des radicaux, telles que les méthodes sonochimiques [38], électrochimiques [39], chimiques et photochimiques, ainsi que du catalyseur et de la phase du mélange réactionnel, à savoir hétérogène [40] et homogène [41]. Parmi ces procédés, nous nous concentrons principalement sur la photocatalyse hétérogène, en raison de son efficacité et de sa rentabilité dans la décontamination de l'eau sous irradiation. Pour illustrer l'efficacité de cette méthode, nous avons résumé les principaux résultats relatifs à la dégradation du NPX par photocatalyse dans le **Tableau I.4**.

Tableau I. 4 Dégradation du NPX dans différents systèmes photocatalytiques.

Système catalytique	Matrice	Concentration [NPX]	Constantes cinétiques	Conditions opératoires	Ref.
ZnFe ₂ O ₄ / TiO ₂ / Cu/ Lumière solaire	Eau déionisée	10 mg/L	80.73% 0.0166 min ⁻¹	t : 120 min Intensité : 6 mW. Cm ²	[42]
UV/ TiO ₂	Eau ultra-pure	2,6. 10 ⁻⁴ mg/L	98% 25.10 ³ min ⁻¹	t : 180 min Irradiation UV : 26,0 μW. Cm ² [TiO ₂] : 0,4 g/L	[43]
Bi ₂ MoO ₆ /g-C ₃ N ₄ /Vis	Solution aqueuse	10 mg/L	83% 0.033 min ⁻¹	pH : 7,0 t : 60 min Lampe Xe : 300 W [Catalyseur] : 0.4 g/L	[44]
AgBr/ NiMoO ₄ / Vis	Solution aqueuse	10 mg/L	84% 0.2935 min ⁻¹	pH : 7,0 t : 20 min Lampe Xe : 100 mW. Cm ⁻²	[45]
TiO ₂ /Suntest	Eau ultra-pure	0.8 mmol/ L	90% 0.341 min ⁻¹	pH : 6.0 t : 180 min Lampe Xe : 1 KW [TiO ₂] : 0.1 g/L	[46]
UV/H ₂ O ₂	Effluent d'une STEP	0.25 μg/L	90% 9.83 10 ⁻³ min ⁻¹	pH : 6,0 t : 5 min Lampe UV : 400 W [H ₂ O ₂] : 1 g/L	[47]
ZnO/ UV	Eau déionisée	21.59 mg/L	71.19% 0.0143	t : 71,68 min Irradiation UV : 3600 μW.Cm ⁻² [ZnO] : 371,15 mg/L	[48]

TiO ₂ -La ₂ O ₃ / UV	Eau déionisée	30.0 mg/L	99.55% 1.5×10 ⁻⁶ min ⁻¹	pH: 7.0±0.15 t > 240 min lampe UV: 1 mW. Cm ⁻² [TiO ₂ -La ₂ O ₃]: 200 mg	[49]
Ag/g-C ₃ N ₄ /Vis	Eau déionisée	0.2 g/L	100% 0.192 min ⁻¹	t : 30 min Intensité : 150 Mw.Cm ⁻² [Ag/g-C ₃ N ₄]: 0.2 g/L	[50]
g-C ₃ N ₄ /UV	Eau ultra-pure	2.3 mg/L	98% 0.116 min ⁻¹	pH : 5.7 t : 60 min Lampe Hg : 125W [g-C ₃ N ₄]: 0.1 g/L	Ce travail
Ag ₃ PO ₄ / g-C ₃ N ₄ /UV	Eau ultra-pure	2.3 mg/L	98,6 % 0.761 min ⁻¹	pH : 5.4 t : 6 min Lampe Hg : 125W [Ag ₃ PO ₄ /g-C ₃ N ₄]: 0.1 g/L	Ce travail

I.3 La photocatalyse

La photocatalyse a une longue histoire de recherche et de développement, et ses applications apparaissent dans notre vie quotidienne. Par exemple, les photocatalyseurs ont été utilisés dans la pratique pour revêtir les fenêtres et les parois en verre, leur conférant des effets autonettoyants sous l'effet de la lumière du soleil et de la pluie [51]. Les photocatalyseurs sont également ajoutés commercialement aux peintures pour éliminer les polluants de l'air intérieur et extérieur [52]. En outre, les chercheurs se sont penchés sur de nombreuses réactions chimiques importantes en exploitant la photocatalyse. Par exemple, la production de H₂ est d'une grande importance, car elle sert de source d'énergie possible. En outre, d'autres réactions photocatalytiques, notamment la réduction du CO₂, la dégradation des polluants, la fixation de N₂, la production de H₂O₂, la synthèse organique. Toutefois, la principale application visée reste la dégradation des polluants. Les réactions photocatalytiques peuvent être classées en deux

catégories sur la base des phases des réactifs et des catalyseurs à savoir la photocatalyse homogène et hétérogène [53].

I.3.1 La photocatalyse homogène

La photocatalyse homogène est un procédé dans lequel le photocatalyseur et les réactifs coexistent dans la même phase. Le processus de photocatalyse homogène se déroule sous l'effet de l'exposition à la lumière qui fait passer un photocatalyseur moléculaire à l'état excité (réducteur et oxydant puissants). Dans la photocatalyse homogène, les radicaux libres sont produits par l'illumination de la lumière sur les molécules homogènes d'agents oxydants [54]. Les procédés les plus connus sont les procédés photo-Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$), les complexes de métaux de transition utilisant divers ions métalliques. Les ions de métaux de transition sont capables de coordonner la plupart des substances, produisant des complexes de stabilité, de solubilité diverses. Les complexes chimiquement inertes d'ions métalliques dans leur état d'oxydation supérieur, comme le Fe(III) et le Cu(II), subissent facilement une photoréduction en Fe(II) et Cu(I), respectivement, qui s'accompagne de l'oxydation du ligand organique ou du polluant cible [55]. Fe(III)-citrate [56], Fe(III)-malonate [57], Cu(II)-acide oxalique [58] sont parmi les complexes utilisés en phase homogène qui ont été étudiés dans notre laboratoire et qui ont montré une dégradation efficace des polluants organiques.

I.3.2 La photocatalyse hétérogène

La photocatalyse hétérogène est généralement décrite comme l'accélération d'une réaction chimique due à l'absorption de la lumière par un photocatalyseur. Un photocatalyseur est un matériau capable de déclencher une réaction chimique lorsqu'il absorbe la lumière [59].

Le processus photocatalytique tel qu'il est schématisé dans la **Figure I.1** repose sur le fait que lorsqu'un photocatalyseur absorbe des photons dont l'énergie est équivalente ou supérieure à celle de la bande interdite, les électrons passent de la bande de valence à la bande de conduction, générant de ce fait des paires électron-trou (1). Ces porteurs de charges photo-générés peuvent subir des interactions telles que le piégeage et la recombinaison (2) ou déclencher différentes réactions d'oxydoréduction à la surface du catalyseur.

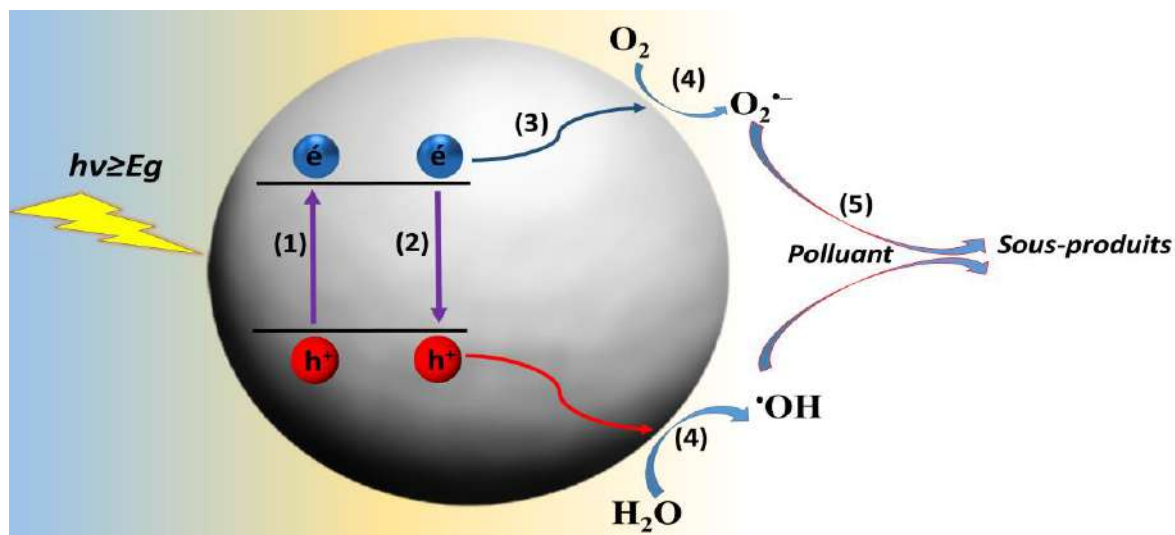


Figure I. 1 Schéma du principe de la photocatalyse hétérogène.

Les porteurs de charge photoinduits se déplacent rapidement du semi-conducteur vers la surface (3), ainsi, les trous positifs réagissent avec H_2O lié à la surface pour produire des radicaux hydroxyles ou réagissent directement avec le polluant et ce dernier est oxydé, tandis que les électrons réagissent avec O_2 pour produire l'anion radical $\text{O}_2^{\bullet-}$ (4). Ces radicaux réagissent ensuite avec les molécules organiques pour les dégrader (5) [60, 61].

Il existe de nombreux types de photocatalyseurs utilisés en phase hétérogène, tels que les oxydes métalliques, les sulfures métalliques, les composés organométalliques, les polymères et les composites.

- **Les oxydes métalliques**

Les oxydes métalliques présentent des caractéristiques uniques qui en font la classe de matériaux la plus polyvalente, avec des propriétés couvrant tout le domaine de la science des matériaux [62]. Les oxydes des métaux tels que l'oxyde de vanadium, de chrome, de titane, de cobalt, de zinc, de fer et de tungstène partagent des processus photocatalytiques similaires. Ces processus impliquent l'activation de l'oxyde métallique par la lumière UV ou visible, ce qui entraîne le passage des électrons de la bande de valence à la bande de conduction, générant ainsi des paires électron/trou (e^-/h^+). Ces dernières peuvent ensuite participer à la réduction ou à l'oxydation des composés adsorbés sur la surface du photocatalyseur [63].

- **Les Sulfures métalliques**

Les photocatalyseurs à base de sulfure de métaux de transition appartiennent à une catégorie importante de photocatalyseurs inorganiques. Comparés aux photocatalyseurs à oxyde

métallique, les photocatalyseurs à sulfure métallique ont généralement des bandes interdites plus petites car leurs bandes de valences sont principalement constituées d'états 3p du soufre, qui sont plus élevés que les états 2p de l'oxygène, et les positions des BV sont beaucoup plus élevées que celles des photocatalyseurs à oxyde métallique. En raison de leur forte capacité de réduction, les photocatalyseurs à base de sulfure métallique sont généralement utilisés pour les demi-réactions de réduction telles que la réduction du CO₂ [64], la production de H₂O₂ [65] et la fixation du N₂ [66], Ils requièrent une capacité de réduction relativement élevée pour se dérouler. Cependant, les sulfures métalliques ont une stabilité insatisfaisante et sont susceptibles à la photocorrosion.

- **Les composés organométalliques (MOF)**

Les MOF sont une classe de cristallites dont les dimensions et les structures poreuses sont réglables. Les MOF sont construits à partir de liens organiques et d'ions ou de grappes métalliques, Les ions métalliques ou les grappes (clusters) agissent comme des nœuds, qui sont interconnectés par des ligands organiques en tant qu'éléments de liaison [53]. La coordination nœud-lien donne lieu à la formation de structures microporeuses en réseau tridimensionnel (3D), comme le montre la **Figure I.2**. Les MOF sont généralement synthétisés dans des conditions douces, ce qui permet d'intégrer des groupes fonctionnels sensibles dans leur structure. Les analyses théoriques et les évaluations optiques montrent que les MOF possèdent des bandes interdites allant de 1,0 à 5,5 eV, ce qui suggère qu'ils pourraient être utilisés dans des applications photocatalytiques [67].

Bordiga et al. (2004) ont constaté que les clusters de Zn₄O₁₃ dans le MOF se comportaient de la même manière que les points quantiques (QD) de ZnO et présentaient de fortes capacités d'absorption de la lumière [68]. En outre, les ligands organiques présentant des bandes gap appropriées, grâce aux transitions π - π^* , ont également démontré des capacités d'absorption de la lumière.

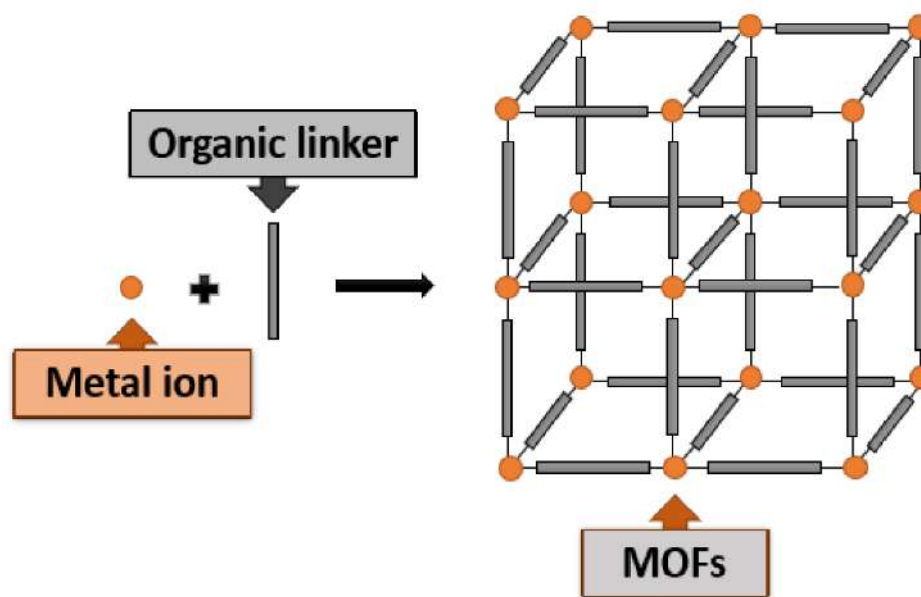


Figure I. 2 Schéma de la procédure de synthèse des MOFs [69].

- **Photocatalyseurs à base de polymères**

Par rapport aux photocatalyseurs semi-conducteurs inorganiques, les photocatalyseurs polymères organiques offrent la possibilité de régler leurs propriétés optoélectroniques et catalytiques au niveau moléculaire. De plus, en raison de leur large structure moléculaire, les photocatalyseurs polymères sont relativement plus stables que les systèmes moléculaires homogènes [70]. Les photocatalyseurs polymères peuvent inclure le nitrure de carbone graphite (g-C₃N₄) et les photocatalyseurs polymères conjugués.

La photocatalyse en utilisant des polymères π -conjugués est initiée par l'absorption de la lumière et la transition π - π^* pour générer des excitons (e^-h^+) [71]. Les bandes gap des polymères conjugués peuvent être ajustées en variant la longueur des polymères [72]. Après la photogénération de paires électron-trou, ils sont séparés et transférés vers des sites catalytiques actifs. En raison des systèmes de conjugaison étendus, les porteurs de charge ont souvent des mobilités élevées et leurs durées de vie sont considérablement prolongées, ce qui contribue à améliorer les performances photocatalytiques.

- **Photocatalyseurs à hétérojonction**

Les photocatalyseurs à semi-conducteur unique sont souvent confrontés à la difficulté de trouver un compromis entre une forte absorption de la lumière visible et un fort pouvoir d'oxydoréduction. En outre, ils souffrent d'une recombinaison facile des électrons et des trous, et d'une faible efficacité de séparation des charges. Une stratégie efficace pour résoudre ces problèmes est la construction d'une hétérojonction par le couplage de deux semi-conducteurs

différents. Une hétérojonction est une interface entre deux semi-conducteurs, que les porteurs de charge photogénérés peuvent traverser. Il a été démontré que les hétérojonctions facilitent le transfert et la séparation spatiale des porteurs de charge photogénérés en les accumulant dans différentes bandes. Les hétérojonctions conventionnelles comprennent les hétérojonctions de type I, de type II et de type III, basées sur différents alignements de bandes. Comme le montre la **Figure I.3**, les hétérojonctions de type I, de type II et de type III possèdent respectivement des espaces chevauchants, décalés et interrompus entre les deux photocatalyseurs constitutifs [73].

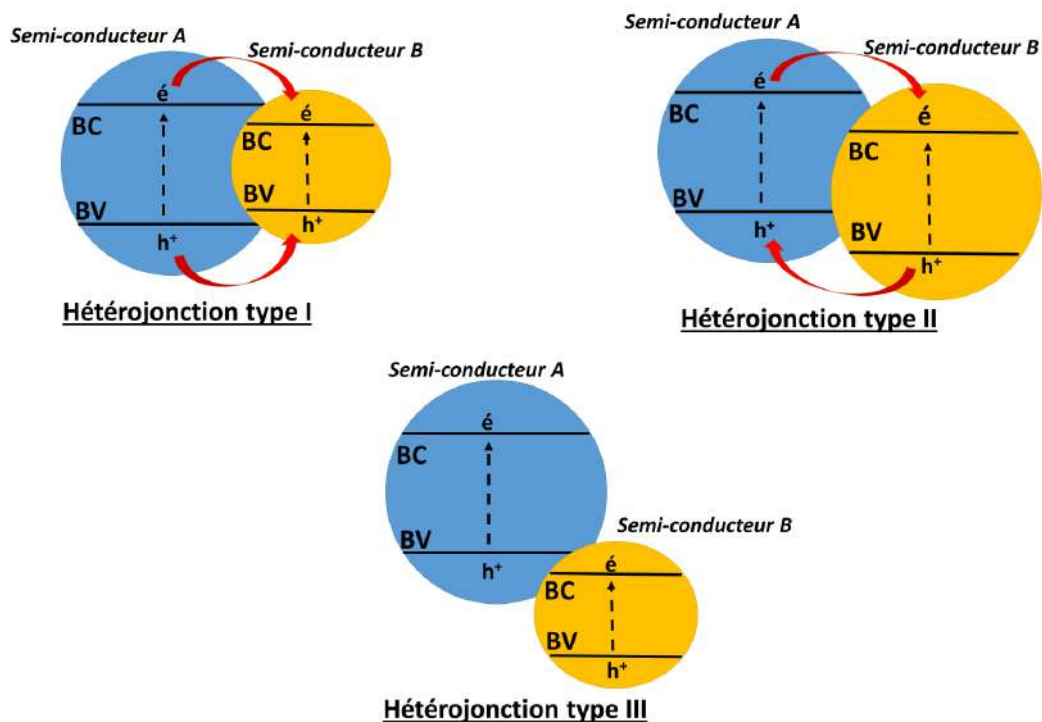


Figure I. 3 Illustration des hétérojonctions de type I, de type II et de type III ; et des mécanismes de transfert de porteurs de charge correspondants.

Dans l'hétérojonction de type I, les électrons et les trous photogénérés dans le BC et le BV du semi-conducteur A devraient migrer vers la BC et le BV du semi-conducteur B, respectivement. Cette hétérojonction n'est pas bénéfique pour la photocatalyse pour les raisons suivantes :

- Les électrons et les trous photogénérés ne peuvent pas être séparés efficacement puisqu'ils sont tous deux accumulés dans le semi-conducteur B. Ils sont donc sujets à une recombinaison rapide.

- Les positions BC et BV du semi-conducteur B étant respectivement inférieures et supérieures aux positions BC et BV du semi-conducteur A, l'hétérojonction de type I conduit à des pouvoirs redox inférieurs.

Dans les hétérojonctions de type II, en raison de l'alignement décalé des bandes, les électrons photogénérés dans le BC du semi-conducteur A et les trous dans le BV du semi-conducteur B devraient être transférés vers le BC du semi-conducteur B et le BV du semi-conducteur A, respectivement, ce qui entraîne une séparation spatiale des électrons et des trous.

Dans les hétérojonctions de type III, l'écart entre les positions des bandes est si importante que les bandes interdites des semi-conducteurs A et B ne se chevauchent pas. Par conséquent, il est difficile pour les électrons et les trous photogénérés de se transférer entre les deux semi-conducteurs, et ce type d'hétérojonctions n'est pas adapté à la séparation des porteurs de charge [74, 75].

En conclusion, parmi les trois hétérojonctions conventionnelles, le mécanisme d'hétérojonction de type II a été largement utilisé pour l'amélioration de la séparation des porteurs de charge. Toutefois, les problèmes liés au mécanisme de type II ont été mis en évidence et seront démontrés en détail par la suite (**I.7.4.4 Construction d'hétérojonctions**).

Etant donné que notre étude a porté sur un oxyde métallique Co_3O_4 et un polymère de $\text{g-C}_3\text{N}_4$ et leur effet synergique en les associant. Une étude bibliographique mettant l'accent sur ces catalyseurs s'est avérée nécessaire.

I.4 Présentation de l'oxyde de Cobalt Co_3O_4

L'oxyde de cobalt (Co_3O_4), ainsi que d'autres oxydes de métaux de transition, apparaissent comme des candidats en raison de leur faible coût et leur stabilité. Toutefois, avant d'explorer le potentiel photocatalytique du Co_3O_4 , il est important de tenir compte des aspects environnementaux du cobalt, dont l'extraction et l'utilisation posent d'importants problèmes pour l'environnement et la santé.

I.4.1 Le Cobalt dans l'environnement

Le cobalt (symbole chimique : Co), de numéro atomique 27 et de poids atomique 58,9 g/mol, est un métal de transition de la première rangée du tableau périodique, précédé de gauche à droite par le fer et suivi par le nickel [76]. Il partage de nombreuses propriétés chimiques et physiques avec ces deux éléments. Le cobalt élémentaire a été isolé pour la première fois par le chimiste suédois Georg Brandt en 1735 [77]. Le cobalt naturel est constitué d'un seul isotope

stable : ^{59}Co , de sorte que la masse atomique du cobalt est connue avec une grande précision (58,933200).

Les deux principaux états d'oxydation du cobalt sont (2+ et 3+). L'état d'oxydation Co^{2+} prédomine dans les composés simples [77]. En termes d'abondance des éléments dans la croûte terrestre, le cobalt est assez peu abondant par rapport aux autres métaux lourds, et occupe la 33^{ème} place [78, 79]. Le cobalt élémentaire est relativement peu réactif dans l'air à température ambiante, bien que le métal finement divisé soit pyrophorique. Le cobalt est oxydé à l'état solide par chauffage en présence d'oxygène pour donner Co_3O_4 , qui donne ensuite CoO à des températures supérieures à 900°C [80].

Le cobalt est un élément naturel largement répandu dans les roches, les sols, les sédiments, l'eau, les plantes et les animaux. Il est connu pour être un élément sidérophile, chalcophile et lithophile. Dans la nature, le Cobalt n'existe pas en tant que métal pur, mais on le trouve dans environ 200 minerais. Souvent associé aux minerais de Ni, Ag, Pb, Cu, Fe et Mn [81].

Le cobalt se trouve en une teneur relativement élevée dans la plupart des roches ultrabasiques et des minéraux ultramafiques [79, 82]. Il entre dans la formation de plusieurs minéraux tels que la safflorite $(\text{CoFe})\text{As}_2$, linnaeite (Co_3S_4) , le cobaltpentlandite $(\text{Co-Fe})_9\text{S}_8$, siegenite $(\text{Ni,Co})_3\text{S}_4$, smaltite (CoAs_2) , et érythrite $\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, ou sous forme d'hydroxyde dans le cas de l'hétérogénite $\text{CoO}(\text{OH})$ [77]. Il pourrait également former un carbonate stable à structure (CoCO_3) connu sous le nom cobaltocalcite [82]. La calcite riche en cobalt $[(\text{Ca,Co})\text{CO}_3]$ est aussi un minéral reconnu [83].

Bien qu'il soit considéré comme un métal critique, son intérêt ne cesse de croître. [84]. Les rayons ioniques du Co^{2+} et du Co^{3+} sont très proches de ceux du Mg^{2+} , du Mn^{4+} , du Fe^{2+} , du Fe^{3+} et du Ni^{2+} . Par conséquent, le cobalt peut remplacer n'importe lequel de ces éléments dans de nombreux minéraux. [82].

I.4.2 Toxicité du cobalt

Le cobalt joue un rôle dans le fonctionnement des enzymes et de la vitamine B12 qui soutiennent les processus dans les cellules vivantes. Il contribue à la production et à la régulation des cellules sanguines, des plaquettes et de l'ADN. En outre, le cobalt participe à la production d'énergie et à la synthèse des acides gras [85]. Cependant, des niveaux élevés de cobalt à l'extérieur des cellules peuvent entraîner l'accumulation d'espèces d'oxygène (ERO) à l'intérieur des cellules [86], ce qui conduit à des maladies telles que le cancer du poumon, la pneumonie et l'asthme. Un autre problème est que le cobalt peut remplacer des ions comme le magnésium et le calcium, qui sont essentiels aux cellules vivantes.

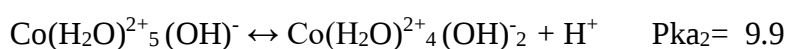
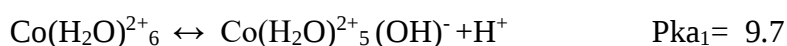
Chez l'homme, le cobalt peut provoquer un large éventail d'effets indésirables, allant de la dermatite de contact à la neurotoxicité[87]. Il est inquiétant également de constater qu'en agriculture, une forte exposition au cobalt a des conséquences importantes pour les plantes cultivées. Elle affecte la biomasse et réduit simultanément le rendement.

I.4.3 Le cobalt dans les eaux naturelles

Les concentrations totales de cobalt dissous dans les environnements terrestres varient de quelques picomolaires à micromolaires, en fonction de la teneur en Co du sol ou des sédiments, de la source de Co (géogénique ou anthropogénique) et des caractéristiques physico-chimiques affectant le partage du Co entre les phases dissoutes et solides [88].

Dans les systèmes aquatiques, le cobalt est un élément rare, qui n'est souvent disponible qu'à des faibles concentrations, il peut soit former des complexes avec des ligands organiques ou inorganiques, soit être solvaté ou se lier à des particules colloïdales en suspension par des liaisons covalentes ou coulombiennes [89-93].

Dans les environnements aqueux, la chimie du cobalt est principalement prédominée par l'état d'oxydation du Co(II). Ceci est principalement dû au fait que le Co(III) a une solubilité limitée $K_s \text{Co(OH)}_3 = 10^{-44.5}$ [94]. De plus en raison du potentiel redox élevé du couple $E^\circ (\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}) = 1,81 + 0,06 \log [\text{Co}^{3+}] / [\text{Co}^{2+}]$. Toutefois, si le Co(III) est présent dans l'eau, il est généralement complexé avec une molécule organique fortement chélateur [76]. En solution aqueuse, le Co(II) se présente généralement sous la forme d'un aqua complexe, où le cation est coordonné octaédriquement avec six molécules d'eau, comme pour tous les cations de métaux de transitions divalents de la première rangée. Bien que ce cation $\text{Co(H}_2\text{O)}^{2+}_6$ puisse subir une hydrolyse.



Aux valeurs de pH typiques de l'environnement terrestre (pH 4-8), les concentrations des espèces hydrolysées devraient être environ deux à six fois inférieures à celles des espèces de $\text{Co(H}_2\text{O)}^{2+}_6$. En outre, la complexation du Co par le carbonate devient significative dans certaines conditions. De nombreux systèmes aqueux terrestres sont en équilibre avec les concentrations atmosphériques de $\text{CO}_2(\text{g})$ ou sont exposés à des pressions partielles de $\text{CO}_2(\text{g})$ plus élevées en raison de l'activité microbienne. [76].

Dans la littérature sur l'eau douce et même sur l'eau de mer, le Co est généralement considéré comme fortement associé au carbone organique dissous/colloïdal [90, 91, 95-97]. Alors que la forme $\text{Co(H}_2\text{O)}^{2+}_6$ prédomine dans les solutions de sols sableux à faible teneur en carbone organique dissous [98].

Qian et al. (1998) ont mené une étude afin d'étudier la spéciation du cobalt dissout en utilisant la voltampérométrie cathodique à impulsion différentielle à l'échange compétitif de ligands (CLE-DPCSV). Ils ont constaté que dans 22 échantillons sur 26, la complexation du Co était supérieure à 80 % et qu'elle était supérieure à 56 % dans tous les échantillons. De plus, les constantes de stabilité thermodynamique Cobalt-ligand ont été estimées à ($10^{9,5}$ et $10^{11,6}$ M) [99].

Certaines études portant sur la complexation du Co par les acides fulviques et humiques ont rapporté des constantes de stabilité thermodynamique entre $10^{2,7}$ et $10^{8,3}$ M [100-104].

Dans ce contexte, il convient de noter qu'en absence de ligands organiques ayant une forte capacité de se lier au Co(III), le comportement du Co dans les environnements aqueux est principalement déterminé par l'état d'oxydation du Co(II). Le Co(III) ne peut exister donc dans l'environnement qu'en présence d'agents chélateurs. En prenant comme exemple le cas de l'EDTA où il existe comme un Co-contaminant avec le ^{60}Co radioactif [105]. Toutefois, ce scénario se distingue par l'élimination simultanée d'agents chélateurs puissants tels que l'EDTA avec les déchets radioactifs. Par conséquent, il est largement reconnu que les complexes d'EDTA jouent un rôle primordial dans la spéciation aqueuse du ^{60}Co sur ces sites.

Les constantes de stabilité des complexes Co(II)EDTA et Co(III)EDTA sont $10^{18,3}$ et $10^{43,9}$, respectivement [106]. L'EDTA sert donc à stabiliser le Co(III) dans une solution, réduisant ainsi le potentiel d'oxydoréduction du couple $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$. Cette baisse de potentiel rend l'oxydation du Co(II) en Co(III) thermodynamiquement favorable par une gamme plus large d'oxydants. Cependant, il est crucial de prendre en compte les aspects cinétiques, sachant que la cinétique de la complexation et de la dissociation du Co avec les ligands naturels dans l'environnement peut avoir un impact significatif sur la spéciation du Co [107].

I.4.4 Propriétés et géométrie de Co_3O_4

Le système d'oxydes de cobalt comprend CoO, Co_3O_4 , et Co_2O_3 [108]. L'espèce Co_3O_4 (tricobalt tetraoxide), qui cristallise dans une structure de type spinelle cubique constitue le composé le plus étudié grâce à sa facilité de production et à son champ d'applications étendu [109]. Co_3O_4 est la phase la plus stable de l'oxyde de cobalt d'un point de vue thermodynamique [110]. Cette phase se décompose en CoO lorsque la température dépasse 850 °C [111]. Co_3O_4 est un semi-conducteur magnétique de type p, qui possède une structure spinelle cubique avec un paramètre de maille de 0,8084 nm. Il appartient au groupe d'espace $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ (type Al_2MgO_4) et sa maille contient 56 atomes, elle présente 32 O^{2-} , 8 Co^{+2} (site 8a) et 16 Co^{+3} (16d) (**Figure I.2**) [112].

La structure cristalline spinelle englobe la famille de composés qui répondent à la formule générale AB_2O_4 , qui a été mise en évidence pour la première fois par Bragg pour le système $MgAl_2O_4$. "A" correspond à un cation divalent et "B" un cation trivalent. La maille primitive est de forme cubique et comprend 8 unités formulaires [113]. Malgré la stoechiométrie simple de Co_3O_4 (3:4), cette structure spinelle est nettement plus complexe que le CoO . Dans le cas de Co_3O_4 , il y a deux types d'ions cobalt : les ions Co^{2+} qui sont disposés dans une configuration tétraédrique et les ions Co^{3+} en configuration octaédrique. Ces cations se trouvent dans un ratio de 1:2 ($Co^{2+} : Co^{3+}$). En conséquence, les distances interatomiques entre le cobalt et l'oxygène sont de 1.929 Å pour les sites tétraédriques et de 1.916 Å pour les sites octaédriques [114].

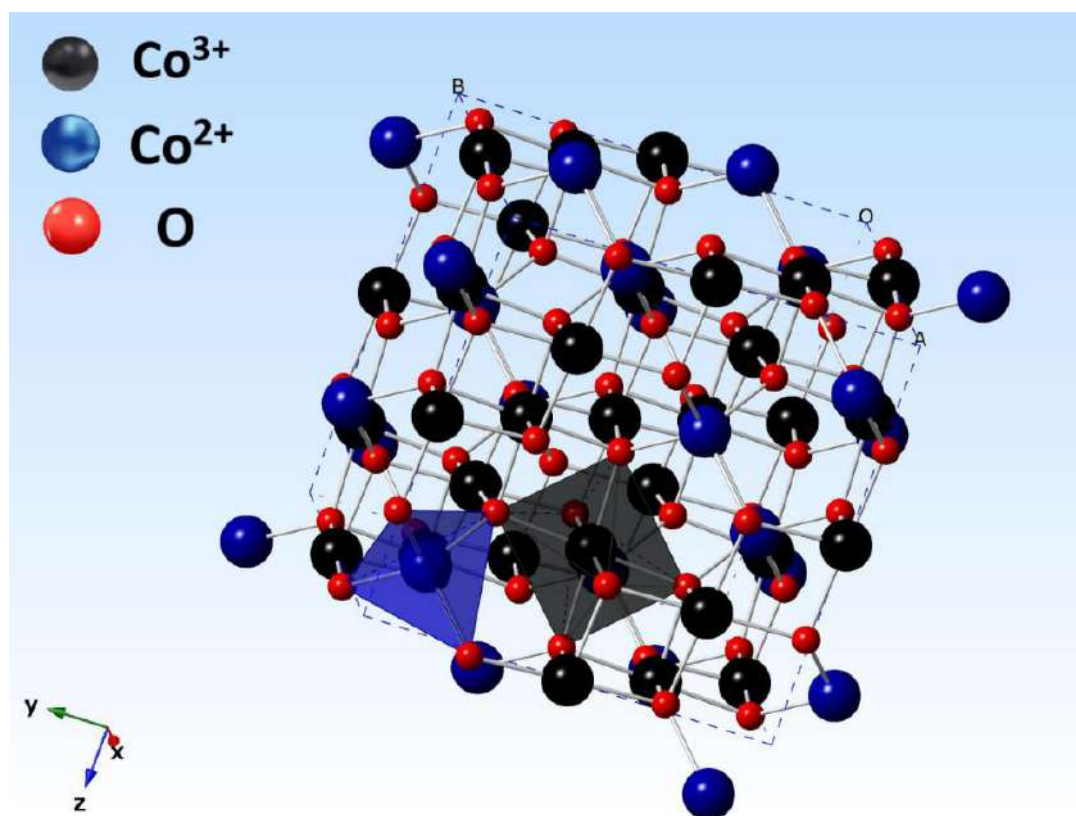


Figure I. 4 Maille cristalline du Co_3O_4 sous sa forme spinelle.

I.4.5 Synthèse de Co_3O_4

La morphologie du Co_3O_4 est principalement déterminée par les précurseurs et les approches de synthèse utilisées [115]. Des précurseurs différents soumis à la même approche de synthèse peuvent produire des tailles et des morphologies de Co_3O_4 différentes [116]. Parfois différentes approches de synthèse peuvent produire la même morphologie de Co_3O_4 , mais leurs propriétés pourraient être différentes. Il est donc essentiel d'explorer des méthodes de synthèse améliorées pour obtenir les propriétés souhaitées en fonction de l'application envisagée.

Les techniques utilisées pour la synthèse du Co_3O_4 sont les mêmes que celles utilisées pour la synthèse d'autres oxydes métalliques. Les méthodes courantes incluent les méthodes sol-gel, la synthèse hydrothermale/solvothermale, microémulsion, co-précipitation.

- **Co-précipitation**

La co-précipitation est la précipitation simultanée de plusieurs composés dans une solution, ce qui en fait une technique simple et rentable pour la préparation de nanoparticules. Dans cette méthode, un métal précipite sous forme d'hydroxyde à partir d'un sel précurseur en présence d'une base dans un solvant [117]. La co-précipitation implique plusieurs processus simultanés, tels que la nucléation initiale (formation de petites cristallites), la croissance (agrégation), et l'agglomération. La poudre subit généralement un traitement thermique (calcination) afin de garantir la structure cristalline et la morphologie finales du matériau [118]. Des nanoparticules d'oxyde de cobalt (Co_3O_4) ont été synthétisées par **Dubey et al. (2018)** Par une méthode de co-précipitation à température ambiante en utilisant le latex de Calotropis procera comme un surfactant. Les résultats de la caractérisation ont confirmé que le nanomatériau synthétisé est hautement dispersé. Les particules ont une forme sphérique et la taille moyenne déterminée par MET est d'environ 10 nm [119].

- **Méthode sol-gel**

Il s'agit d'une méthode chimique humide permettant de préparer des nanomatériaux solides à partir de petites molécules. Le processus consiste à convertir les monomères en une solution colloïdale, appelée sol, qui sert de précurseur à la création du gel. Dans un premier temps, le monomère actif est formé par hydrolyse. Dans ce processus, le groupe alcoxyde (-OR) est transformé en M-OH (M représente le métal), ce qui entraîne la libération d'alcool. Ensuite, le monomère actif subit une polymérisation inorganique, ce qui conduirait à la formation de liaisons M-O-M. La solution est continuellement agitée à haute température jusqu'à ce qu'elle forme un gel. Ce gel est ensuite chauffé et subit une autocombustion qui le transforme en poudre. La poudre obtenue est broyée et calcinée pour obtenir des particules très fines [120, 121].

Ravi et al. (2015) ont préparées des nanoparticules de Co_3O_4 par la voie sol-gel en utilisant $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, NaOH et de la triéthanolamine (TEA) comme les réactifs de départ. Le produit obtenu a été séché, puis calciné à 600 °C pour former une nanopoudre d'oxyde de cobalt. En outre, l'augmentation de la quantité du surfactant a entraîné une réduction de la taille des particules [122].

- **Méthode basée sur la microémulsion**

Cette méthode est couramment utilisée pour synthétiser des nanoparticules de semi-conducteurs en raison de ses avantages de bonne dispersité et de propriétés interfaciales. Au cours de ce processus, les matières premières sont ajoutées à des solutions acides telles que l'acide chlorhydrique (HCl). Les tensioactifs, les huiles, et sont ensuite mélangés aux matières premières. La solution acide est ensuite agitée et le pH de la solution est régulé par l'ajout simultané d'une solution de NaOH. Pour améliorer les propriétés du produit final, l'échantillon est ensuite placé dans un bain-marie. De plus, lorsque des agents de réticulation spécifiques tels que le glutaraldéhyde sont ajoutés, des précipités se forment sur l'échantillon. A la fin de la réaction, les précipités sont séparés, lavés, séchés [123, 124].

Xu et al. (2014) ont mis au point une méthode de synthèse simple, combinant une méthode basée sur la micro-émulsion et un processus de calcination ultérieur, pour créer des nanorods de Co_3O_4 poreux. La structure poreuse a été obtenue par la décomposition contrôlée du précurseur CoC_2O_4 synthétisé par micro-émulsion sans altérer la morphologie d'origine. Les nanorods de Co_3O_4 sont constitués de petites nanoparticules dont le diamètre varie de 80 à 150 nm [125].

- **Méthode Hydrothermale/Solvothermale**

La méthode solvothermale consiste à réaliser une réaction chimique dans un récipient fermé, sous haute pression et à température élevée. Lorsque l'eau est utilisée comme solvant dans ce processus, la méthode prend spécifiquement le nom de méthode hydrothermale. Les produits issus de cette méthode sont connus pour la grande pureté de leurs particules, leur distribution de taille étroite, leur forme cristalline et leur faible coût de production. En raison de ces avantages, cette approche a été largement employée afin de former diverse morphologies des nanoparticules.

Song et al. (2014) ont utilisé une méthode solvothermale pour synthétiser différentes morphologies de Co_3O_4 en fonction de la température et de la concentration. Le temps requis et les températures de chauffage étaient fixés à 60 °C et 90 °C pendant 2 h, tandis que pour une température de 120 °C, la durée était réduite à 0.5 h, qui a permis d'obtenir respectivement des nanofils, des nanocuboïdes et des nanocubes [126].

Des nanopiliers de Co_3O_4 ont été synthétisés par **Liu et al. (2018)** via une méthode hydrothermale à partir de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et de NH_4F et $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$. Ces réactifs ont été dissous dans de l'eau désionisée et transférés dans un autoclave où la température a été maintenue à 120 °C pendant 5 h. Enfin, le produit obtenu a été calciné pendant 2 h à l'air à plusieurs températures (270, 360, 430, 450, 500 °C). Il a été constaté que la température de calcination avait un effet sur la taille, la cristallinité et la morphologie des particules [127].

- **Méthode de pyrolyse par pulvérisation ultrasonique**

La méthode de pyrolyse par pulvérisation ultrasonique est une technique rentable pour synthétiser des nanoparticules et déposer des couches minces. Elle utilise les ultrasons pour disperser la solution du précurseur en gouttelettes, suivi par une décomposition de la matière dissoute à haute température, ce qui aboutit à la formation d'une poudre fine. C'est une méthode qui permet de synthétiser des nanomatériaux métalliques, des oxydes et des composites dont la morphologie et la composition chimique sont contrôlables [128].

Li et al (2017) ont utilisé la pyrolyse par pulvérisation ultrasonique pour produire une variété de morphologies de Co_3O_4 . Ils ont utilisé un nébuliseur ultrasonique pour pulvériser la solution initiale à une fréquence de 1,75 MHz. Le flux de gouttelettes a ensuite été introduit dans un réacteur à four vertical à un débit de 1 L/min. La température de pyrolyse a été maintenue à 750°C. Différentes morphologies de Co_3O_4 ont été obtenus en utilisant divers précurseurs en solution, notamment des solutions de $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, de CoCl_2 et de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ [116].

- **Méthode de calcination**

La calcination est une méthode qui peut être employée pour la décomposition des matériaux ou pour modification de leur structure cristalline. Bien qu'elle soit simple et facile à mettre en œuvre, cette méthode nécessite des matières premières relativement importantes et elle est susceptible d'entraîner une pollution de l'environnement. Son utilisation a donc diminué ces dernières années [129].

Dehno et al. (2020) ont préparé des nanoparticules de Co_3O_4 pour étudier leurs propriétés électrochimiques comme matériau anodique dans les batteries à Li-ion. La synthèse de ces nanoparticules a été accomplie en calcinant le mélange broyé du $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et de l'acide benzoïque (rapport pondéral 1:1) à 600 °C à l'air pendant 3 h. Les tailles de ces nanoparticules variaient entre 50-100 nm [130]

Wang et al. (2016) ont synthétisé du Co_3O_4 par calcination d'un précurseur CoCO_3 préparé par une méthode hydrothermale simple. La structure morphologique de Co_3O_4 a été analysée via microscopie électronique à balayage par émission de champ (FE-SEM) à la fois à faible et à fort grossissement. Chacune des particules de Co_3O_4 est constituées de nombreuses unités en forme de faisceau [131].

- **Méthode du modèle dur**

La méthode 'hard template' consiste à introduire une quantité de précurseur inorganique dans le canal du modèle dure, suivie d'une calcination pour produire des nanoparticules d'oxyde dans les nanopores. Après le retrait des moules durs 'les modèles', des matériaux mésoporeux conservant la morphologie des pores du moule d'origine seront préparés.

Wang et al. (2013) ont synthétisé des microsphères creuses multicouches de Co_3O_4 en se basant sur la méthode du modèle dur. Cette expérience a été menée avec précision en contrôlant la taille et le taux de diffusion des cations métalliques hydratés. En augmentant la fraction volumique d'éthanol dans le solvant et la température de la solution, des Co_3O_4 à double, triple et quadruple couches ont été formées successivement [132].

- **Synthèse assistée par micro-ondes**

Grâce aux avancées dans le développement des générateurs de micro-ondes, la synthèse de nanomatériaux devient de plus en plus attrayante. Le rayonnement micro-ondes permet de chauffer rapidement le système de réaction, ce qui augmente les taux de réaction en réduisant le temps de réalisation. Par conséquent, le rayonnement micro-ondes a été utilisé pour accélérer le temps de réaction en améliorant la cinétique de la réaction [133]. Cette méthode nécessite moins d'énergie et de temps pour obtenir des nanoparticules par rapport aux autres méthodes de chauffage conventionnelles [134, 135].

Une poudre de Co_3O_4 a été fabriquée par **Vijayakumar et al (2013)** via un procédé assisté par micro-ondes avec du nitrate de cobalt hexahydraté, du CTAB (bromure de cetyltriméthyle ammonium) et de l'ammoniaque. La solution préparée a été soumise à une irradiation par micro-ondes de 240 W pendant 5 minutes à l'aide d'un four à micro-ondes domestique. Le précipité obtenu a été séché et chauffé à 300 °C pendant 2 heures [136].

I.4.6 Applications de Co_3O_4

L'oxyde de cobalt spinelle (Co_3O_4), un semi-conducteur antiferromagnétique de type 'p', peu coûteux, a attiré beaucoup d'attention pour ses possibilités d'utilisation dans divers secteurs technologiques tels que la photocatalyse hétérogène [137], les matériaux magnétiques [138], les dispositifs électro-chromiques [139], les absorbeurs d'énergie solaire [140], il est également évalué dans le stockage électrochimique de l'énergie dans les batteries au lithium rechargeables en tant que matériau anodique [141], ou dans les supercondensateurs [142]. Les propriétés physiques, chimiques et même catalytiques du Co_3O_4 sont fortement liées à la taille et à la forme de ses particules, ce qui rend crucial l'optimisation et le contrôle des conditions de synthèse pour obtenir les propriétés requises quant à l'application visée. [143].

- **Application de Co_3O_4 dans la photocatalyse**

L'oxyde de cobalt spinelle représente un photocatalyseur ou un co-catalyseur attrayant pour les réactions catalytiques déclenchées par la lumière visible [144-146]. Avec ses propriétés électroniques et catalytiques fascinantes, son rapport surface-volume élevé et sa bande interdite étroite (environ 1,2-2,1 eV), il peut être proposé comme un bon candidat pour la photoxydation

de polluants organique. **Chen et al. (2009)** ont étudié l'efficacité de la dégradation photocatalytique du colorant méthylorange à l'aide de microsphères de Co_3O_4 [147]. À ce jour, ces tentatives ont été pour la plupart du temps infructueuses, bien que des études récentes aient commencé à mettre en évidence le potentiel élevé de l'oxyde de cobalt en tant que photocatalyseur efficace. Cependant, le Co_3O_4 pur souffre d'une mauvaise conductivité électronique, d'une faible stabilité pendant les cycles et de taux élevés de recombinaison des électrons photo-induits, ce qui réduit son activité photocatalytique [148]. Pour surmonter ce problème, il est souvent associé à d'autres semi-conducteurs de type n pour créer des composites à hétérojonction p-n.

Une hétérojonction est l'interface formée entre deux semi-conducteurs ayant des structures de bandes différentes, une différence de potentiel est ainsi créée entre les deux côtés de l'interface. Cette différence favorise la migration des électrons et des trous photo-générés dans des directions opposées, ce qui facilite la séparation efficace des porteurs de charge photogénérés et conduit en fin de compte à une meilleure activité photocatalytique [149].

Plusieurs hétérojonctions ont été construites à base de l'oxyde de cobalt, telles que $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ [150], $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ [151], $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{I-Fe}_2\text{O}_3$ [152], $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{g-C}_3\text{N}_4$ [148], $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$ [153], $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{BiVO}_4$ [154], $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{BiOI}$ [155], $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{BiOCl}$ [156], $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ [157], $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{WO}_3$ [158], $\text{CeO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ [159]. **Yuting et al (2020)** ont construit une hétérojonction type Z pour la dégradation photocatalytique d'un antibiotique. Les résultats révèlent que l'efficacité de dégradation du composite s'est considérablement améliorée par rapport au Co_3O_4 et au TiO_2 seuls. Les calculs théoriques suggèrent que les atomes d'oxygènes peuvent agir comme des ponts à l'interface des deux matériaux pour favoriser le transfert d'électrons, améliorant ainsi l'efficacité de la photodégradation du nanocomposite $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ [151].

Sumaya et al. (2023) ont développé des photocatalyseurs mésoporeux à hétérojonction n-p $\text{CuCo}_2\text{O}_4/\text{Co}_3\text{O}_4$ à l'aide d'un processus sol-gel. Les hétérostructures $\text{CuCo}_2\text{O}_4/\text{Co}_3\text{O}_4$ qui en résultent présentent une efficacité de photodégradation du tetracycline supérieure à celle du Co_3O_4 pur, atteignant une efficacité de dégradation de 100 % en 90 minutes. La constante de vitesse de l'hétérostructure $\text{CuCo}_2\text{O}_4/\text{Co}_3\text{O}_4$ était 2,65 fois supérieure à celle de Co_3O_4 . L'amélioration de la capacité photocatalytique des hétérostructures $\text{CuCo}_2\text{O}_4/\text{Co}_3\text{O}_4$ a été attribuée à l'effet synergique et à la structure appropriée des pores avec une grande surface, qui accélère la vitesse de séparation des porteurs photoinduits et facilite l'absorption de la lumière visible [160].

Les matériaux à base de Co_3O_4 ont été également utilisés pour activer le PMS (HSO_5^-) afin d'éliminer les polluants organiques. Dans ce processus la génération de radicaux sulfates ($\text{SO}_4^{\bullet-}$)

), qui sont les principales espèces actives a pour conséquence la dégradation des polluants organiques. Les radicaux $\text{SO}_4^{\bullet-}$ ont une grande sélectivité et une durée de demi-vie plus longue (30-40 μs) que celle des radicaux hydroxyles (1 ns) [161, 162]. Ils ont également un potentiel d'oxydation plus fort (2,5-3,1 eV, ENH), que celle des radicaux $^{\bullet}\text{OH}$ (1,8-2,7 eV, ENH), ce qui peut améliorer considérablement l'efficacité de la dégradation [163]. **Guanhan et al. (2022)** ont identifié le $\text{Co}(\text{OH})_2$ à la surface du Co_3O_4 comme la principale source de libération du Co^{2+} dans l'activation du PMS par le Co_3O_4 . Ils ont réussi à empêcher la libération du Co^{2+} en convertissant le $\text{Co}(\text{OH})_2$ en Co_3O_4 par pyrolyse. Les principales espèces contribuant à la dégradation ont été identifiées comme étant le $\text{SO}_4^{\bullet-}$ et le $^1\text{O}_2$. En effet, 100 % de la carbamazépine a été complètement dégradée en 30 minutes [164].

Des composites à hétérojonction à base de Co_3O_4 ont également été utilisés afin d'activer le PMS, comme celles qui ont été citées par **Qiangbin Yang et al (2021)**. Ils ont utilisé $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ afin d'activer le PMS pour la dégradation de l'atrazine, ce système a pu atteindre une efficacité d'élimination de 78,5 % après 35 min [150]. Une autre étude réalisée par **Shena et al. (2020)** dans laquelle ils ont activé le PMS en utilisant un composite à hétérojonction p-n $\text{CeO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ pour la dégradation photocatalytique du ciprofloxacine, le taux de dégradation était 78,8 % [165].

I.5 Le nitrure de carbone graphitique $\text{g-C}_3\text{N}_4$

Le nitrure de carbone graphitique, un semi-conducteur organique de type n, a fait l'objet d'un intérêt croissant ces dernières années grâce à une multitude de propriétés attrayantes telles que la résistance chimique et thermique, la super dureté, la faible densité, la résistance à la photocorrosion, la résistivité à l'eau, le faible coût, et la biocompatibilité [166-168]. Une approche historique du $\text{g-C}_3\text{N}_4$, et quelques stratégies de synthèse seront initialement présentées. Ensuite, nous récapitulons ses propriétés structurales, physicochimiques, et photocatalytiques reconnues.

I.5.1 Histoire du $\text{g-C}_3\text{N}_4$

Le nitrure de carbone C_3N_4 est considéré comme le plus ancien polymère synthétique, obtenu pour la première fois à l'état solide en 1834, la première tentative a été réalisée par Berzelius en utilisant le thiocyanate de mercure (II) ($\text{Hg}(\text{SCN})_2$). Un produit solide jaune pâle, amorphe et insoluble est alors obtenu. Il fut nommé "melon" par Liebig en raison de sa couleur [169]. Néanmoins, l'élucidation de ses structures n'a pas été possible en raison du manque d'outils analytiques et de caractérisation avancés. Le concept de nitrure de carbone $(\text{C}_3\text{N}_4)_x$, a été introduit en 1922 par Franklin, sans proposition de structure, il avait synthétisé par thermolyse

du thiocyanate de mercure (II) un composé C/N amorphe, il avait également suggéré que le C_3N_4 pouvait être le produit résultant lors de la désamination d'acide amino-carboxylique [170].

En 1937, **Pauling et Sturdivant** ont suggéré initialement une structure fondée sur le cycle tri-s-triazine ou heptazine C_6N_7 comme motif structurel de base pour ces dérivés polymériques avec mise en évidence par DRX [171]. Trois ans plus tard, **Lucas et Redemann** ont trouvé une incohérence dans la composition du melon proposée par **Liebig et Franklin**. En conséquence, Ils ont proposé les structures de melam, melem et melon (**Figure I.8**). Néanmoins, leur principale contribution a été de signaler une ressemblance formelle entre le « melon » et le graphite [172]. Une série d'expériences ont été réalisées par **Finkel'shtein et al**, afin de confirmer les différents dérivés de g- C_3N_4 mentionnés jusqu'à présent [173].

A partir des années 90, le nitrure de carbone connaît un immense intérêt, plus particulièrement des travaux focalisés sur la synthèse de C_3N_4 cristallins. Cet enthousiasme pour ces matériaux provient d'une prédiction théorique élaborée par **Liu et Cohen (1985)**, d'un matériau de nitrure de carbone ultra-dur (β - C_3N_4 , sp^3), encore plus dur que le diamant [174]. Cependant, la synthèse d'une simple phase sp^3 hybride de nitrure de carbone est extrêmement difficile, en raison de sa stabilité limitée [175]. Néanmoins, ce n'est qu'en 2008 que **Wang, Antonietti et al**, ont réalisé la 1^{ère} étude sur le g- C_3N_4 dans le domaine de la photocatalyse, où ils ont révélé sa capacité photocatalytique de générer de H_2 et O_2 sous irradiation visible, en présence d'un donneur et/ou accepteur d'électrons, respectivement [176]. Par la suite, la recherche sur le g- C_3N_4 s'est énormément étendue.

I.5.2 Synthèse de g- C_3N_4

Plusieurs stratégies de synthèse ont été utilisées pour préparer le g- C_3N_4 . La méthode solvothermale [177], Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) [178], Le dépôt physique en phase vapeur (PVD) [179], la réaction à l'état solide et la nitruration thermique ont été utilisés dans les rapports précédents. Cependant, des conditions strictes sont requises dans la plupart des stratégies précédentes. La condensation thermique, une approche facile, économique, est utilisée pour la synthèse du g- C_3N_4 en utilisant des précurseurs riches en azote tels que l'urée, la mélamine, cyanamide, dicyandiamide, thio-urée [180, 181].

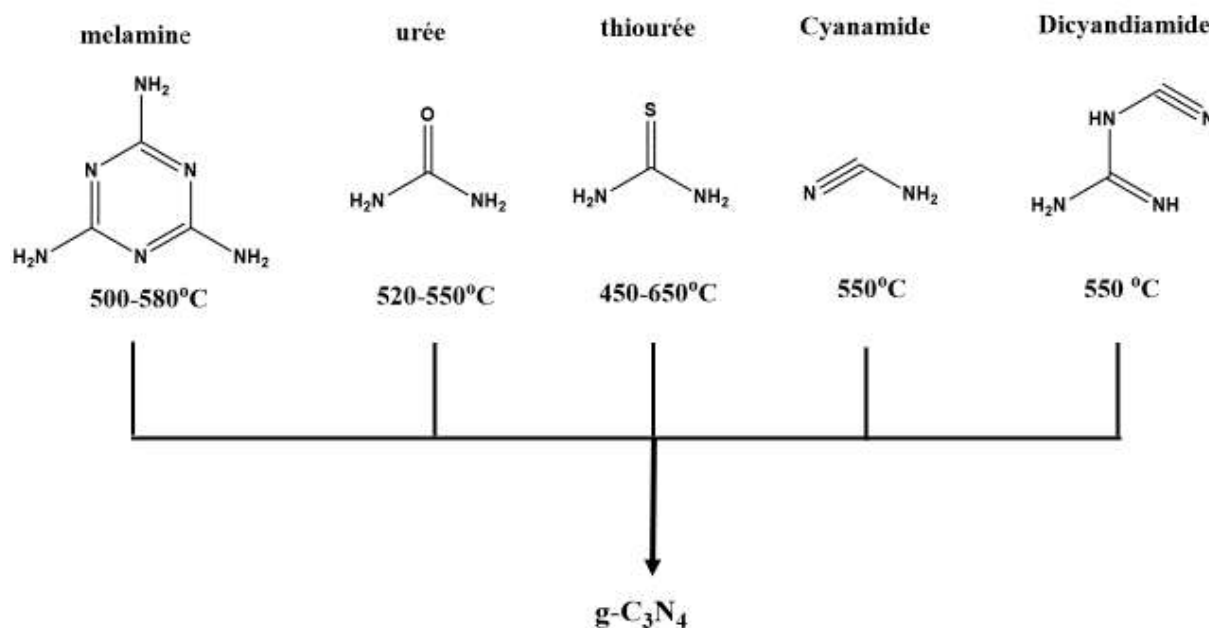


Figure I. 5 Structures moléculaires des précurseurs de $g\text{-C}_3\text{N}_4$ et températures correspondantes utilisées pour le processus de polycondensation thermique [182].

La transformation par décomposition thermique peut se produire avec des voies de polyaddition et de polycondensation différentes pour chaque précurseur, mais l'étape de formation de la mélamine reste identique. Prenant comme exemple le travail de **wang et al (2009)**, où il est rapporté la cyanamide subit une condensation pour former le dicyandiamide (polyaddition) à 200°C, puis ce dernier est transformé en mélamine à 235°C. L'étape suivante sera la condensation de la mélamine avec dégagement d'ammoniac. Après la formation de la mélamine, la structure finale du $g\text{-C}_3\text{N}_4$ est formée par les mêmes intermédiaires, indépendamment du précurseur initial [183].

La condensation thermique de la mélamine conduit à la formation des produits intermédiaires, ce qu'on appelle le melam et le melem à 320°C, par un processus de désamination. Au-delà de 390 °C, on observe la formation du melon à base des unités polymérique tri-s-triazine, par réarrangement des molécules de mélamine. Finalement, les phases cristallines de $g\text{-C}_3\text{N}_4$ apparaissent à 520°C due à la condensation thermique des unités tri-s-triazine [184]. Jusqu'à présent, celui-ci est le modèle accepté de la polycondensation thermique. Parce que l'existence de ces intermédiaires ne peut pas être prouvée expérimentalement par cristallographie en raison du manque de mesures in situ couplées à un équipement DRX.

De nombreuses recherches ont été menées pour améliorer les performances des matériaux g-C₃N₄ en déterminant et en élucidant les paramètres clés de la synthèse et leur impact sur ces propriétés, notamment les précurseurs, l'atmosphère de synthèse, la température de polycondensation, sa vitesse de montée et le temps de réaction. Ces paramètres définissent le degré de polymérisation et la morphologie du g-C₃N₄, et par conséquent ses propriétés physico-chimiques.

Influence du précurseur

Sachant que le nitrure de carbone graphitique g-C₃N₄ peut être synthétisé à partir de divers précurseurs organiques riches en azote et que la nature du précurseur peut affecter la morphologie, la structure électronique et la bande interdite, ce qui peut avoir une influence sur ses propriétés photocatalytiques. A cette fin de nombreuses recherches sont faites pour étudier l'effet de ces précurseurs sur les propriétés du g-C₃N₄. Le précurseur de g-C₃N₄ qui a attiré le plus d'attention est la mélamine, grâce à sa structure proche de celle du g-C₃N₄ et son rendement supérieur, ce qui la rend économiquement intéressante [185, 186].

Dans une étude réalisée par **Martin et al. (2014)**, le g-C₃N₄ a été synthétisé en utilisant de l'urée, de la thiourée et du dicyandiamide. Ils ont constaté que le g-C₃N₄ synthétisé à partir de l'urée avait une production photocatalytique de H₂ supérieure malgré son absorption de la lumière limitée, cela peut être dû à sa surface spécifique étendue par rapport aux deux autres, son degré de polymérisation plus élevé, et une meilleure migration des porteurs de charges [187].

Dans un autre travail réalisé par **Shao, Y., et al. (2022)** le nitrure de carbone graphitique (g-C₃N₄) a été préparé par une méthode de polycondensation thermique à partir de différents précurseurs à savoir : thiourée, urée, mélamine et dicyandiamide. Lors de leur utilisation, le g-C₃N₄ dérivé de la thiourée a fourni la meilleure performance en termes de réduction du KMnO₄, et de dégradation de la rhodamine B. Ce résultat est rendu possible grâce à son dopage au soufre à l'état de trace, qui a entraîné une asymétrie de l'unité structurale g-C₃N₄ [188].

Haewon J. et al (2019) ont préparé des composites g-C₃N₄/ZnO en utilisant divers précurseurs ; La thiourée, l'urée et le dicyandiamide. Le composite formé à partir du dicyandiamide avait une structure cœur-coquille couverte de couches fines de g-C₃N₄. L'utilisation de la thiourée et de l'urée ont montré une morphologie distincte de g-C₃N₄ poreux et de nanoparticules de ZnO dans les composites. En outre, le composite préparé à partir du dicyanamide a présenté la meilleur efficacité pour la dégradation photocatalytique du bleu de méthylène sous irradiation de lumière

visible grâce à sa structure morphologique particulière, ce qui implique l'influence de la morphologie sur l'activité photocatalytique [189].

Influence du temps et de la température de la réaction

La température est un paramètre déterminant dans le processus de la polycondensation, étant donné que le degré de polycondensation, les propriétés structurales et optiques dépendent fortement de la température [190, 191]. Dans leur travail, **Papailias, I., et al. (2015)** ont montré que le g-C₃N₄ (synthétisé à partir de mélamine) ne se forme qu'à une température de 498°C. La surface BET et la porosité des échantillons ont augmenté de manière significative avec l'augmentation de la température de traitement. De plus, la bande interdite a diminué. Ce qui le rend favorable aux applications photocatalytiques [190]. D'autres auteurs ont constaté un déplacement vers le rouge des bandes d'absorption avec l'augmentation des températures de calcination. Cela pourrait améliorer l'absorption de la lumière visible [192]. **Dong et al. (2013)** ont étudié l'influence de la durée du traitement thermique, où ils ont constaté que l'augmentation de la durée du traitement thermique accroît la porosité du matériau et cause une diminution de l'empilement des feuilles de g-C₃N₄, par conséquent, la surface spécifique augmente [193]. Une des études les plus complètes sur l'optimisation de la synthèse de g-C₃N₄ par polycondensation de la mélamine a été faite par **Cadan, F.M., et al. (2021)**. Ils ont établi un plan factoriel complet (trois facteurs; deux niveaux) pour obtenir des informations préliminaires sur l'effet de chaque paramètre. Les facteurs étudiés étaient : la température, sa vitesse de montée, et la durée de traitement. Après 16 expériences les paramètres optimisés sont: 605 °C ; 183 min ; 5 °C/min. le g-C₃N₄ optimisé présente un rapport SSA/Eg excellent, avec une bande interdite étroite et une surface spécifique étendue [194].

Influence de la nature de l'atmosphère

En plus de l'influence de précurseur et de la température de polycondensation, l'atmosphère ambiante lors de la polycondensation thermique joue un rôle essentiel. Le contrôle de l'atmosphère à l'intérieur du four s'établit par un flux gazeux continu, elle peut contrôler la porosité et augmenter le nombre de sites actifs et même induire des défauts de structures, à savoir les lacunes de carbone et/ou d'azote selon le gaz utilisé [195]. Les effets de ces lacunes seront évoqués par la suite dans (**I.7.4.1. L'introduction des défauts ponctuels**).

I.5.3 Propriétés physiques et chimiques

Contrairement aux semi-conducteurs organiques conventionnels, le g-C₃N₄ présente une stabilité unique, notamment en termes de stabilité thermique et chimique. En effet, les analyses thermogravimétriques (TGA) sur le g-C₃N₄ indiquent qu'il est non volatil jusqu'à 600 °C. Il

sera complètement décomposé en graphite et N_2 à 700 °C [196]. La perte de masse observée est attribuable à la décomposition thermique de g- C_3N_4 , cette décomposition est accompagnée par l'apparition des substances chimiques telles que HCN, NH_3 , et C_2N_2 , sans aucune trace d'oxydes[197].

Ressemblant au graphite, le nitrure de carbone graphitique est insoluble dans la plupart des solvants à cause des fortes liaisons Van der Waals présentes entre ses couches. Des travaux réalisés par de **Dai et al. (2013)** ont montré que le g- C_3N_4 est presque insoluble après avoir été immergé 30 jours dans divers solvants (le méthanol, l'eau, l'éthanol, le toluène, le benzène, le chloroforme, l'acétonitrile, l'acétone, l'acétate d'éthyle, le DMF et le tétrachlorure de carbone). De plus aucune altération n'a été détectée d'après l'analyse des spectres infrarouge [198]. En outre, le traitement avec des acides concentrés permet une dispersion colloïdale réversible des feuilles. Néanmoins, le traitement par une solution alcaline concentrée (de la soude ou de la potasse) provoque l'hydrolyse de la structure en sel de l'acide cyamélurique (**Figure I.6**)[199].

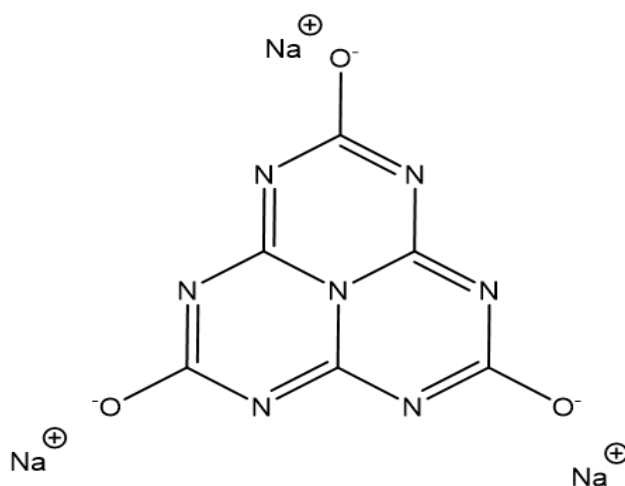


Figure I. 6 Sel de sodium de l'acide cyamelurique (cyamélurate de sodium)

On distingue deux structures géométriques pour le g- C_3N_4 , l'une est composée de cycles triazine et l'autre de tri-s-triazine (heptazine) comme unités de base (**Figure I.7**). Les deux structures sont liées à l'azote dans une organisation planaire. La structure à base d'heptazine est connue pour sa stabilité relativement élevée dans le C_3N_4 graphitique [167, 200]. Le g- C_3N_4 à base de triazine peut être obtenu de manière contrôlée. En effet, **Zhu et al. (2018)** ont synthétisé du g- C_3N_4 à base de triazine via la copolymérisation de chlorhydrate de guanidine et d'acide trimésique. Dans cette étude, l'acide trimésique a été utilisé afin réorienter la voie de condensation de g- C_3N_4 de tri-s-triazine en triazine [201].

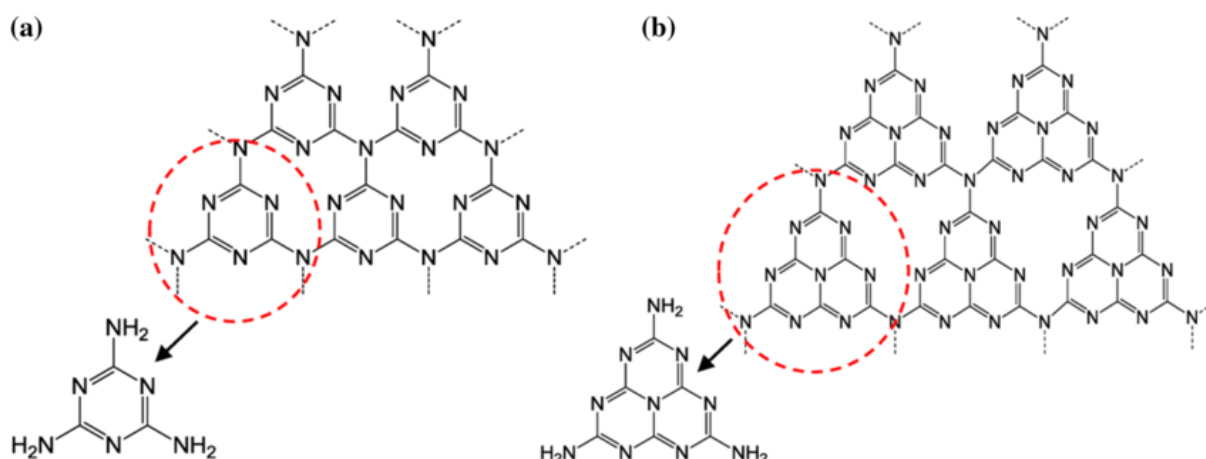


Figure I. 7 Différentes structures de $g\text{-C}_3\text{N}_4$: (a) à base de triazine ; (b) structure à base de tri-s-triazine (heptazine). [200, 202]

En raison de sa nature polymérique, l'activité photocatalytique du $g\text{-C}_3\text{N}_4$ est extrêmement sensible aux conditions de synthèse [203-205]. Cela rend ses propriétés structurales et électroniques facilement modulables et fournit un moyen flexible de faire contrôler l'orbitale moléculaire occupée la plus haute (HOMO) et l'orbitale moléculaire inoccupée la plus basse (LUMO). Autrement dit les potentiels de la bande de conduction et de la bande de valence respectivement [206]. Dans le $g\text{-C}_3\text{N}_4$, les électrons non liants de l'azote jouent un rôle important dans la structure électronique, ils confèrent aux unités de la tri-s-triazine une structure électronique spéciale [207], ils sont principalement responsables de la structure de bande et du développement de la bande de valence. Une étude théorique basée sur la fonction d'onde a indiqué que les bandes de valence et de conduction sont principalement dirigées par les orbitales P_z d'azote et les orbitales P_z de carbone respectivement [208].

Concernant ses propriétés optiques, le $g\text{-C}_3\text{N}_4$ possède une bande interdite environ de 2,7 eV, ce qui est cohérent avec sa couleur jaune pâle. Sa bande gap peut être modifiée selon les conditions de condensation, ou via des modifications chimiques. Le $g\text{-C}_3\text{N}_4$ a une forte émission photoluminescence vers 490 nm [209]. La région d'émission dépend principalement des conditions de la synthèse. Après l'excitation sous illumination de lumière UV (365 nm) **Yuan et al. (2015)** ont constaté un décalage vers le rouge du centre de luminescence lorsque la température de traitement augmente de 450 °C à 650 °C. Pour l'échantillon de $g\text{-C}_3\text{N}_4$ préparé à (450 °C), le centre des spectres photoluminescence (PL) a été localisé à 369 nm ; pour l'échantillon de $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (550 °C), le centre des spectres PL a été à 430 nm ; et pour l'échantillon de $g\text{-C}_3\text{N}_4$ préparé à (650 °C), le centre des spectres PL été vers 455 nm et le pic a devenu plus large [210].

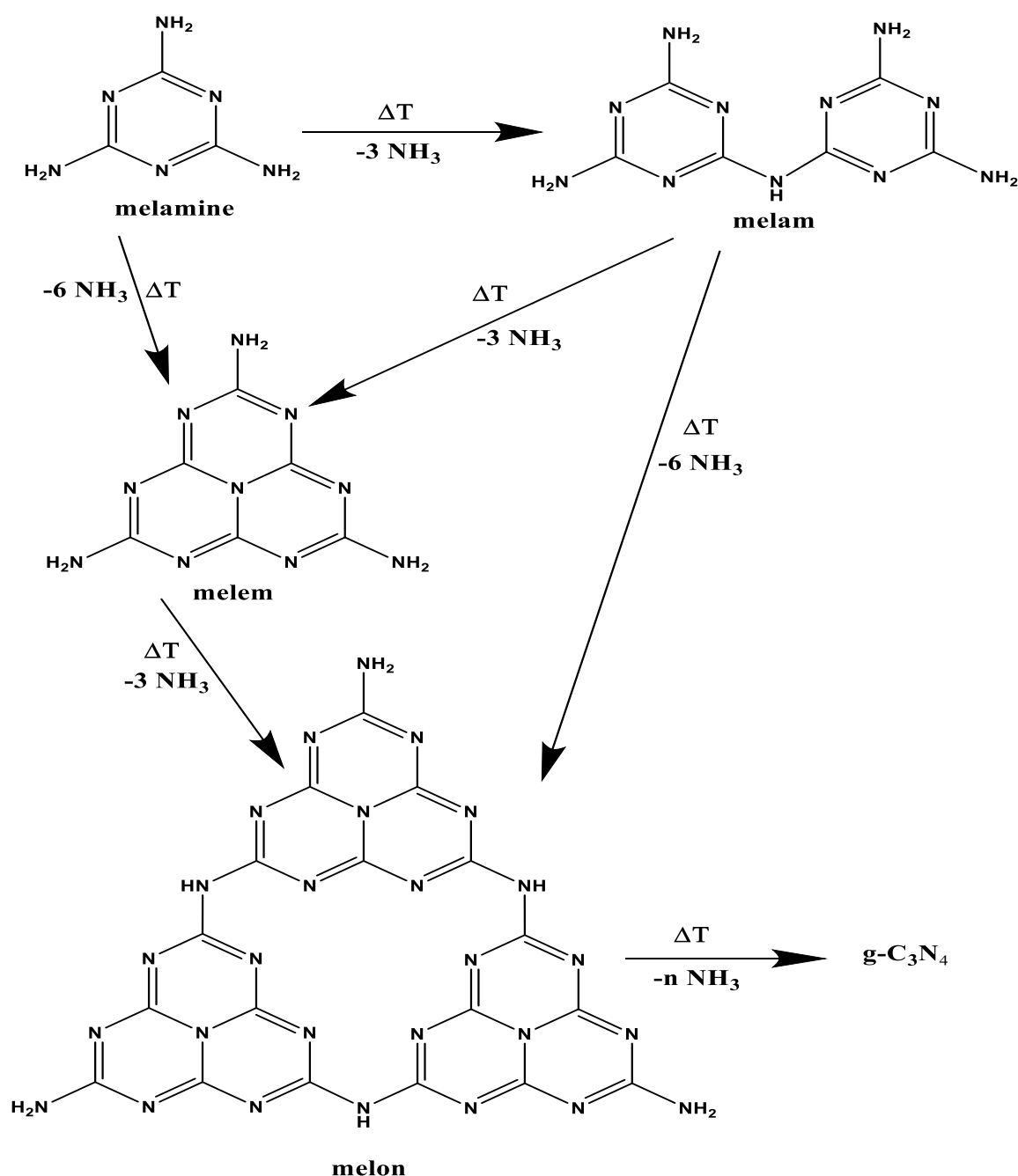


Figure I. 8 Condensation hypothétique de la mélamine [185].

I.5.4 Techniques de modifications

Bien que le g-C₃N₄ est un semi-conducteur attrayant et prometteur dans les domaines de la dégradation des polluants, la production photocatalytique de H₂ et la réduction du CO₂ [167, 183], il souffre encore de certains inconvénients, notamment la recombinaison rapide des paires électron/trou (due à la forte force coulombienne), la plage de réponse optique limitée ainsi que la faible capacité d'oxydation des trous. Ces facteurs sont cependant limitants dans la performance photocatalytique du g-C₃N₄.

Afin de surmonter ces limitations et améliorer ses propriétés photocatalytiques, de considérables efforts sont employés en utilisant différentes approches, à savoir :

L'introduction de défauts ponctuels (lacunes d'azote et/ou de carbone)

Afin de réguler la structure électronique, réduire la bande interdite et améliorer les propriétés photocatalytiques, de nouvelles stratégies telles que l'introduction des lacunes ou des vacuités dans le réseau cristallin sont employées. Ces vacuités sont induites par l'élimination d'atomes de carbone ou d'azote. L'amélioration des propriétés photocatalytique peut s'expliquer par le fait que les défauts de vacance dans le réseau favorisent l'amélioration de l'adsorption [211]. De même, ces lacunes peuvent agir comme donneurs ou accepteurs d'électrons et capter des porteurs de charges, réduisant ainsi le taux de recombinaison [212].

Les défauts ponctuels, notamment les lacunes, sont très importantes pour l'efficacité de l'absorption de la lumière, les propriétés photocatalytiques et l'efficacité des semi-conducteurs [213-217]. **Ding et al. (2021)** ont proposé que les lacunes d'azote peuvent augmenter la surface spécifique, améliorer l'absorption optique et l'efficacité de la séparation des porteurs des charges photoinduits [218]. Ceci améliore les propriétés catalytiques sous la lumière solaire. Les lacunes de carbone pouvaient réduire la bande interdite, améliorer l'absorption de la lumière et augmenter les électrons excitables du nitrure de carbone graphitique [219]. EN effet, de nombreuses méthodes ont été rapportées pour créer des vacances de C ou de N dans le g-C₃N₄, mais très peu d'études ont porté simultanément sur la création des vacances doubles de C et de N dans la structure du g-C₃N₄. **Zheng et al. (2022)** ont synthétisé des micro-tiges de g-C₃N₄ avec des doubles vacances C, N superficielles via une polymérisation thermique en utilisant de la mélamine et d'acide cyanurique sous flux de H₂. Ils ont constaté que le g-C₃N₄ contenant des lacunes avait une bande interdite plus étroite, une surface spécifique plus large et une dégradation photocatalytique environ 17 fois plus élevée [220].

La régulation de la morphologie

La morphologie peut affecter certaines propriétés des photocatalyseurs telles que la surface spécifique, la capacité d'absorption de la lumière, la séparation des porteurs des charges photo-induites, et par conséquent la cinétique de la dégradation photocatalytique. Donc le contrôle et la conception de nouvelles morphologies souhaitables est une approche pratique pour adapter les propriétés d'un catalyseur. Par exemple, les matériaux ayant des morphologies zéro dimensionnelle (0D) tels que les points quantiques (QDs), ont une absorption de lumière extraordinaire, de grandes propriétés de conversion ascendante et une bonne capacité de réduction photocatalytique [221, 222]. Le g-C₃N₄ (0D) est généralement préparé par exfoliation

hydrothermique ou ultrasonique du g-C₃N₄ particulaire. L'exfoliation du g-C₃N₄ est une approche intéressante pour l'élargissement de la surface spécifique et l'amélioration des propriétés physico-chimiques. **Zhan et al. (2017)** ont fabriqué des points quantiques (QD) de g-C₃N₄ en dispersant du g-C₃N₄ particulaire dans une solution concentrée de KOH/éthanol, suivie d'un traitement hydrothermique à 180 °C dans un autoclave pendant 16 heures [223]. Conjointement, **Wang et al. (2020)** ont réussi à produire des quantum dots de g-C₃N₄ mesurant moins de 10 nm par un traitement ultrasonique de 10 heures de g-C₃N₄ particulaire dans l'eau [221].

La diffusion de la lumière peut être favorisée par la formation de structures tubulaires unidimensionnelles (1D)[224]. Cette géométrie englobe les nanotubes, les nanobandes et les nanotiges. Par rapport aux deux dernières, la structure tubulaire des nanotubes leur confère des avantages supplémentaires, notamment une absorption et une diffusion de la lumière plus importante, un transfert de charge plus efficace et une surface spécifique plus importante [225].

La géométrie bidimensionnelle (2D) de g-C₃N₄ est une structure typique en couches où lamellaires. Cette géométrie confère aux matériaux une surface spécifique plus importante par rapport aux matériaux particulaire, ce qui induit davantage de sites actifs et assure un contact suffisant entre le catalyseur et les réactifs.

La sonication dans un solvant (eau, solvant organique, solution acide ou solution alcaline) ou l'exfoliation thermique à l'air chaud sont des approches intéressantes pour la production du g-C₃N₄ (2D) à partir du matériau particulaire. **Xu et al. (2013)** ont utilisé de l'acide sulfurique H₂SO₄ concentré (98%) assisté par sonication afin d'exfolier du g-C₃N₄. L'acide s'est intercalé entre les feuillets de g-C₃N₄ et l'addition d'eau et des ultra-sons a conduit à la formation de nanofeuilles d'une épaisseur de 0,4 nm, avec une surface spécifique de 205 m²/g (50 fois plus importante que pour le g-C₃N₄ particulaire) [226].

La géométrie sphérique tridimensionnelle (3D) confère au g-C₃N₄ un grand potentiel dans les applications techniques en raison de sa facilité de recyclage, de son transfert de masse optimisé et de son utilisation de la lumière. **Wang et al. (2017)** ont démontré que le g-C₃N₄ sphérique 3D dopé à l'oxygène présentait une excellente performance pour l'élimination des colorants. La caractérisation structurelle a révélé que des atomes d'oxygène étaient dopés dans le réseau de g-C₃N₄. En outre, la prolongation de la durée de traitement a augmenté la concentration du dopage à l'oxygène. Un dopage approprié à l'oxygène pourrait renforcer l'absorption de la lumière visible et promouvoir la séparation des charges [227].

Le dopage

Le dopage des métaux ou des non métaux est un moyen efficace de modifier la structure électronique et améliorer les propriétés photocatalytique. Dans la plupart des cas, le g-C₃N₄ est dopé avec des métaux pour améliorer ses propriétés photo-électroniques [228]. Le concept derrière le dopage est que le g-C₃N₄ est constitué de couches et possède des vides qui peuvent contenir des hétéroatomes, ces derniers un déplacement de la bande de conduction vers le haut pour rétrécir la bande interdite et renforcer l'absorption de la lumière visible [229, 230].

Le travail de **Kamal S et al. (2019)** en est un exemple. En effet, ces auteurs ont traité le g-C₃N₄ en présence de bore et l'ont employé pour constituer un hybride avec NiFe₂O₄. L'hybride B-CN/NiFe₂O₄ ainsi obtenu a présenté une activité photocatalytique supérieure pour la dégradation du bleu de méthylène [231]. **Xie M et al. (2019)** ont synthétisé du g-C₃N₄ dopé au cobalt et l'ont utilisé comme catalyseur hétérogène pour activer le PMS afin de dégrader les monochlorophenoles. Il ressort de cette étude que le système Co-C₃N₄/PMS peut dégrader les MCPs plus efficacement [232]. **Liu R et al. (2020)** ont synthétisé du g-C₃N₄ dopé par l'argent en utilisant une méthode de calcination en une seule étape. Le matériau dopé avait une surface spécifique plus élevée et une bonne réponse à la lumière visible. De plus, le taux de recombinaison électron-trou photogénéré était moindre [233].

Il convient de mentionner que le dopage non métallique améliore non seulement l'absorption de la lumière visible, mais il entraîne également la déviation des plans d'orbitales moléculaires inoccupées les plus basses et les plus hautes. Ceci provoque une polarisation et augmentant ainsi l'activité photocatalytique [234]. L'atome largement utilisé dans le dopage du g-C₃N₄ est le soufre en raison de son électronégativité inférieure à celle de l'azote. **L.H et al. (2020)** ont dopé le g-C₃N₄ in-situ avec du soufre en utilisant la thiourée comme précurseur. Le matériau dopé a montré une photo-réactivité impressionnante, avec une intensité d'absorption de la lumière plus élevée, et la surface spécifique était 14 fois plus importante [235]. **Yang H et al. (2018)** ont utilisé la mélamine et l'acide phosphorique comme des précurseurs pour construire du g-C₃N₄ dopé avec du phosphore. Des nanoparticules en forme de fleur ont été développées et utilisées pour produire de l'hydrogène par photolyse de l'eau. L'introduction du phosphore au réseau de g-C₃N₄ provoque une modification des caractéristiques optoélectroniques et électriques du matériau. Le matériau dopé présente une surface élevée, de nombreux sites actifs et des propriétés optiques exceptionnelles, et la génération de l'hydrogène était 24 fois plus importante [236]. **Zhu, D et al. (2021)** ont fait une étude basée sur une caractérisation expérimentale et la théorie de la densité fonctionnelle (DFT), ils ont été montré que

l'introduction de l'azote dans la matrice du g-C₃N₄ confère au matériau une bande interdite extrêmement étroite, une séparation efficace des porteurs de charge, ce qui améliore et favorise l'activité photocatalytique [237].

Construction d'hétérojonctions

La construction des hétérojonctions est devenue un moyen pratique pour améliorer les propriétés photocatalytiques d'un semi-conducteur. Les hétérojonctions de type II formées par association de deux semi-conducteurs est une des stratégies employées pour améliorer les propriétés photocatalytiques. Ces dernières années, plusieurs travaux ont été menés sur l'hétérojonction type II à base de g-C₃N₄, notamment : CeO₂/g-C₃N₄, Co₃O₄/g-C₃N₄, Ag₃PO₄/g-C₃N₄, Fe₂O₃/g-C₃N₄.

L'alignement des bandes entre les deux semi-conducteurs cause une séparation spatiale très efficace des paires électron-trou. Cependant, la capacité redox du composite est considérablement affaiblie durant la procédure de migration des charges [73]. Pour surmonter le problème d'affaiblissement de la capacité redox, un nouveau système photocatalytique hétérostructuré à base de g-C₃N₄ a été proposé par **Yu et al. (2013)**. Nommé une hétérojonction à schéma en Z en raison de la forme la voie de transfert des porteurs de charge du système qui ressemble à la lettre "Z" (**Figure I.9**) [238]. Cette hétérostructure peut fournir une séparation spatiale des sites actifs, et améliorer la capacité d'absorption de la lumière visible par réduction de la bande interdite du matériau tout en conservant la capacité redox. Au cours du processus photocatalytique, les électrons ont une tendance à se déplacer de la bande de conduction du premier semi-conducteur ayant le potentiel le plus élevé vers la bande de valence du second semi-conducteur, dont le potentiel BV est plus faible, ou ils se recombinent avec les trous de ce dernier. Par conséquent, les potentiels redox des photocatalyseurs à schéma Z sont grandement améliorée [239, 240]. Vu la ressemblance entre l'hétérojonction type II et type Z, il reste important de confirmer le mécanisme de migration des porteurs des charges en utilisant diverses techniques de caractérisation tels que le piégeage d'espèces radicalaires et la spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS) [241].

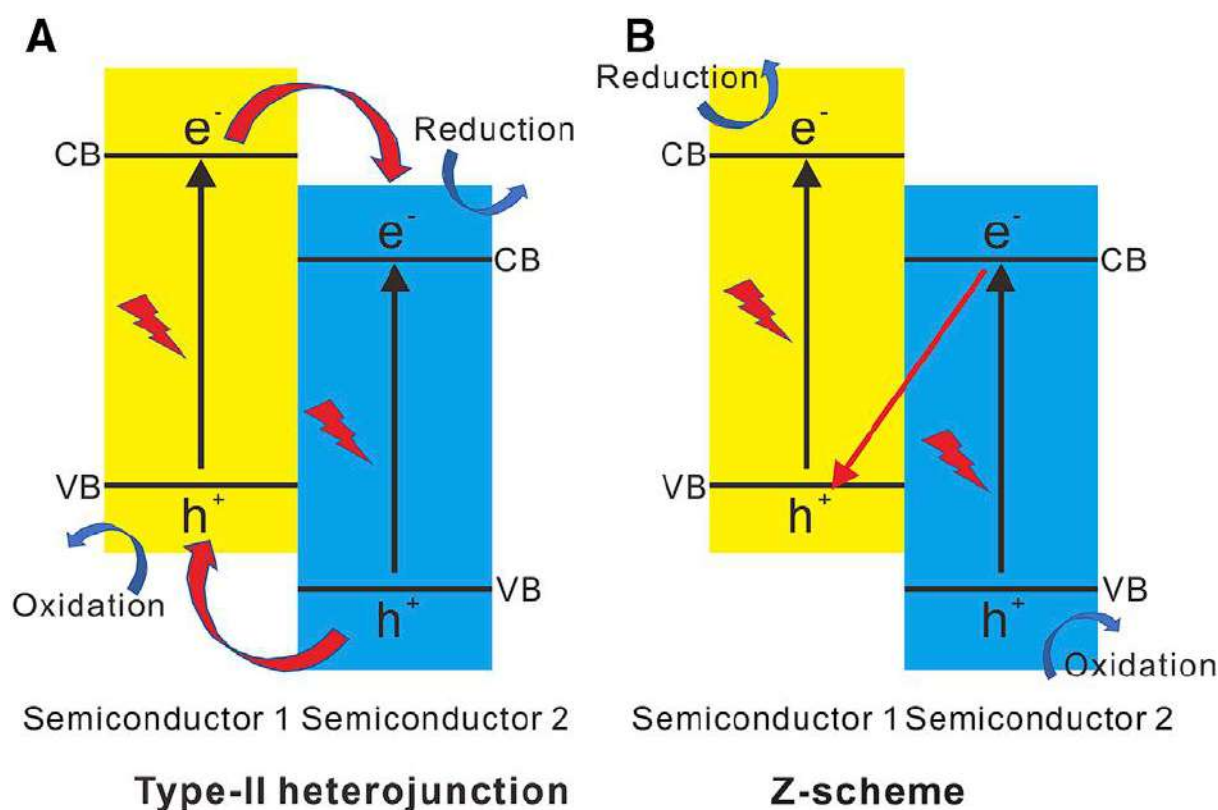


Figure I. 9 Mécanisme photocatalytique de l'hétérojonction de type II et du schéma en Z.

Une grande ambiguïté entoure le mécanisme de "l'hétérojonction du schéma Z", qui est considéré comme théoriquement peu développé [242]. Afin d'éviter la confusion et les problèmes des hétérojonctions traditionnelles, un nouveau mécanisme photocatalytique a été proposé par **Fu et al. (2019)** Ils ont nommé hétérojonction à schéma en S. La lettre S vient du mot anglais 'step' [243]. Pour définir l'hétérojonction à schéma en S, il faut d'abord classer les semi-conducteurs en fonction de leur structure de bande. Cela inclut les photocatalyseurs d'oxydation avec un potentiel d'oxydation élevé et une bande de valence plus positive, ainsi que les photocatalyseurs de réduction avec des électrons dans la bande de conduction ayant un potentiel de réduction élevé (une BC plus négative). L'hétérojonction en S est créée en combinant deux semi-conducteurs de type n différents : le photocatalyseur d'oxydation et le photocatalyseur de réduction [244].

Les électrons et les trous ayant une capacité d'oxydoréduction élevée résident dans la bande de conduction et la bande de valence du catalyseur de réduction et d'oxydation, respectivement. Parallèlement, des porteurs de charge photogénérés insignifiants sont recombinés. Avec son potentiel de bande de conduction négatif ($\sim -1,1$ eV), le g-C₃N₄ possède une capacité de réduction élevée, ce qui en fait un photocatalyseur de réduction. Par conséquent, un semi-

conducteur avec une bande de valence très positif est nécessaire pour la formation d'une hétérojonction en S avec le g-C₃N₄ [245].

Depuis 2019, un nombre considérable de travaux sur les hétérojonctions type S à base de g-C₃N₄ ont été rapportés. On peut citer :

Wang et al. (2021) ont conçu une procédure d'auto-assemblage par évaporation de solvant pour fabriquer un nouveau photocatalyseur à hétérojonction en S, composé de g-C₃N₄ poreux dopé au soufre (S-g-C₃N₄) et d'oxyde de tungstène (WO_{2.72}), qui a généré un contact d'interface efficace pour améliorer considérablement l'efficacité photocatalytique [246].

Liu et al. (2021) Ont utilisé une stratégie pratique d'auto-assemblage in situ pour préparer une hétérojonction type S BiOBr/ g-C₃N₄. Le photocatalyseur obtenu a démontré une performance exceptionnelle dans le domaine de la production photocatalytique d'hydrogène [247].

Dans leur étude, **Yu et al. (2020)** Ont détaillé la création d'une hétérojonction type S, obtenue en combinant des quantum dots de CeO₂ avec du g-C₃N₄ via une approche de chimie humide in situ suivie d'un traitement thermique. Les analyses par l'irradiation XPS, les tests RPE et les calculs DFT ont confirmé la voie de transfert de charge de type S [248].

Yang et al. (2021) ont utilisé une méthode d'auto-assemblage électrostatique et de traitement thermique pour synthétiser une hétérojonction C₃N₄/TiO₂/C type S. Le contact étroit de l'interface a été facilité par la force de Van der Waals entre le g-C₃N₄ protoné chargé positivement et le Ti₃C₂Tx chargé négativement. Grâce à l'augmentation de la surface de contact entre ces deux matériaux, le composite résultant a montré une excellente efficacité dans la réduction du CO₂ [249].

Su et al. (2021) ont présenté un photocatalyseur à schéma en S, BiVO₄/g-C₃N₄, obtenu par réduction in situ de nanoparticules de Bi en utilisant NaBH₄ comme agent réducteur. Ce catalyseur a démontré son efficacité dans l'élimination collaborative du HCHO sous irradiation lumineuse à large bande. Les nanoparticules de Bi, d'un diamètre de 10 nm, ont été uniformément réparties sur les surfaces et les interfaces de BiVO₄ et de g-C₃N₄. La caractérisation expérimentale et les calculs théoriques DFT ont confirmé la formation d'une hétérojonction en S entre le BiVO₄ et le g-C₃N₄ [250].

Construction d'homojonctions

La construction d'homojonctions entre différentes morphologies et phases cristallines d'un même semi-conducteur est une stratégie réalisable pour inhiber de manière impressionnante les charges issues de la recombinaison [251].

Bien que le g-C₃N₄ dispose de propriétés exceptionnelles. Cependant, sa surface propre possède moins de sites actifs pour les réactions photocatalytiques. D'après la littérature, les groupes -NH₂ et -NH jouent un rôle important dans l'activité photocatalytique. En revanche, le g-C₃N₄ amorphe possède trop de groupes amino actifs ce qui rend la séparation des porteurs de charge photogénérés extrêmement difficile [234]. Par conséquent, des homojonctions de g-C₃N₄ amorphe/cristallin ont été développées pour rassembler les avantages des différentes morphologies. Par rapport aux hétérojonctions, l'avantage des homojonctions est l'homogénéité des composants qui permet de réduire la disparité des réseaux et les défauts à l'interface [252, 253].

L'homojonction à base de g-C₃N₄ peut être facilement préparée en mélangeant différents précurseurs, **Wang et al. (2017)** ont rapporté une homojonction de nitrure de carbone graphitique entre des régions ordonnées et désordonnées. Ils ont attribué l'amélioration des propriétés à la dissociation accélérée des charges aux interfaces abondantes. les électrons ont tendance à se déplacer vers les régions ordonnées et les trous sont bloqués dans les régions désordonnées [254]. Une homojonction entre g-C₃N₄ (bulk)/g-C₃N₄ (nano-feuillets) en utilisant la mélamine modifiée par le glucose comme précurseur a été rapporté par **Sun et al. (2020)**. Néanmoins, en raison de la petite interface de contact formée par ces deux morphologies (2D et la 3D), les performances de séparation de charges photogénérées n'ont été améliorées que d'une façon limitée [255].

Récemment, une homojonction de g-C₃N₄ avec trois niveaux de cristallisation (tri-cristallinité) a été construite par **Guo Y et al. (2022)**. La différence de la cristallinité induit un déplacement du niveau de Fermi et des positions des bandes. Cette différence a construit un champ électrique interne (IEF) à l'interface avec une direction de cristallinité inférieure à supérieure. Ce champ électrique interne joue le rôle d'une force motrice pour la séparation et la migration des paires électrons/trous photogénérés dans le photocatalyseur. Ce qui favorise la formation des espèces réactives d'oxygène et accélère la dégradation des polluants organiques[256].

I.5.5 Applications de g-C₃N₄

La facilité des processus de modification, principalement par –dopage élémentaire ou couplage avec d'autres semi-conducteurs et construction des hétérojonctions— a contribué énormément à élargir le champ d'application du g-C₃N₄.

➤ Génération de dihydrogène

L'une des applications les plus significatives du g-C₃N₄ est le domaine de la décomposition de l'eau, où il a été démontré qu'il produit de l'hydrogène sous irradiation de lumière visible. Le processus photocatalytique de décomposition de l'eau implique le transfert d'électrons et de trous photoinduits par le g-C₃N₄, ce qui conduit à la production de dihydrogène et dioxygène [257]. Plusieurs études ont démontré l'utilisation du g-C₃N₄ comme photocatalyseur prometteur pour la décomposition de l'eau, ce qui en fait un candidat potentiel pour la production d'hydrogène renouvelable [258].

➤ Dans les dispositifs émetteurs de lumière

Actuellement, plusieurs travaux de recherche se concentrent sur la luminescence du g-C₃N₄ en raison de ses propriétés semi-conductrices. **Dong et al. (2013)** ont étudié systématiquement la photoluminescence du g-C₃N₄. En contrôlant continuellement la température de traitement, la région d'émission des échantillons s'étend de 400 nm à 510 nm, allant du bleu-violet au vert [259]. Des nanofeuillets de g-C₃N₄ ultrafines ont été préparés par **Zhang et al. (2013)** via exfoliation de g-C₃N₄ particulaire. Les nanofeuilles préparées ont montré des propriétés optiques impressionnantes. Leur rendement quantique de photoluminescence pourrait atteindre 19,6 % [260].

➤ g-C₃N₄ en tant que capteurs optiques

Le g-C₃N₄ est un composé dont la surface comporte des groupes NH₂/NH/N, ce qui lui permet d'absorber efficacement les ions métalliques par chélation ou réaction d'oxydoréduction. Contrairement à d'autres capteurs qui utilisent des récepteurs optiques sur des matériaux poreux, le g-C₃N₄ agit lui-même comme récepteur optique, ce qui lui confère une plus grande sensibilité [206]. **Lee et al. (2010)** ont étudié la faisabilité de la détection de traces d'ions métalliques dans une solution aqueuse à l'aide de g-C₃N₄ en tant que capteur optique en observant ses effets d'extinction de la photoluminescence. Ils ont rapporté que le g-C₃N₄ présente une excellente sensibilité pour le Cu²⁺. La photoluminescence est complètement éteinte par le Cu²⁺ sans interférence évidente avec d'autres ions métalliques, car les électrons photogénérés sont capturés par le Cu²⁺ [261].

➤ Réduction de CO₂

Une autre application importante du g-C₃N₄ est la réduction photocatalytique du CO₂ pour produire des hydrocarbures. il s'agit d'une approche attrayante pour résoudre les deux problèmes les plus recherchés, à savoir le problème de l'énergie et la pollution de l'environnement [262]. Le g-C₃N₄ présente un potentiel de bande de conduction hautement négatif, ce qui le rend adapté à la conduite de réactions de réduction du CO₂. La plupart des travaux actuels indiquent que le CO₂ est principalement réduit en produits monocarbones, tels que le CO, le méthanol[263] et le méthane [264].

➤ Dégradation photocatalytique

Le g-C₃N₄ est largement utilisé pour la dégradation photocatalytique de polluants organiques, tels que les colorants, les pesticides et les produits pharmaceutiques, en générant des espèces réactives de l'oxygène (ERO) par des réactions photocatalytiques. Ces ERO peuvent ensuite réagir avec les polluants organiques, conduisant à leur dégradation en produits moins dangereux. La dégradation photocatalytique des polluants organiques à l'aide de g-C₃N₄ a donné des résultats remarquables, ce qui en fait un candidat potentiel pour les applications d'assainissement de l'environnement. Certains travaux antérieurs sur la dégradation photocatalytique à l'aide de g-C₃N₄ et de ses composites sont résumés dans le **Tableau I.5**.

Tableau I. 5 Travaux antérieurs sur la dégradation photocatalytique en utilisant le g-C₃N₄ et ses composites.

Catalyseur	Polluant	Efficacité de dégradation	Source d'irradiation	Réf.
g-C ₃ N ₄ /Vo-ZnO	MO	93% dans 1h	Xe (300 W)	[265]
g-C ₃ N ₄ /Bi ₂ MoO ₆	BM	90% dans 40 min	LED (50 W)	[266]
g-C ₃ N ₄ /TiO ₂	Isoniazide	90.8% dans 4h		[267]
g-C ₃ N ₄ /Bi ₂₀ TiO ₃₂	RhB et Chlorophenol	98% dans 20 min 98.2% dans 1h	Xe (300 W)	[268]
Cr-SrTiO ₃ / g-C ₃ N ₄	RhB	97% dans 30 min	Xe (500 W) 420 nm	[269]
g-C ₃ N ₄ /AgBr	MO	78.9% dans 2h	Lampe à halogénures métalliques (λ > 420 nm)	[270]

$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$	RhB	100% dans 20 min	Xe (300 W) ($\lambda > 420 \text{ nm}$)	[271]
$\text{Ag}_2\text{CrO}_4 / \text{g-C}_3\text{N}_4$	MO	$K=0.0068 \text{ min}^{-1}$	Xe (300 W) ($\lambda > 420 \text{ nm}$)	[272]
$\text{Ag}_2\text{CrO}_4/ \text{g-C}_3\text{N}_4$	MO	90% dans 21 min	Xe (300 W) ($\lambda > 420 \text{ nm}$)	[273]
$\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_4\text{O}_7$	RhB, MB et Phenol	100% dans 70 min (RhB) 80% dans 90 min (MB), 93% dans 140 min (phénol)	Lampe à halogène 500 W (420-800 nm)	[274]
$\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$	Sulfamethoxa ole	$K=0.063 \text{ min}^{-1}$	Xe (300 W)	[275]
$\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{BiVO}_4$	RhB	88.3% dans 30 min	Xe (500 W)	[276]
$\text{Bi}_2\text{O}_3/ \text{g-C}_3\text{N}_4$	BM	90% dans 40 min	Xe (300 W) ($\lambda > 420 \text{ nm}$)	[277]
$\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{CeO}_2$	BM	75% dans 4 h	Lampe fluorescente 50 W ($\lambda > 400 \text{ nm}$)	[278]
$\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Au/BiOCl}$	RhB and TC	100% dans 40 min(RhB), 95% dans 80 min (TC)	Xe (500W)	[279]
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{g-C}_3\text{N}_4$	TC	92% dans 60%	100 W LED ($\lambda=420 \text{ nm}$)	[280]
$\text{N-ZnO/g-C}_3\text{N}_4$	MB	95% dans 90 min	Xe (300 W)	[281]

Références

1. Daughton, C. and T. Ternes, *Pharmaceuticals and Personal Care Products in the Environment: Agents of Subtle Change?* Environmental health perspectives, 1999. **107**: p. 907-38.
2. Chonova, T., et al., *Separate treatment of hospital and urban wastewaters: A real scale comparison of effluents and their effect on microbial communities*. Science of The Total Environment, 2016. **542**: p. 965-975.
3. khalidi-idrissi, A., et al., *Recent advances in the biological treatment of wastewater rich in emerging pollutants produced by pharmaceutical industrial discharges*. International Journal of Environmental Science and Technology, 2023. **20**(10): p. 11719-11740.
4. Fekadu, S., et al., *Pharmaceuticals in freshwater aquatic environments: A comparison of the African and European challenge*. Science of The Total Environment, 2019. **654**: p. 324-337.
5. Tran, N.H., M. Reinhard, and K.Y.-H. Gin, *Occurrence and fate of emerging contaminants in municipal wastewater treatment plants from different geographical regions-a review*. Water Research, 2018. **133**: p. 182-207.
6. Li, L., et al., *Occurrence and ecological risk assessment of selected antibiotics in the freshwater lakes along the middle and lower reaches of Yangtze River Basin*. Journal of Environmental Management, 2019. **249**: p. 109396.
7. Hernández-Tenorio, R., et al., *Review of occurrence of pharmaceuticals worldwide for estimating concentration ranges in aquatic environments at the end of the last decade*. Journal of Hazardous Materials Advances, 2022. **8**: p. 100172.
8. Gawad Ph.D, J. and S. Goyal, *AN OVERVIEW OF NSAIDS USED IN ANTI-INFLAMMATORY AND ANALGESIC ACTIVITY AND PREVENTION GASTROINTESTINAL DAMAGE*. Journal of Drug Discovery and Therapeutics, 2013. **1**: p. 41-51.
9. Chaiannuay, S., J.J. Allison, and J.R. Curtis, *Risks versus benefits of cyclooxygenase-2-selective nonsteroidal antiinflammatory drugs*. American Journal of Health-System Pharmacy, 2006. **63**(19): p. 1837-1851.
10. Samad, T., A. Sapirstein, and C. Woolf, *Prostanoids and pain: Unraveling mechanisms and revealing therapeutic targets*. Trends in molecular medicine, 2002. **8**: p. 390-6.
11. Ferrando-Climent, L., et al., *Comprehensive study of ibuprofen and its metabolites in activated sludge batch experiments and aquatic environment*. Science of The Total Environment, 2012. **438**: p. 404-413.
12. Kermia, A.E.B., D. Fouial-Djebbar, and M. Trari, *Occurrence, fate and removal efficiencies of pharmaceuticals in wastewater treatment plants (WWTPs) discharging in the coastal environment of Algiers*. Comptes Rendus Chimie, 2016. **19**(8): p. 963-970.
13. Amdany, R., L. Chimuka, and E. Cukrowska, *Determination of naproxen, ibuprofen and triclosan in wastewater using the polar organic chemical integrative sampler (POCIS): A laboratory calibration and field application*. Water SA, 2014. **40**: p. 407.
14. Keng, C.-L., et al., *Design of Peptide-Based Probes for the Microscale Detection of Reactive Oxygen Species*. Analytical Chemistry, 2017. **89**(20): p. 10883-10888.
15. SanJuan-Reyes, N., et al., *Effluent from an NSAID-Manufacturing Plant in Mexico Induces Oxidative Stress on Cyprinus carpio*. Water, Air, & Soil Pollution, 2013. **224**(9): p. 1689.
16. Grosser, T., E. Ricciotti, and G.A. FitzGerald, *The Cardiovascular Pharmacology of Nonsteroidal Anti-Inflammatory Drugs*. Trends in Pharmacological Sciences, 2017. **38**(8): p. 733-748.
17. Ahmad, M., et al., *Evaluation of naproxen-induced oxidative stress, hepatotoxicity and in-vivo genotoxicity in male Wistar rats*. Journal of Pharmaceutical Analysis, 2018. **8**.
18. Gómez-Oliván, L.M., et al., *Genotoxic response and oxidative stress induced by diclofenac, ibuprofen and naproxen in Daphnia magna*. Drug and Chemical Toxicology, 2014. **37**(4): p. 391-399.
19. Moreno Ríos, A.L., et al., *Pharmaceuticals as emerging pollutants: Case naproxen an overview*. Chemosphere, 2022. **291**: p. 132822.

20. Isidori, M., et al., *Ecotoxicity of naproxen and its phototransformation products*. Science of The Total Environment, 2005. **348**(1): p. 93-101.
21. Xu, C., et al., *Long-term exposure to the non-steroidal anti-inflammatory drug (NSAID) naproxen causes thyroid disruption in zebrafish at environmentally relevant concentrations*. Science of The Total Environment, 2019. **676**: p. 387-395.
22. Ding, T., et al., *Biodegradation of Naproxen by freshwater algae Cymbella sp. and Scenedesmus quadricauda and the comparative toxicity*. Bioresource Technology, 2017. **238**.
23. Wolecki, D., et al., *Simultaneous determination of non-steroidal anti-inflammatory drugs and natural estrogens in the mussels Mytilus edulis trossulus*. Talanta, 2019. **200**: p. 316-323.
24. Cory, W.C., et al., *Naproxen and Its Phototransformation Products: Persistence and Ecotoxicity to Toad Tadpoles (Anaxyrus terrestris), Individually and in Mixtures*. Environmental Toxicology and Chemistry, 2019. **38**(9): p. 2008-2019.
25. Fatih Dilekoglu, M. and M. Yapici, *Adsorption of naproxen pharmaceutical micropollutant from aqueous solutions on superior activated carbon synthesized from sheep manure: Kinetics, thermodynamics, and mechanism*. Journal of Molecular Liquids, 2023. **381**: p. 121839.
26. Wang, X., et al., *Adsorption of azo dyes and Naproxen by few-layer MXene immobilized with dialdehyde starch nanoparticles: Adsorption properties and statistical physics modeling*. Chemical Engineering Journal, 2023. **473**: p. 145385.
27. Feng, X., et al., *Enhanced adsorption of naproxen from aquatic environments by β -cyclodextrin-immobilized reduced graphene oxide*. Chemical Engineering Journal, 2021. **412**: p. 128710.
28. Mlunguza, N.Y., et al., *Adsorbents and removal strategies of non-steroidal anti-inflammatory drugs from contaminated water bodies*. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2019. **7**(3): p. 103142.
29. Górný, D., et al., *Naproxen ecotoxicity and biodegradation by Bacillus thuringiensis B1(2015b) strain*. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2019. **167**: p. 505-512.
30. Dzionek, A., et al., *Naproxen as environmental pollution, its effect on bacteria metabolism and degradation mechanism in immobilized Planococcus sp. S5*. Chemical Engineering Journal, 2023: p. 148174.
31. Zdarta, J., et al., *Robust biodegradation of naproxen and diclofenac by laccase immobilized using electrospun nanofibers with enhanced stability and reusability*. Materials Science and Engineering: C, 2019. **103**: p. 109789.
32. Matheswaran, M. and I.S. Moon, *Influence parameters in the ozonation of phenol wastewater treatment using bubble column reactor under continuous circulation*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2009. **15**(3): p. 287-292.
33. Patel, S., et al., *Ozone microbubble-aided intensification of degradation of naproxen in a plant prototype*. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2019. **7**(3): p. 103102.
34. Patel, S., et al., *Kinetics of ozonation and mass transfer of Pharmaceuticals Degraded by ozone fine bubbles in a plant prototype*. Heat and Mass Transfer, 2020. **56**.
35. Han, W.-R., et al., *Toxicity and assimilability evolution of oxidation byproducts during ozonation of trace organic contaminants*. Journal of Cleaner Production, 2022. **381**: p. 134879.
36. Deng, Y. and R. Zhao, *Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment*. Current Pollution Reports, 2015. **1**(3): p. 167-176.
37. Silva, L., et al., *Micropollutant Removal from Water by Membrane and Advanced Oxidation Processes—A Review*. Journal of Water Resource and Protection, 2017. **09**: p. 411-431.
38. Goskonda, S., W. James Catallo, and T. Junk, *Sonochemical degradation of aromatic organic pollutants*. Waste Management, 2002. **22**(3): p. 351-356.
39. Panizza, M. and G. Cerisola, *Electro-Fenton degradation of synthetic dyes*. Water Research, 2009. **43**(2): p. 339-344.
40. Wang, H., et al., *A review on heterogeneous photocatalysis for environmental remediation: From semiconductors to modification strategies*. Chinese Journal of Catalysis, 2022. **43**(2): p. 178-214.

41. Benssassi, M.E.H., et al., *First Evidence of a Photochemical Process Including an Iron-Aspartate Complex and its Use for Paracetamol Elimination from Aqueous Solution*. Journal of Photochemistry and Photobiology A Chemistry, 2021.
42. Ahmadpour, N., et al., *A potential natural solar light active photocatalyst using magnetic ZnFe₂O₄ @ TiO₂/Cu nanocomposite as a high performance and recyclable platform for degradation of naproxen from aqueous solution*. Journal of Cleaner Production, 2020. **268**: p. 122023.
43. Jallouli, N., et al., *UV and solar photo-degradation of naproxen: TiO₂ catalyst effect, reaction kinetics, products identification and toxicity assessment*. J Hazard Mater, 2016. **304**: p. 329-336.
44. Fu, K., et al., *Photocatalytic degradation of naproxen by Bi₂MoO₆/g-C₃N₄ heterojunction photocatalyst under visible light: Mechanisms, degradation pathway, and DFT calculation*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2021. **412**: p. 113235.
45. Ray, S.K., D. Dhakal, and S.W. Lee, *Rapid degradation of naproxen by AgBr- α -NiMoO₄ composite photocatalyst in visible light: Mechanism and pathways*. Chemical Engineering Journal, 2018. **347**: p. 836-848.
46. Méndez-Arriaga, F., J. Gimenez, and S. Esplugas, *Photolysis and TiO₂ Photocatalytic Treatment of Naproxen: Degradation, Mineralization, Intermediates and Toxicity*. 2008. **11**(3): p. 435-444.
47. Felis, E., et al., *Photochemical degradation of naproxen in the aquatic environment*. Water Science and Technology, 2007. **55**(12): p. 281-286.
48. Karimi, P. and M. Malakootian, *Optimization of photocatalytic degradation of naproxen from aqueous solutions with UV/ZnO process: Response Surface Methodology (RSM)*. Global Nest Journal, 2020. **22**: p. 369-380.
49. Marizcal-Barba, A., et al., *TiO₂-La₂O₃ as Photocatalysts in the Degradation of Naproxen*. Inorganics, 2022. **10**: p. 67.
50. Zhao, Z., et al., *Single-atom silver induced amorphization of hollow tubular g-C₃N₄ for enhanced visible light-driven photocatalytic degradation of naproxen*. Science of The Total Environment, 2020. **742**: p. 140642.
51. Peruchon, L., et al., *Photocatalytic efficiencies of self-cleaning glasses. Influence of physical factors*. Photochemical & Photobiological Sciences, 2009. **8**(7): p. 1040-1046.
52. Salvadores, F., O. Alfano, and M.d.I.M. Ballari, *ASSESSMENT OF THE INDOOR AIR PURIFICATION BY PHOTOCATALYTIC PAINTS*. Latin American Applied Research - An international journal, 2020. **50**: p. 71-76.
53. Wang, L. and J. Yu, *Chapter 1 - Principles of photocatalysis*, in *Interface Science and Technology*, J. Yu, et al., Editors. 2023, Elsevier. p. 1-52.
54. Kemacheevakul, P. and S. Chuangchote, *Photocatalytic Remediation of Organic Pollutants in Water*, in *Water Pollution and Remediation: Photocatalysis*, Inamuddin, M.I. Ahamed, and E. Lichtfouse, Editors. 2021, Springer International Publishing: Cham. p. 1-51.
55. Cieřla, P., et al., *Homogeneous photocatalysis by transition metal complexes in the environment*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2004. **224**(1): p. 17-33.
56. Ghouli, I., et al., *Fe(III)-citrate enhanced sunlight-driven photocatalysis of aqueous Carbamazepine*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2019. **378**: p. 147-155.
57. Dekkiche, B.A., et al., *Evidence of non-photo-Fenton degradation of ibuprofen upon UVA irradiation in the presence of Fe(III)/malonate*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2019. **382**: p. 111976.
58. Seraghni, N., et al., *Photodegradation of cresol red by a non-iron Fenton process under UV and sunlight irradiation: Effect of the copper(II)-organic acid complex activated by H₂O₂*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2021. **420**: p. 113485.
59. Braslavsky, S.E., *Glossary of terms used in photochemistry, 3rd edition (IUPAC Recommendations 2006)*. 2007. **79**(3): p. 293-465.
60. Gaya, U., *Heterogeneous Photocatalysis Using Inorganic Semiconductor Solids* 2013. 1-213.

61. He, X. and C. Zhang, *Recent advances in structure design for enhancing photocatalysis*. Journal of Materials Science, 2019. **54**: p. 1-21.
62. Akbari, A., et al., *Transition metal oxide nanoparticles as efficient catalysts in oxidation reactions*. Nano-Structures & Nano-Objects, 2018. **14**: p. 19-48.
63. Khan, M.M., S.F. Adil, and A. Al-Mayouf, *Metal oxides as photocatalysts*. Journal of Saudi Chemical Society, 2015. **19**(5): p. 462-464.
64. Li, H., et al., *Matching and adjusting energy band structures of Pd-modified sulphides (ZnS, In₂S₃ and CuS) and improving the photocatalytic activity of CO₂ photoreduction*. Nanoscale, 2020. **12**.
65. Ghoreishian, S.M., et al., *Full-spectrum-responsive Bi₂S₃@CdS S-scheme heterostructure with intimate ultrathin RGO toward photocatalytic Cr(VI) reduction and H₂O₂ production: Experimental and DFT studies*. Chemical Engineering Journal, 2021. **419**: p. 129530.
66. Hu, S., et al., *Effect of sulfur vacancies on the nitrogen photofixation performance of ternary metal sulfide photocatalysts*. Catalysis Science & Technology, 2016. **6**(15): p. 5884-5890.
67. Wang, J.-L., C. Wang, and W. Lin, *Metal–Organic Frameworks for Light Harvesting and Photocatalysis*. ACS Catalysis, 2012. **2**(12): p. 2630-2640.
68. Bordiga, S., et al., *Electronic and vibrational properties of a MOF-5 metal–organic framework: ZnO quantum dot behaviour*. Chemical Communications, 2004(20): p. 2300-2301.
69. Naser, S.A., K.O. Badmus, and L. Khotseng *Synthesis, Properties, and Applications of Metal Organic Frameworks Supported on Graphene Oxide*. Coatings, 2023. **13**, DOI: 10.3390/coatings13081456.
70. Banerjee, T., et al., *Polymer photocatalysts for solar-to-chemical energy conversion*. Nature Reviews Materials, 2021. **6**(2): p. 168-190.
71. Lan, Z.-A., et al., *Conjugated donor-acceptor polymer photocatalysts with electron-output “tentacles” for efficient hydrogen evolution*. Applied Catalysis B: Environmental, 2019. **245**: p. 596-603.
72. Sprick, R.S., et al., *Maximising the hydrogen evolution activity in organic photocatalysts by co-polymerisation*. Journal of Materials Chemistry A, 2018. **6**(25): p. 11994-12003.
73. Low, J., et al., *Heterojunction Photocatalysts*. Advanced Materials, 2017. **29**(20): p. 1601694.
74. Ghosh, N.G., A. Sarkar, and S.S. Zade, *The type-II n-n inorganic/organic nano-heterojunction of Ti³⁺ self-doped TiO₂ nanorods and conjugated co-polymers for photoelectrochemical water splitting and photocatalytic dye degradation*. Chemical Engineering Journal, 2021. **407**: p. 127227.
75. Serpone, N., et al., *Exploiting the interparticle electron transfer process in the photocatalysed oxidation of phenol, 2-chlorophenol and pentachlorophenol: chemical evidence for electron and hole transfer between coupled semiconductors*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 1995. **85**(3): p. 247-255.
76. Collins, R.N. and A.S. Kinsela, *The aqueous phase speciation and chemistry of cobalt in terrestrial environments*. Chemosphere, 2010. **79**(8): p. 763-771.
77. Pourret, O. and M.-P. Faucon, *Cobalt*, 2018. p. 291-294.
78. Pourret, O. and M.-P. Faucon, *Cobalt*, in *Encyclopedia of Geochemistry* 2018.
79. Gunn, G., *Critical Metals Handbook* 2013. 1-439.
80. Blackman, A., *Cobalt: Inorganic & Coordination Chemistry*, 2006.
81. <45 critical metals handbook.pdf>.
82. Hitzman, M., et al., *Cobalt—Styles of Deposits and the Search for Primary Deposits* 2017.
83. Blackman, A.G., *Cobalt: Inorganic & Coordination Chemistry Based in part on the article Cobalt: Inorganic & Coordination Chemistry by David A. Buckingham which appeared in the Encyclopedia of Inorganic Chemistry, First Edition, in Encyclopedia of Inorganic Chemistry* 2005.
84. McCullough, E. and N.T. Nassar, *Assessment of critical minerals: updated application of an early-warning screening methodology*. Mineral Economics, 2017. **30**(3): p. 257-272.
85. Yamada, K., *Cobalt: Its Role in Health and Disease*. Metal ions in life sciences, 2013. **13**: p. 295-320.

86. Mahey, S., et al., *A critical review on toxicity of cobalt and its bioremediation strategies*. SN Applied Sciences, 2020. **2**(7): p. 1279.
87. Xue, K., et al., *Cobalt exposure increases the risk of fibrosis of people living near E-waste recycling area*. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2021. **215**: p. 112145.
88. Lee, G. and G. Faure, *Processes Controlling Trace-Metal Transport in Surface Water Contaminated by Acid-Mine Drainage in the Ducktown Mining District, Tennessee*. Water, Air, and Soil Pollution, 2007. **186**: p. 221-232.
89. Tanizaki, Y., T. Shimokawa, and M. Nakamura, *Physicochemical speciation of trace elements in river waters by size fractionation*. Environmental Science & Technology, 1992. **26**(7): p. 1433-1444.
90. Pokrovsky, O.S., J. Schott, and B. Dupré, *Trace element fractionation and transport in boreal rivers and soil porewaters of permafrost-dominated basaltic terrain in Central Siberia*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2006. **70**(13): p. 3239-3260.
91. Pham, M.K. and J.-M. Garnier, *Distribution of Trace Elements Associated with Dissolved Compounds (<0.45 μm –1 nm) in Freshwater Using Coupled (Frontal Cascade) Ultrafiltration and Chromatographic Separations*. Environmental Science & Technology, 1998. **32**(4): p. 440-449.
92. Fasfous, I.I., et al., *Kinetics of Trace Metal Competition in the Freshwater Environment: Some Fundamental Characteristics*. Environmental Science & Technology, 2004. **38**(19): p. 4979-4986.
93. Garnier, J.-M., et al., *Kinetics of Trace Element Complexation with Suspended Matter and with Filterable Ligands in Freshwater*. Environmental Science & Technology, 1997. **31**(6): p. 1597-1606.
94. Smith, R.M. and A.E. Martell, *Inorganic Ligands*, in *Critical Stability Constants: Inorganic Complexes*, R.M. Smith and A.E. Martell, Editors. 1976, Springer US: Boston, MA. p. 1-129.
95. Saito, M.A., G. Rocap, and J.W. Moffett, *Production of cobalt binding ligands in a Synechococcus feature at the Costa Rica upwelling dome*. Limnology and Oceanography, 2005. **50**(1): p. 279-290.
96. Saito, M.A. and J.W. Moffett, *Complexation of cobalt by natural organic ligands in the Sargasso Sea as determined by a new high-sensitivity electrochemical cobalt speciation method suitable for open ocean work*. Marine Chemistry, 2001. **75**(1): p. 49-68.
97. Ellwood, M., et al., *Organic complexation of cobalt across the Antarctic Polar Front in the Southern Ocean*. Marine and Freshwater Research, 2005. **56**: p. 1069-1075.
98. Hodgson, J.F., H.R. Geering, and W.A. Norvell, *Micronutrient Cation Complexes in Soil Solution: Partition Between Complexed and Uncomplexed Forms by Solvent Extraction*. Soil Science Society of America Journal, 1965. **29**(6): p. 665-669.
99. Qian, J., et al., *Complexation of Cobalt by Natural Ligands in Freshwater*. Environmental Science & Technology, 1998. **32**(14): p. 2043-2050.
100. Glaus, M.A., W. Hummel, and L.R. Van Loon, *Trace metal–humate interactions. I. Experimental determination of conditional stability constants*. Applied Geochemistry, 2000. **15**(7): p. 953-973.
101. Kurk, D.N. and G.R. Choppin, *Determination of Co(II) and Ni(II)-humate stability constants at high ionic strength NaCl solutions*. 2000. **88**(9-11): p. 583-586.
102. Hamilton-Taylor, J., et al., *Laboratory measurements and modeling of metal-humic interactions under estuarine conditions*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2002. **66**(3): p. 403-415.
103. Monteil-Rivera, F. and J. Dumonceau, *Fluorescence spectrometry for quantitative characterization of cobalt(II) complexation by Leonardite humic acid*. (1618-2642 (Print)).
104. Chang, Z., et al., *A study on the metal binding of humic acid by multitracer technique*. 2006. **94**(1): p. 37-46.
105. Means, J.L., D.A. Crerar, and J.O. Duguid, *Migration of Radioactive Wastes: Radionuclide Mobilization by Complexing Agents*. Science, 1978. **200**(4349): p. 1477-1481.

106. Brooks, S.C., D.L. Taylor, and P.M. Jardine, *Reactive transport of EDTA-complexed cobalt in the presence of ferrihydrite*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1996. **60**(11): p. 1899-1908.
107. Jardine, P.M., G.K. Jacobs, and J.D. O'Dell, *Unsaturated Transport Processes in Undisturbed Heterogeneous Porous Media: II. Co-Contaminants*. *Soil Science Society of America Journal*, 1993. **57**(4): p. 954-962.
108. Singh, V. and D.T. Major, *Electronic Structure and Bonding in Co-Based Single and Mixed Valence Oxides: A Quantum Chemical Perspective*. *Inorganic Chemistry*, 2016. **55**(7): p. 3307-3315.
109. Qiao, L., et al., *Nature of the band gap and origin of the electro-/photo-activity of Co₃O₄*. *Journal of Materials Chemistry C*, 2013. **1**(31): p. 4628-4633.
110. Lu, T., et al., *Catalytic oxidation of volatile organic compounds over manganese-based oxide catalysts: Performance, deactivation and future opportunities*. *Separation and Purification Technology*, 2022. **296**: p. 121436.
111. Kong, F., et al., *Stability and Phase Transition of Cobalt Oxide Phases by Machine Learning Global Potential Energy Surface*. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2019. **123**.
112. Ikeda, Y., et al., *Spatial Inhomogeneity of Magnetic Moments in the Cobalt Oxide Spinel Co₃O₄*. *Physical Review B*, 2007. **75**: p. 054424.
113. Grimes, N.W., *The Spinel: Versatile Materials*. *Physics in Technology*, 2002. **6**: p. 22.
114. Gawali, S.R., et al., *Role of cobalt cations in short range antiferromagnetic Co₃O₄ nanoparticles: a thermal treatment approach to affecting phonon and magnetic properties*. *Scientific Reports*, 2018. **8**(1): p. 249.
115. Zhou, K., et al., *Morphology-controlled synthesis of Co₃O₄ by one step template-free hydrothermal method*. *Materials Research Bulletin*, 2015. **67**: p. 87-93.
116. Li, Y., et al., *Distinct impact of cobalt salt type on the morphology, microstructure, and electrochemical properties of Co₃O₄ synthesized by ultrasonic spray pyrolysis*. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017. **696**: p. 836-843.
117. Srivastava, A. and A. Katiyar, *10 - Zinc oxide nanostructures*, in *Ceramic Science and Engineering*, K.P. Misra and R.D.K. Misra, Editors. 2022, Elsevier. p. 235-262.
118. Virji, M.A. and A.B. Stefaniak, *8.06 - A Review of Engineered Nanomaterial Manufacturing Processes and Associated Exposures*, in *Comprehensive Materials Processing*, S. Hashmi, et al., Editors. 2014, Elsevier: Oxford. p. 103-125.
119. Dubey, S., et al., *Facile and green synthesis of highly dispersed cobalt oxide (Co₃O₄) nano powder: Characterization and screening of its eco-toxicity*. *Advanced Powder Technology*, 2018. **29**(11): p. 2583-2590.
120. Luo, Q., *5 - Nanoparticles inks*, in *Solution Processed Metal Oxide Thin Films for Electronic Applications*, Z. Cui and G. Korotcenkov, Editors. 2020, Elsevier. p. 63-82.
121. Zulfugarova, S., et al., *Synthesis of Transition Metal Ferrites (Co, Cu, Ni, Mn) by the Sol-Gel Method with Combustion and the Use of Microwave Processing*. *Қарағанды университетінің хабаршысы. Химия сериясы*, 2022. **108**.
122. Ravi Dhas, C., et al., *Visible light driven photocatalytic degradation of Rhodamine B and Direct Red using cobalt oxide nanoparticles*. *Ceramics International*, 2015. **41**(8): p. 9301-9313.
123. Malik, M.A., M.Y. Wani, and M.A. Hashim, *Microemulsion method: A novel route to synthesize organic and inorganic nanomaterials: 1st Nano Update*. *Arabian Journal of Chemistry*, 2012. **5**(4): p. 397-417.
124. Qiao, S.Z., J. Liu, and G. Qing Lu, *Chapter 21 - Synthetic Chemistry of Nanomaterials*, in *Modern Inorganic Synthetic Chemistry*, R. Xu, W. Pang, and Q. Huo, Editors. 2011, Elsevier: Amsterdam. p. 479-506.
125. Xu, R., et al., *Porous cobalt oxide (Co₃O₄) nanorods: Facile syntheses, optical property and application in lithium-ion batteries*. *Journal of Solid State Chemistry*, 2009. **182**(11): p. 3177-3182.

126. Song, H., L. Shen, and C. Wang, *Template-free method towards quadrate Co₃O₄ nanoboxes from cobalt coordination polymer nano-solids for high performance lithium ion battery anodes*. Journal of Materials Chemistry A, 2014. **2**(48): p. 20597-20604.
127. Liu, C., et al., *Microstructure and Electrochemical Performance of Co₃O₄ Nanopillars Calcinated at Various Temperatures*. J Nanosci Nanotechnol, 2018. **18**(3): p. 1887-1892.
128. Rahemi Ardekani, S., et al., *A comprehensive review on ultrasonic spray pyrolysis technique: Mechanism, main parameters and applications in condensed matter*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2019. **141**: p. 104631.
129. Shi, Y., et al., *Co₃O₄ and its composites for high-performance Li-ion batteries*. Chemical Engineering Journal, 2018. **343**: p. 427-446.
130. Dehno Khalaji, A., et al., *Co₃O₄ Nanoparticles : Synthesis, Characterization and Its Application as Performing Anode in Li-Ion Batteries*. Journal of Nanostructures, 2020. **10**(3): p. 607-612.
131. Wang, X., et al., *Selective crystal facets exposing of dumbbell-like Co₃O₄ towards high performances anode materials in lithium-ion batteries*. Materials Research Bulletin, 2016. **83**: p. 414-422.
132. Wang, J., et al., *Accurate Control of Multishelled Co₃O₄ Hollow Microspheres as High-Performance Anode Materials in Lithium-Ion Batteries*. Angewandte Chemie International Edition, 2013. **52**(25): p. 6417-6420.
133. Althomali, R.H. and W.A. Adeosun, *Wet chemically synthesized metal oxides nanoparticles, characterization and application in electrochemical energy storage: An updated review*. Synthetic Metals, 2023. **298**: p. 117424.
134. Clark, D.E. and W.H. Sutton, *Microwave Processing of Materials*. Annual Review of Materials Science, 1996. **26**(1): p. 299-331.
135. Chaouchi, M., et al., *Solvent-Free Microwave-Assisted Aromatic Nucleophilic Substitution – Synthesis of Aromatic Ethers*. European Journal of Organic Chemistry, 2002. **2002**(7): p. 1278-1283.
136. Vijayakumar, S., et al., *Microwave assisted synthesis of Co₃O₄ nanoparticles for high-performance supercapacitors*. Electrochimica Acta, 2013. **106**: p. 500-505.
137. Letsholathebe, D., et al., *Optical and structural stability of Co₃O₄ nanoparticles for photocatalytic applications*. Materials Today: Proceedings, 2021. **36**: p. 499-503.
138. Chaturvedi, A., et al. *Magnetic properties of Co₃O₄ nanoparticles fabricated by chemical synthesis*. in *2015 IEEE International Magnetism Conference (INTERMAG)*. 2015.
139. Yue, X., et al. *Electrochromic and Electrochemical Properties of Co₃O₄ Nanosheets Prepared by Hydrothermal Method*. Coatings, 2022. **12**, DOI: 10.3390/coatings12111682.
140. Han, X., et al., *Al- and Cr-doped Co₃O₄/CoO redox materials for thermochemical energy storage in concentrated solar power plants*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2023. **260**: p. 112475.
141. Wan, P., et al., *Ultrasmall Co₃O₄ nanoparticles as a long-lived high-rate lithium-ion battery anode*. Dalton Transactions, 2023. **52**(11): p. 3270-3274.
142. Umar, A., et al., *Perforated Co₃O₄ nanosheets as high-performing supercapacitor material*. Electrochimica Acta, 2021. **389**: p. 138661.
143. Wei, X., et al. *Recent Advances in Co₃O₄-Based Composites: Synthesis and Application in Combustion of Methane*. Nanomaterials, 2023. **13**, DOI: 10.3390/nano13131917.
144. Akter, A., et al., *Construction of F-doped Co₃O₄/Co₃O_{3.69}F_{0.31} nanocomposite for boosting photocatalytic removal of organics from industrial waste H₂O under visible-light*. Results in Engineering, 2022. **16**: p. 100672.
145. Edla, R., et al., *Highly photo-catalytically active hierarchical 3D porous/urchin nanostructured Co₃O₄ coating synthesized by Pulsed Laser Deposition*. Applied Catalysis B: Environmental, 2015. **166-167**: p. 475-484.
146. Hongyan, x., et al., *Effect of Zinc Acetate Concentration on Optimization of Photocatalytic Activity of p-Co₃O₄/n-ZnO Heterostructures*. Nanoscale Research Letters, 2018. **13**.

147. Chen, Y., et al., *Self-assembled Co₃O₄ porous nanostructures and their photocatalytic activity*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2009. **336**(1): p. 64-68.
148. Rabani, I., et al., *A facile mechanochemical preparation of Co₃O₄@g-C₃N₄ for application in supercapacitors and degradation of pollutants in water*. J Hazard Mater, 2021. **407**: p. 124360.
149. Afroz, K., et al., *A heterojunction strategy to improve the visible light sensitive water splitting performance of photocatalytic materials*. Journal of Materials Chemistry A, 2018. **6**(44): p. 21696-21718.
150. Yang, Q., et al., *Performance and mechanism of atrazine degradation using Co₃O₄/g-C₃N₄ hybrid photocatalyst with peroxymonosulfate under visible light irradiation*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2021. **614**: p. 126161.
151. Wang, Y., et al., *0D/2D Co₃O₄/TiO₂ Z-Scheme heterojunction for boosted photocatalytic degradation and mechanism investigation*. Applied Catalysis B: Environmental, 2020. **278**: p. 119298.
152. Liu, H., et al., *The novel p-Co₃O₄/n-I-Fe₂O₃ nano hollow spheres with the enhanced photocatalytic activity*. Chemical Physics Letters, 2020. **755**: p. 137702.
153. Aragaw, S.G., et al., *Green synthesis of p-Co₃O₄/n-ZnO composite catalyst with Eichhornia Crassipes plant extract mediated for methylene blue degradation under visible light irradiation*. Materials Research Express, 2020. **7**(9): p. 095508.
154. Regmi, C., et al., *Visible-light-driven S and W co-doped dendritic BiVO₄ for efficient photocatalytic degradation of naproxen and its mechanistic analysis*. Molecular Catalysis, 2018. **453**: p. 149-160.
155. Malefane, M.E., et al., *Fabrication of direct Z-scheme Co₃O₄/BiOI for ibuprofen and trimethoprim degradation under visible light irradiation*. Applied Surface Science, 2020. **514**: p. 145940.
156. Tan, C., et al., *Co₃O₄ nanoparticles-loaded BiOCl nanoplates with the dominant {001} facets: efficient photodegradation of organic dyes under visible light*. Applied Catalysis B: Environmental, 2014. **152-153**: p. 425-436.
157. Guo, J., et al., *Highly efficient activation of peroxymonosulfate by Co₃O₄/Bi₂MoO₆ p-n heterostructure composites for the degradation of norfloxacin under visible light irradiation*. Separation and Purification Technology, 2021. **259**: p. 118109.
158. Alhogbi, B.G., et al., *The efficacy of Co₃O₄ loaded WO₃ sheets for the enhanced photocatalytic removal of 2,4,6-trichlorophenol in natural sunlight exposure*. J Hazard Mater, 2020. **397**: p. 122835.
159. Wu, B., et al., *CeO₂/Co₃O₄ porous nanosheet prepared using rose petal as biotemplate for photo-catalytic degradation of organic contaminants*. Applied Surface Science, 2021. **543**: p. 148677.
160. Almenia, S.H., et al., *Design of mesoporous heterojunction CuCo₂O₄/Co₃O₄ photocatalyst with superior photocatalytic degradation of tetracycline*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2023. **438**: p. 114507.
161. Kehrer, J.P., J.D. Robertson, and C.V. Smith, 1.14 - *Free Radicals and Reactive Oxygen Species*, in *Comprehensive Toxicology (Second Edition)*, C.A. McQueen, Editor 2010, Elsevier: Oxford. p. 277-307.
162. Guerra-Rodríguez, S., et al. *Assessment of Sulfate Radical-Based Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment: A Review*. Water, 2018. **10**, DOI: 10.3390/w10121828.
163. Solís, R.R., F.J. Rivas, and M. Tierno, *Monopersulfate photocatalysis under 365 nm radiation. Direct oxidation and monopersulfate promoted photocatalysis of the herbicide tembotrione*. Journal of Environmental Management, 2016. **181**: p. 385-394.
164. Chen, G., et al., *The overlooked role of Co(OH)₂ in Co₃O₄ activated PMS system: Suppression of Co²⁺ leaching and enhanced degradation performance of antibiotics with rGO*. Separation and Purification Technology, 2023. **304**: p. 122203.

165. Shen, C.-H., et al., *Visible-light-driven activation of peroxymonosulfate for accelerating ciprofloxacin degradation using CeO₂/Co₃O₄ p-n heterojunction photocatalysts*. Chemical Engineering Journal, 2020. **391**: p. 123612.
166. Liu, R., et al., *Recent advancements in g-C₃N₄-based photocatalysts for photocatalytic CO₂ reduction: a mini review*. RSC Advances, 2020. **10**(49): p. 29408-29418.
167. Ong, W.-J., et al., *Graphitic Carbon Nitride (g-C₃N₄)-Based Photocatalysts for Artificial Photosynthesis and Environmental Remediation: Are We a Step Closer To Achieving Sustainability?* Chemical Reviews, 2016. **116**(12): p. 7159-7329.
168. Fu, J., et al., *g-C₃N₄-Based Heterostructured Photocatalysts*. Advanced Energy Materials, 2018. **8**(3): p. 1701503.
169. Gmelin, L., *Ueber einige Verbindungen des Melon's*. Annalen der Pharmacie, 1835. **15**(3): p. 252-258.
170. Franklin, E.C., *THE AMMONO CARBONIC ACIDS*. Journal of the American Chemical Society. **44**: p. 486-509.
171. Pauling, L. and J.H. Sturdivant, *The Structure of Cyameluric Acid, Hydromelononic Acid and Related Substances*. Proceedings of the National Academy of Sciences, 1937. **23**(12): p. 615-620.
172. Redemann, C.E. and H.J. Lucas, *Some Derivatives of Cyameluric Acid and Probable Structures of Melam, Melem and Melon*. Journal of the American Chemical Society, 1940. **62**(4): p. 842-846.
173. Finkel'shtein, A.I. and N.V. Spiridonova, *CHEMICAL PROPERTIES AND MOLECULAR STRUCTURE OF DERIVATIVES OF sym-HEPTAZINE [1,3,4,6,7,9,9b-HEPTAAZAPHENALENE, TRI-1,3,5-TRIAZINE]*. Russian Chemical Reviews, 1964. **33**(7): p. 400.
174. Cohen, M.L., *Calculation of bulk moduli of diamond and zinc-blende solids*. Physical Review B, 1985. **32**(12): p. 7988-7991.
175. Nesting, D.C. and J.V. Badding, *High-Pressure Synthesis of sp²-Bonded Carbon Nitrides*. Chemistry of Materials, 1996. **8**(7): p. 1535-1539.
176. Catchpole, K.R. and A. Polman, *Design principles for particle plasmon enhanced solar cells*. Applied Physics Letters, 2008. **93**(19): p. 191113.
177. Mohammadi, I., et al., *Solvothermal synthesis of g-C₃N₄ and ZnO nanoparticles on TiO₂ nanotube as photoanode in DSSC*. International Journal of Hydrogen Energy, 2020. **45**(38): p. 18831-18839.
178. Chubenko, E.B., et al., *Chemical Vapor Deposition of 2D Crystallized g-C₃N₄ Layered Films*. The Journal of Physical Chemistry C, 2022. **126**(9): p. 4710-4714.
179. Sun, X., et al., *Physical vapor deposition (PVD): a method to fabricate modified g-C₃N₄ sheets*. New Journal of Chemistry, 2019. **43**(17): p. 6683-6687.
180. Hong, Y., et al., *A direct one-step synthesis of ultrathin g-C₃N₄ nanosheets from thiourea for boosting solar photocatalytic H₂ evolution*. International Journal of Hydrogen Energy, 2019. **44**(14): p. 7194-7204.
181. Zhao, Z., et al., *Synthesis of graphitic carbon nitride from different precursors by fractional thermal polymerization method and their visible light induced photocatalytic activities*. Journal of Alloys and Compounds, 2017. **735**.
182. Vasiljević, J., I. Jerman, and B. Simoncic, *Graphitic Carbon Nitride as a New Sustainable Photocatalyst for Textile Functionalization*. Polymers, 2021. **13**: p. 2568.
183. Wang, X., et al., *A metal-free polymeric photocatalyst for hydrogen production from water under visible light*. Nature Materials, 2009. **8**(1): p. 76-80.
184. Jiménez-Calvo, P., *Synthesis, characterization, and performance of g-C₃N₄ based materials decorated with Au nanoparticles for (photo) catalytic applications*, 2019.
185. Jürgens, B., et al., *Melem (2,5,8-Triamino-tri-s-triazine), an Important Intermediate during Condensation of Melamine Rings to Graphitic Carbon Nitride: Synthesis, Structure Determination by X-ray Powder Diffractometry, Solid-State NMR, and Theoretical Studies*. Journal of the American Chemical Society, 2003. **125**(34): p. 10288-10300.

186. Papailias, I., et al., *Enhanced NO₂ abatement by alkaline-earth modified g-C₃N₄ nanocomposites for efficient air purification*. Applied Surface Science, 2018. **430**: p. 225-233.
187. Martin, D., et al., *Highly Efficient Photocatalytic H₂ Evolution from Water Using Visible Light and Structure-Controlled Graphitic Carbon Nitride*. Angewandte Chemie International Edition, 2014. **53**.
188. Shao, Y., et al., *Piezocatalytic performance difference of graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) derived from different precursors*. Chemical Physics Letters, 2022. **801**: p. 139748.
189. Jung, H., T.-T. Pham, and E.W. Shin, *Effect of g-C₃N₄ precursors on the morphological structures of g-C₃N₄/ZnO composite photocatalysts*. Journal of Alloys and Compounds, 2019. **788**: p. 1084-1092.
190. Papailias, I., et al., *Effect of processing temperature on structure and photocatalytic properties of g-C₃N₄*. Applied Surface Science, 2015. **358**: p. 278-286.
191. Li, Y., et al., *Effect of temperature on the synthesis of g-C₃N₄/montmorillonite and its visible-light photocatalytic properties*. Clays and Clay Minerals, 2022. **70**(4): p. 555-565.
192. Mo, Z., et al., *Synthesis of g-C₃N₄ at different temperatures for superior visible/UV photocatalytic performance and photoelectrochemical sensing of MB solution*. RSC Advances, 2015. **5**(123): p. 101552-101562.
193. Dong, F., et al., *Engineering the nanoarchitecture and texture of polymeric carbon nitride semiconductor for enhanced visible light photocatalytic activity*. Journal of Colloid and Interface Science, 2013. **401**: p. 70-79.
194. Cadan, F.M., C. Ribeiro, and E.B. Azevedo, *Improving g-C₃N₄:WO₃ Z-scheme photocatalytic performance under visible light by multivariate optimization of g-C₃N₄ synthesis*. Applied Surface Science, 2021. **537**: p. 147904.
195. Lau, V.W.-h., et al., *Low-Molecular-Weight Carbon Nitrides for Solar Hydrogen Evolution*. Journal of the American Chemical Society, 2015. **137**(3): p. 1064-1072.
196. Fang, L., et al., *Experimental study on the stability of graphitic C₃N₄ under high pressure and high temperature*. Diamond and Related Materials, 2011. **20**: p. 819-825.
197. Zhu, J., et al., *Graphitic Carbon Nitride: Synthesis, Properties, and Applications in Catalysis*. ACS Applied Materials & Interfaces, 2014. **6**(19): p. 16449-16465.
198. Dai, H., et al., *Synthesis and characterization of graphitic carbon nitride sub-microspheres using microwave method under mild condition*. Diamond and Related Materials, 2013. **38**: p. 109-117.
199. Zhang, Y., et al., *Activation of Carbon Nitride Solids by Protonation: Morphology Changes, Enhanced Ionic Conductivity, and Photoconduction Experiments*. Journal of the American Chemical Society, 2009. **131**(1): p. 50-51.
200. Zhu, B., et al., *First-principle calculation study of tri-s-triazine-based g-C₃N₄: A review*. Applied Catalysis B: Environmental, 2018. **224**: p. 983-999.
201. Zhu, W., H. Song, and Y. Lv, *Triazine-based graphitic carbon nitride: controllable synthesis and enhanced cataluminescent sensing for formic acid*. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2018. **410**(28): p. 7499-7509.
202. Murugesan, P., J.A. Moses, and A. Chinnaswamy, *Photocatalytic disinfection efficiency of 2D structure graphitic carbon nitride-based nanocomposites: a review*. Journal of Materials Science, 2019. **54**.
203. Martin, D.J., et al., *Highly Efficient Photocatalytic H₂ Evolution from Water using Visible Light and Structure-Controlled Graphitic Carbon Nitride*. Angewandte Chemie International Edition, 2014. **53**(35): p. 9240-9245.
204. Zhang, H. and A. Yu, *Photophysics and Photocatalysis of Carbon Nitride Synthesized at Different Temperatures*. The Journal of Physical Chemistry C, 2014. **118**(22): p. 11628-11635.
205. Tay, Q., et al., *Defect Engineered g-C₃N₄ for Efficient Visible Light Photocatalytic Hydrogen Production*. Chemistry of Materials, 2015. **27**(14): p. 4930-4933.

206. Dong, G., et al., *A fantastic graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) material: Electronic structure, photocatalytic and photoelectronic properties*. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 2014. **20**: p. 33-50.
207. Fanchini, G., et al., *Role of lone-pair interactions and local disorder in determining the interdependency of optical constants of $\text{g-C}_3\text{N}_4$ thin films*. Physical Review B, 2002. **66**(19): p. 195415.
208. Wang, X., et al., *Polymer Semiconductors for Artificial Photosynthesis: Hydrogen Evolution by Mesoporous Graphitic Carbon Nitride with Visible Light*. Journal of the American Chemical Society, 2009. **131**(5): p. 1680-1681.
209. Guan, R., et al., *Photocatalytic Performance and Mechanistic Research of ZnO/g-C₃N₄ on Degradation of Methyl Orange*. ACS Omega, 2019. **XXXX**.
210. Yuan, Y., et al., *High-yield synthesis and optical properties of g-C₃N₄*. Nanoscale, 2015. **7**(29): p. 12343-12350.
211. Wang, R., et al., *Facile one-step synthesis of porous graphene-like g-C₃N₄ rich in nitrogen vacancies for enhanced H₂ production from photocatalytic aqueous-phase reforming of methanol*. International Journal of Hydrogen Energy, 2021. **46**(1): p. 197-208.
212. Jiang, Y., et al., *Enhancement of photocatalytic hydrogen evolution activity of porous oxygen doped g-C₃N₄ with nitrogen defects induced by changing electron transition*. Applied Catalysis B: Environmental, 2019. **240**: p. 30-38.
213. Dong, G., et al., *Carbon vacancy regulated photoreduction of NO to N₂ over ultrathin g-C₃N₄ nanosheets*. Applied Catalysis B: Environmental, 2017. **218**: p. 515-524.
214. Chu, K., et al., *Filling the nitrogen vacancies with sulphur dopants in graphitic C₃N₄ for efficient and robust electrocatalytic nitrogen reduction*. Applied Catalysis B: Environmental, 2020. **267**: p. 118693.
215. Li, Y., et al., *Carbon vacancy in C₃N₄ nanotube: Electronic structure, photocatalysis mechanism and highly enhanced activity*. Applied Catalysis B: Environmental, 2020. **262**: p. 118281.
216. Yang, Z., et al., *Significantly narrowed bandgap and enhanced charge separation in porous, nitrogen-vacancy red g-C₃N₄ for visible light photocatalytic H₂ production*. Applied Surface Science, 2020. **504**: p. 144407.
217. Wang, Y., et al., *Synthesis of nitrogen vacancies g-C₃N₄ with increased crystallinity under the controlling of oxalyl dihydrazide: Visible-light-driven photocatalytic activity*. Applied Surface Science, 2020. **505**: p. 144576.
218. Ding, J., et al., *One-step fabrication of nitrogen-deficient carbon nitride through pyrolysis of melamine and 1,2,4-triazole for its enhanced photocatalytic degradation*. Green Chemical Engineering, 2021. **2**(3): p. 317-326.
219. Li, S., et al., *Effective photocatalytic H₂O₂ production under visible light irradiation at g-C₃N₄ modulated by carbon vacancies*. Applied Catalysis B: Environmental, 2016. **190**: p. 26-35.
220. Zhang, Z., et al., *Synthesis of g-C₃N₄ microrods with superficial C, N dual vacancies for enhanced photocatalytic organic pollutant removal and H₂O₂ production*. Journal of Alloys and Compounds, 2022. **904**: p. 164028.
221. Wang, T., et al., *Recent progress in g-C₃N₄ quantum dots: synthesis, properties and applications in photocatalytic degradation of organic pollutants*. Journal of Materials Chemistry A, 2020. **8**(2): p. 485-502.
222. Zhang, X., et al., *Single-Layered Graphitic-C₃N₄ Quantum Dots for Two-Photon Fluorescence Imaging of Cellular Nucleus*. Advanced Materials, 2014. **26**(26): p. 4438-4443.
223. Zhan, Y., et al., *A facile and one-pot synthesis of fluorescent graphitic carbon nitride quantum dots for bio-imaging applications*. New Journal of Chemistry, 2017. **41**(10): p. 3930-3938.
224. Mo, Z., *An All-Organic D-A System for Visible-Light-Driven Overall Water Splitting*. Small (Weinheim an der Bergstrasse, Germany), 2020. **16**.
225. Guo, S., et al., *Phosphorus-Doped Carbon Nitride Tubes with a Layered Micro-nanostructure for Enhanced Visible-Light Photocatalytic Hydrogen Evolution*. Angewandte Chemie International Edition, 2016. **55**(5): p. 1830-1834.

226. Xu, J., et al., *Chemical exfoliation of graphitic carbon nitride for efficient heterogeneous photocatalysis*. Journal of Materials Chemistry A, 2013. **1**(46): p. 14766-14772.
227. Wang, Y., et al., *Facile synthesis of oxygen doped carbon nitride hollow microsphere for photocatalysis*. Applied Catalysis B: Environmental, 2017. **206**: p. 417-425.
228. Tian, Y., et al., *Hydrothermal Synthesis of Graphitic Carbon Nitride–Bi₂WO₆ Heterojunctions with Enhanced Visible Light Photocatalytic Activities*. ACS Applied Materials & Interfaces, 2013. **5**(15): p. 7079-7085.
229. Chen, S., et al., *Fabrication and characterization of novel Z-scheme photocatalyst WO₃/g-C₃N₄ with high efficient visible light photocatalytic activity*. Materials Chemistry and Physics, 2015. **149-150**: p. 512-521.
230. Shi, W., et al., *Hydrothermal synthesis of InVO₄/Graphitic carbon nitride heterojunctions and excellent visible-light-driven photocatalytic performance for rhodamine B*. Journal of Alloys and Compounds, 2014. **612**: p. 143-148.
231. Kamal, S., et al., *Synthesis of boron doped C₃N₄/NiFe₂O₄ nanocomposite: An enhanced visible light photocatalyst for the degradation of methylene blue*. Results in Physics, 2019. **12**: p. 1238-1244.
232. Xie, M., et al., *Cobalt doped g-C₃N₄ activation of peroxymonosulfate for monochlorophenols degradation*. Chemical Engineering Journal, 2019. **360**: p. 1213-1222.
233. Liu, R., et al., *Ag-Modified g-C₃N₄ Prepared by a One-Step Calcination Method for Enhanced Catalytic Efficiency and Stability*. ACS Omega, 2020. **5**(31): p. 19615-19624.
234. Hayat, A., et al., *Graphitic carbon nitride (g-C₃N₄)–based semiconductor as a beneficial candidate in photocatalysis diversity*. International Journal of Hydrogen Energy, 2022. **47**(8): p. 5142-5191.
235. Lv, H., et al., *Synthesis of Sulfur-Doped 2D Graphitic Carbon Nitride Nanosheets for Efficient Photocatalytic Degradation of Phenol and Hydrogen Evolution*. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020. **12**(11): p. 12656-12667.
236. Yang, H., et al., *Three-dimensional flower-like phosphorus-doped g-C₃N₄ with a high surface area for visible-light photocatalytic hydrogen evolution*. Journal of Materials Chemistry A, 2018. **6**(34): p. 16485-16494.
237. Zhu, D. and Q. Zhou, *Nitrogen doped g-C₃N₄ with the extremely narrow band gap for excellent photocatalytic activities under visible light*. Applied Catalysis B: Environmental, 2021. **281**: p. 119474.
238. Yu, J., et al., *Enhanced photocatalytic performance of direct Z-scheme g-C₃N₄–TiO₂ photocatalysts for the decomposition of formaldehyde in air*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2013. **15**(39): p. 16883-16890.
239. Li, K., F.-Y. Su, and W.-D. Zhang, *Modification of g-C₃N₄ nanosheets by carbon quantum dots for highly efficient photocatalytic generation of hydrogen*. Applied Surface Science, 2016. **375**: p. 110-117.
240. Li, X., et al., *Engineering heterogeneous semiconductors for solar water splitting*. Journal of Materials Chemistry A, 2015. **3**(6): p. 2485-2534.
241. Liao, G., et al., *Emerging polymeric carbon nitride Z-scheme systems for photocatalysis*. Cell Reports Physical Science, 2021. **2**(3): p. 100355.
242. Xu, Q., et al., *S-Scheme Heterojunction Photocatalyst*. Chem, 2020. **6**(7): p. 1543-1559.
243. Fu, J., et al., *Ultrathin 2D/2D WO₃/g-C₃N₄ step-scheme H₂-production photocatalyst*. Applied Catalysis B: Environmental, 2019. **243**: p. 556-565.
244. Li, Y., et al., *Review on g-C₃N₄-based S-scheme heterojunction photocatalysts*. Journal of Materials Science & Technology, 2022. **125**: p. 128-144.
245. Xie, Q., et al., *Bifunctional S-scheme g-C₃N₄/Bi/BiVO₄ hybrid photocatalysts toward artificial carbon cycling*. Chinese Journal of Catalysis, 2020. **41**(1): p. 140-153.
246. Li, X., et al., *Enhanced photocatalytic degradation and H₂/H₂O₂ production performance of S-pCN/WO₂.72 S-scheme heterojunction with appropriate surface oxygen vacancies*. Nano Energy, 2021. **81**: p. 105671.

247. Zhang, B., et al., *Novel S-scheme 2D/2D BiOBr/g-C₃N₄ heterojunctions with enhanced photocatalytic activity*. Chinese Journal of Catalysis, 2021. **42**(9): p. 1519-1529.
248. Xia, P., et al., *Designing a 0D/2D S-Scheme Heterojunction over Polymeric Carbon Nitride for Visible-Light Photocatalytic Inactivation of Bacteria*. Angewandte Chemie International Edition, 2020. **59**(13): p. 5218-5225.
249. Yang, Y., et al., *Construction of an ultrathin S-scheme heterojunction based on few-layer g-C₃N₄ and monolayer Ti₃C₂T_x MXene for photocatalytic CO₂ reduction*. Solar RRL, 2021. **5**(2): p. 2000351.
250. Song, M., et al., *S-scheme bismuth vanadate and carbon nitride integrating with dual-functional bismuth nanoparticles toward co-efficiently removal formaldehyde under full spectrum light*. Journal of Colloid and Interface Science, 2021. **588**: p. 357-368.
251. Habibi-Yangjeh, A. and K. Pournemati, *A review on emerging homojunction photocatalysts with impressive performances for wastewater detoxification*. Critical Reviews in Environmental Science and Technology: p. 1-31.
252. Ma, P., et al., *Band alignment of homojunction by anchoring CN quantum dots on g-C₃N₄ (0D/2D) enhance photocatalytic hydrogen peroxide evolution*. Applied Catalysis B: Environmental, 2022. **300**: p. 120736.
253. Ba, G., et al., *Simultaneous formation of mesopores and homojunctions in graphite carbon nitride with enhanced optical absorption, charge separation and photocatalytic hydrogen evolution*. Applied Catalysis B: Environmental, 2019. **253**: p. 359-368.
254. Wang, H., et al., *Boosting Hot-Electron Generation: Exciton Dissociation at the Order–Disorder Interfaces in Polymeric Photocatalysts*. Journal of the American Chemical Society, 2017. **139**(6): p. 2468-2473.
255. Sun, S., et al., *Facile constructing of isotype g-C₃N₄(bulk)/g-C₃N₄(nanosheet) heterojunctions through thermal polymerization of single-source glucose-modified melamine: An efficient charge separation system for photocatalytic hydrogen production*. Applied Surface Science, 2020. **500**: p. 143985.
256. Guo, Y., et al., *Efficient degradation of organic pollutants by enhanced interfacial internal electric field induced via various crystallinity carbon nitride homojunction*. Applied Catalysis B: Environmental, 2022. **312**: p. 121388.
257. Che, Y., et al., *Enhancement of the Efficiency of g-C₃N₄ for Hydrogen Evolution by Bifunctionality of RuSe₂*. ACS Applied Energy Materials, 2022. **5**(5): p. 6080-6090.
258. Tan, M., et al., *Engineering of g-C₃N₄-based photocatalysts to enhance hydrogen evolution*. Advances in Colloid and Interface Science, 2021. **295**: p. 102488.
259. Zhang, Y., et al., *Synthesis and luminescence mechanism of multicolor-emitting g-C₃N₄ nanopowders by low temperature thermal condensation of melamine*. Scientific Reports, 2013. **3**(1): p. 1943.
260. Zhang, X., et al., *Enhanced Photoresponsive Ultrathin Graphitic-Phase C₃N₄ Nanosheets for Bioimaging*. Journal of the American Chemical Society, 2013. **135**(1): p. 18-21.
261. Lee, E.Z., et al., *Cubic Mesoporous Graphitic Carbon(IV) Nitride: An All-in-One Chemosensor for Selective Optical Sensing of Metal Ions*. Angewandte Chemie International Edition, 2010. **49**(50): p. 9706-9710.
262. Ghosh, U., A. Majumdar, and A. Pal, *Photocatalytic CO₂ reduction over g-C₃N₄ based heterostructures: Recent progress and prospects*. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021. **9**(1): p. 104631.
263. Yu, W., D. Xu, and T. Peng, *Enhanced photocatalytic activity of g-C₃N₄ for selective CO₂ reduction to CH₃OH via facile coupling of ZnO: a direct Z-scheme mechanism*. Journal of Materials Chemistry A, 2015. **3**(39): p. 19936-19947.
264. Omr, H.A.E., et al., *Design of sculptured SnS/g-C₃N₄ photocatalytic nanostructure for highly efficient and selective CO₂ conversion to methane*. Applied Catalysis B: Environmental, 2023. **324**: p. 122231.

265. Liu, Y., et al., *Enhanced visible-light photocatalytic activity of Z-scheme graphitic carbon nitride/oxygen vacancy-rich zinc oxide hybrid photocatalysts*. Chinese Journal of Catalysis, 2015. **36**(12): p. 2135-2144.
266. Lv, J., et al., *Facile synthesis of Z-scheme graphitic-C₃N₄/Bi₂MoO₆ nanocomposite for enhanced visible photocatalytic properties*. Applied Surface Science, 2015. **358**: p. 377-384.
267. Jo, W.-K. and T.S. Natarajan, *Influence of TiO₂ morphology on the photocatalytic efficiency of direct Z-scheme g-C₃N₄/TiO₂ photocatalysts for isoniazid degradation*. Chemical Engineering Journal, 2015. **281**: p. 549-565.
268. Yang, X., et al., *Tuning the Morphology of g-C₃N₄ for Improvement of Z-Scheme Photocatalytic Water Oxidation*. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015. **7**(28): p. 15285-15293.
269. Chen, X., et al., *A green and facile strategy for preparation of novel and stable Cr-doped SrTiO₃/g-C₃N₄ hybrid nanocomposites with enhanced visible light photocatalytic activity*. Journal of Alloys and Compounds, 2015. **647**: p. 456-462.
270. Feng, Y., et al., *The preparation and properties of a g-C₃N₄/AgBr nanocomposite photocatalyst based on protonation pretreatment*. New Journal of Chemistry, 2015. **39**(2): p. 1132-1138.
271. Wang, J., et al., *Facile synthesis of nanorod-type graphitic carbon nitride/Fe₂O₃ composite with enhanced photocatalytic performance*. Journal of Solid State Chemistry, 2016. **238**: p. 246-251.
272. Luo, J., et al., *Rational construction of Z-scheme Ag₂CrO₄/g-C₃N₄ composites with enhanced visible-light photocatalytic activity*. Applied Surface Science, 2016. **390**: p. 357-367.
273. Deng, Y., et al., *Facile fabrication of a direct Z-scheme Ag₂CrO₄/g-C₃N₄ photocatalyst with enhanced visible light photocatalytic activity*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2016. **421**: p. 209-221.
274. Sun, M., et al., *Fabrication of a novel Z-scheme g-C₃N₄/Bi₄O₇ heterojunction photocatalyst with enhanced visible light-driven activity toward organic pollutants*. Journal of Colloid and Interface Science, 2017. **501**: p. 123-132.
275. Zhou, L., et al., *Z-scheme mechanism of photogenerated carriers for hybrid photocatalyst Ag₃PO₄/g-C₃N₄ in degradation of sulfamethoxazole*. Journal of Colloid and Interface Science, 2017. **487**: p. 410-417.
276. Wang, Y., *A novel simulation method for predicting power outputs of wave energy converters*. Applied Ocean Research, 2018. **80**: p. 37-48.
277. Liu, S., et al., *Enhanced photocatalytic activity of direct Z-scheme Bi₂O₃/g-C₃N₄ composites via facile one-step fabrication*. Journal of Materials Research, 2018. **33**(10): p. 1391-1400.
278. Qiao, X., et al., *Cobalt and Nitrogen Co-Doped Graphene-Carbon Nanotube Aerogel as an Efficient Bifunctional Electrocatalyst for Oxygen Reduction and Evolution Reactions*. Catalysts, 2018. **8**, DOI: 10.3390/catal8070275.
279. Zhao, S., et al., *Fabrication of sandwich-structured g-C₃N₄/Au/BiOCl Z-scheme photocatalyst with enhanced photocatalytic performance under visible light irradiation*. Journal of Materials Science, 2018. **53**(8): p. 6008-6020.
280. Guo, T., et al., *A novel α -Fe₂O₃@g-C₃N₄ catalyst: Synthesis derived from Fe-based MOF and its superior photo-Fenton performance*. Applied Surface Science, 2019. **469**: p. 331-339.
281. Liu, Y., et al., *Cationized hyaluronic acid coated spanlastics for cyclosporine A ocular delivery: Prolonged ocular retention, enhanced corneal permeation and improved tear production*. International Journal of Pharmaceutics, 2019. **565**: p. 133-142.

CHAPITRE II TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Au cours de ce travail, nous avons fait appel à des méthodes expérimentales et techniques d'analyse, qui ont nécessité l'emploi de réactifs aussi bien dans l'étape de synthèse que dans l'étape d'analyse.

II.1 Produits chimiques utilisés

Divers produits chimiques ont été utilisés, certains dans la synthèse des semi-conducteurs, alors que d'autres ont été utilisés dans les essais effectués au cours des réactions photochimiques.

Le Tableau II. 1 regroupe la liste des réactifs utilisés ainsi que leur origine pour garantir la traçabilité et la reproductibilité des expériences menées.

Tableau II. 1. Réactifs utilisés

Nom	Formule	Source	Pureté
Les produits utilisés pour la synthèse des semi-conducteurs			
Chlorure de Cobalt	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Merck	99-102%
Melamine	$\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$	Biochem	---
Nitrate d'argent	AgNO_3	VWR chemicals	---
Phosphate de sodium	Na_2HPO_4	Panreac	98-100 %
Hydroxyde de sodium	NaOH	Biochem	>97%
Ethanol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Prolabo	Grade HPLC
Produits utilisés dans les tests photocatalytiques			
Peroxyde d'hydrogène	H_2O_2	Scharlau	---
Oxone (PMS)	$2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$	Sigma-aldrich	---
Nitrate de sodium	NaNO_3	Biochem	99%
Sulfate de sodium	Na_2SO_4	VWR chemicals	99%
Chlorure de sodium	NaCl	Biochem	99.5%
Acide acétique	CH_3COOH	Prolabo	$\geq 99.99\%$
Acide perchlorique	HClO_4	Merck	99.7%

Acide chlorhydrique	HCl	Merck	37%
Acide sulfurique	H ₂ SO ₄	Biochem	96-98%
Hydroxyde de sodium	NaOH	Biochem	>97%
Acetonitrile	CH ₃ CN	Honeywell	Grade HPLC
p-Benzoquinone	C ₆ H ₄ O ₂	Sigma-aldrich	≥98%
Azoture de sodium	NaN ₃	Sigma-aldrich	99.5%
Tert-butanol	C ₄ H ₁₀ O	Biochem	99.5%
Methanol	CH ₃ OH	Prolabo	Grade HPLC
Triethanolamine	C ₆ H ₁₅ NO ₃	Sigma-aldrich	98%

- **Substrat**

Le Naproxène (un anti-inflammatoire non stéroïdien) a été choisis comme polluant modèle étant donné que son mécanisme de dégradation a été bien établi dans le processus photocatalytique. Ce substrat a été obtenu à partir de Sigma-Aldrich et n'a pas subi de purification ultérieure avant utilisation.

II.2 Préparation des solutions

Les solutions utilisées dans cette étude ont été préparées à l'aide d'eau ultra-pure obtenue via un système milli-Q de la marque Millipore. Un pH-mètre de type HANNA HI 8521 a été utilisé pour mesurer le pH des différentes solutions. Avant l'ajustement, le pH-mètre a été étalonné en utilisant des solutions tampons commerciales ayant des pH de 4, 7 et 10. La solution mère de peroxyde d'hydrogène est préparée à partir d'une solution commerciale dont le titre déclaré est de 30 %, la solution mère de PMS est préparée en dissolvant la masse appropriée de poudre d'oxone soluble (2KHSO₅-KHSO₄-K₂SO₄) dans de l'eau ultra-pure. La solution mère du NPX est préparé à partir d'une poudre provenant du Sigma-Aldrich, les solutions filles du NPX ont été obtenues en diluant la solution mère dont la concentration initiale de [NPX] = 6 x 10⁻⁵ M.

II.3 Dispositifs d'irradiation

✓ Irradiation monochromatique à 365 nm

Les expériences de la dégradation photocatalytique ont été menées dans une enceinte cylindrique. Pour cela, une lampe UV de type Philips HPW 125W, qui émet principalement à une longueur d'onde de 365 nm (représentant plus de 80% de son spectre d'émission), a été installée verticalement à l'intérieur du cylindre. Un réacteur en Pyrex de diamètre de 3 cm a été positionné au centre de l'enceinte et entouré par un système de circulation d'eau pour prévenir le réchauffement des solutions pendant les expériences. La température a été maintenue à 20°C en utilisant un bain-marie à circulation. Pour assurer l'homogénéisation des solutions, celles-ci ont été agitées pendant l'irradiation. (**Figure II. 1**).

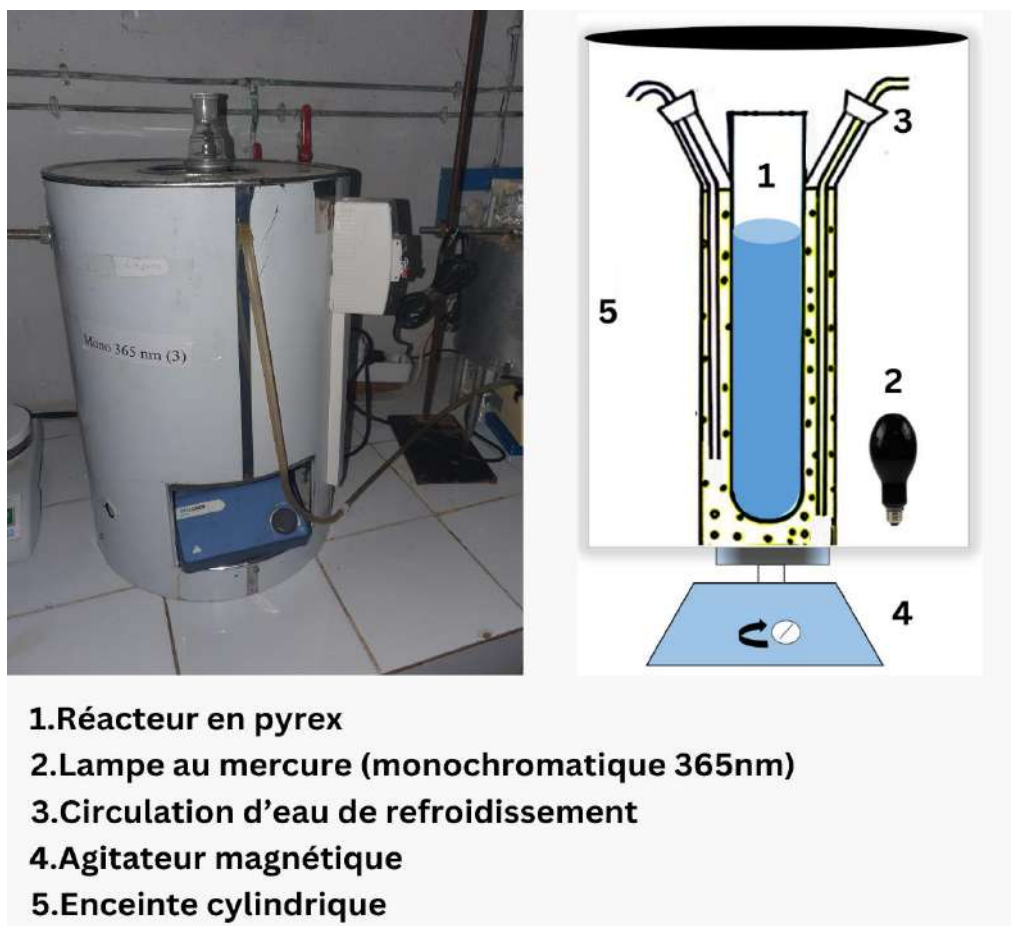


Figure II. 1. Dispositif d'irradiation monochromatique à 365 nm.

Pour les expériences menées sous irradiation polychromatique à 365 nm, une configuration et un montage identiques à celui décrit précédemment (monochromatique) ont été utilisés. Cependant la lampe a été remplacée par une lampe polychromatique (lampe au mercure polychromatique 25W).

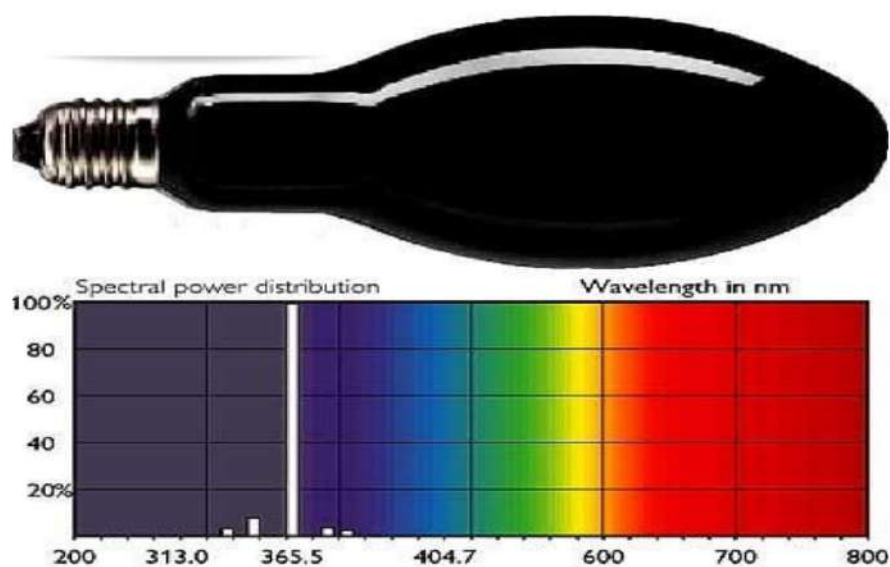


Figure II. 2. Lampe au mercure UV 365 nm monochromatique et son spectre d'émission [1].

✓ **Irradiations en lumière solaire simulée (SUNTEST CPS+)**

Les tests photocatalytiques sous irradiation solaire simulée ont été réalisés à l'aide d'un SUNTEST Atlas CPS+ équipé d'une lampe au xénon dont le spectre s'étale de 300 à 800 nm avec une intensité comprise entre 25 et 75 mW.Cm⁻² (**Figure II. 3**). La solution est placée dans un réacteur de forme cylindrique, au-dessus duquel se trouve la lampe xénon.



Figure II. 3. Dispositif d'irradiation Suntest Atlas CPS+.

✓ Irradiations en lumière solaire

Les essais photocatalytiques sous irradiation naturelle de la lumière solaire, ont été réalisés durant des jours ensoleillés à Constantine (Algérie), située à la latitude $36^{\circ} 34' N$ et à la longitude $6^{\circ} 62' E$. Pour ce faire, un réacteur en verre Pyrex de forme cylindrique a été positionné verticalement et le milieu réactionnel a subi une agitation magnétique d'une façon continue. Le montage de l'expérience accomplie sous irradiation solaire est présenté ci-dessous (*Figure II.4*).



Figure II. 4. Montage expérimental du système d'irradiation solaire.

Pour exploiter efficacement l'énergie solaire par photocatalyse, il est essentiel de bien connaître le spectre solaire. La majeure partie du rayonnement solaire atteignant la surface terrestre a une longueur d'onde allant de 300 à 2500 nm, couvrant la lumière UV, la lumière visible et la lumière infrarouge proche (NIR). Le spectre solaire est composé de 3 % à 5 % de rayonnement ultraviolet, de 42 % à 43 % de rayonnement visible et de 52 % à 55 % de rayonnement infrarouge proche (*Figure II.5*) [2, 3].

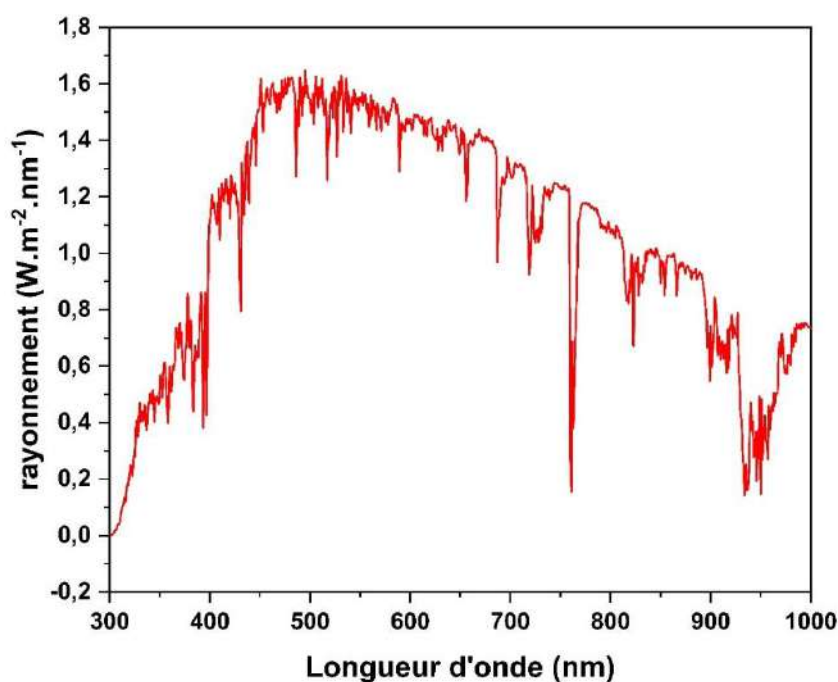


Figure II. 5. Spectre de la lumière solaire dans l'espace en fonction de la longueur d'onde.

Source des données pour cette image "The National Renewable Energy Laboratory".

➤ Mesure de l'éclairement

Le flux photonique de la lumière solaire à 365 nm, a été quantifié en utilisant un radiomètre VLX-3W. Ce radiomètre est capable de mesurer rapidement et précisément l'intensité des rayonnements UV sans nécessiter sans nécessité de calibration fréquente. Le VLX-3W est équipé d'une sonde photoélectrique CX-365 conçue pour la zone spectrale UVA, qui permet de mesurer l'intensité de l'irradiation en mW/cm^2 .

En effet, en utilisant la sonde CX-365, les intensités du rayonnement situé à 365 nm ont été mesurées et les valeurs relevées sont 2.33, 0.46 et 2.68 mW/cm^2 , respectivement pour la lampe monochromatique, la lampe polychromatique et la lumière du soleil.

II.4 Moyens d'analyse

Au cours de ce travail les méthodes d'analyse adoptées se regroupent en deux catégories celles qui ont été utilisées dans le suivi du mélange réactionnels lors des réactions photochimiques et celles qui ont servi à la caractérisation des semi-conducteurs synthétisés. Ces dernières ont fait appel à des laboratoires spécialisés en plus de ceux qui se trouvent au niveau de notre laboratoire LSTE.

Moyens d'analyse de suivi de réaction

- **Spectroscopie d'absorption UV-Visible**

Pour l'enregistrement et le traitement des spectres d'absorption UV-Visible, un spectrophotomètre Shimadzu UV-1900 i, équipé de deux lampes (tungstène et deutérium) a été utilisé (**Figure II.6**). Les mesures ont été effectuées en une cuve en quartz ayant un trajet optique de 1 cm.

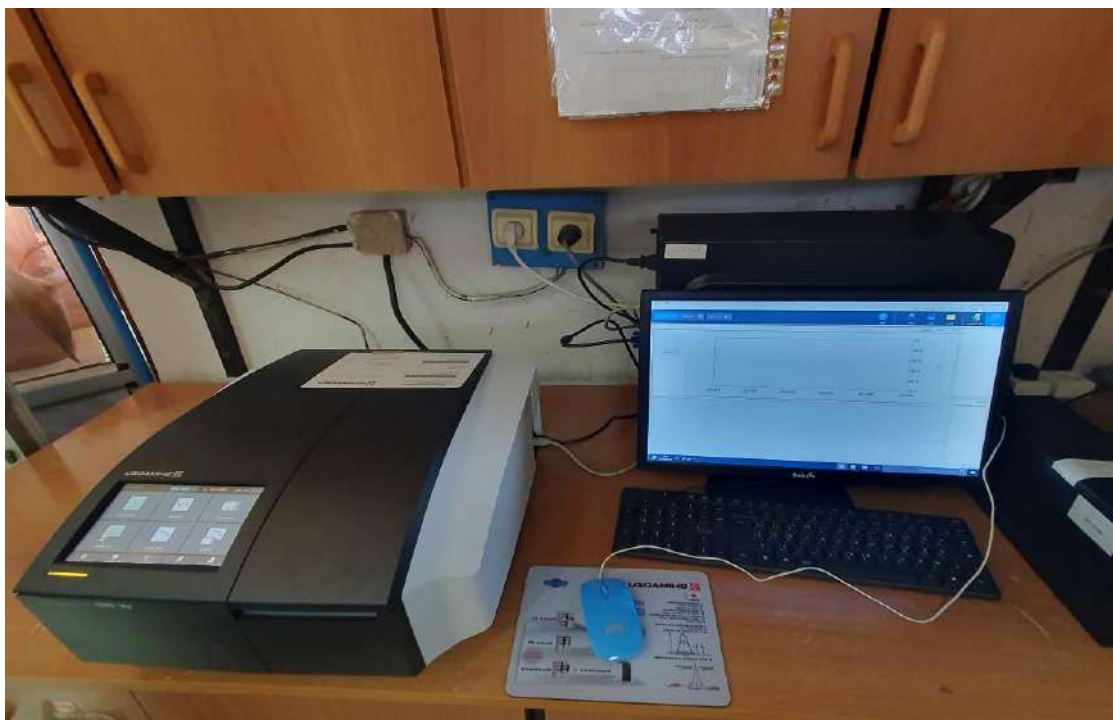


Figure II. 6. Spectrophotomètre UV / Visible

- **Chromatographie liquide à haute performance (HPLC)**

La chromatographie liquide à haute performance (HPLC) est une méthode analytique couramment utilisée pour séparer, identifier et quantifier les composés présents dans un échantillon. Cette technique repose sur les différences d'interaction entre chaque molécule de l'échantillon et les deux phases, la phase mobile et la phase stationnaire.

Dans notre étude, nous avons utilisé une méthode HPLC en phase inverse. Dans cette configuration, la phase stationnaire est apolaire, tandis que la phase mobile est polaire. Pour la quantification du substrat, nous avons utilisé un système Shimadzu LC-20C équipé d'une colonne Discovery® HS C18 et d'un détecteur SPD-20A (**Figure II.7**).

La phase mobile que nous avons utilisée est un mélange composé à parts égales (50/50, v/v) d'acétonitrile et d'une solution aqueuse d'acide acétique à 0,01%. Nous avons maintenu un débit constant de 1,0 ml/min pendant l'analyse et la longueur d'onde de détection a été déterminée à 230 nm.

Le logiciel "Labcreation" a été utilisé pour contrôler le système, pour sauvegarder et traiter les chromatogrammes obtenus.



Figure II. 7. HPLC Shimadzu LC20.

- **La demande chimique en oxygène (DCO)**

La DCO est une mesure de l'équivalent en oxygène qui peut être consommée par la matière organique dans les échantillons d'eau qui sont susceptibles d'être oxydés par un oxydant chimique puissant. Elle repose sur l'utilisation d'une solution oxydante, en particulier du bichromate de potassium dans de l'acide sulfurique concentré, qui est en contact avec un échantillon d'eau pendant 2 heures de minéralisation à une température de 148°C. La consommation de l'oxydant $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ qui se transforme en Cr^{3+} lors de l'oxydation de la matière organique, est déterminée en calculant la différence entre sa concentration initiale et sa concentration finale, à l'aide d'un dosage spectrophotométrique.

Dans ce travail, la DCO a été déterminée en utilisant la méthode développée par **Thomas et Mazas** [4]. Le protocole d'analyse commence par un nettoyage minutieux des tubes suivi d'un séchage en étuve pour éliminer toute trace d'humidité. Par la suite, les réactifs suivants sont introduits:

- 3 ml d'une solution de (0,66 g d' AgSO_4 dans 100 ml d'acide sulfurique concentré).
- 0,1 g de sulfate de mercure.
- 1 ml de dichromate de potassium ($8,33 \times 10^{-3}$ M).
- 2 ml d'échantillon prélevé précédemment (ou de l'eau ultra-pure pour le blanc).

Après avoir scellé hermétiquement et homogénéisé les échantillons, les tubes ont été placés dans un thermoréacteur WTW.CR3200 pendant 2 heures à 148°C . La mesure de l'absorbance des échantillons a été effectuée à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible à 440 nm, longueur d'onde correspondant à la bande d'absorption maximale du dichromate de potassium. La courbe d'étalonnage qui trace la relation entre l'absorbance et la DCO est illustrée sur la **Figure II.8**.

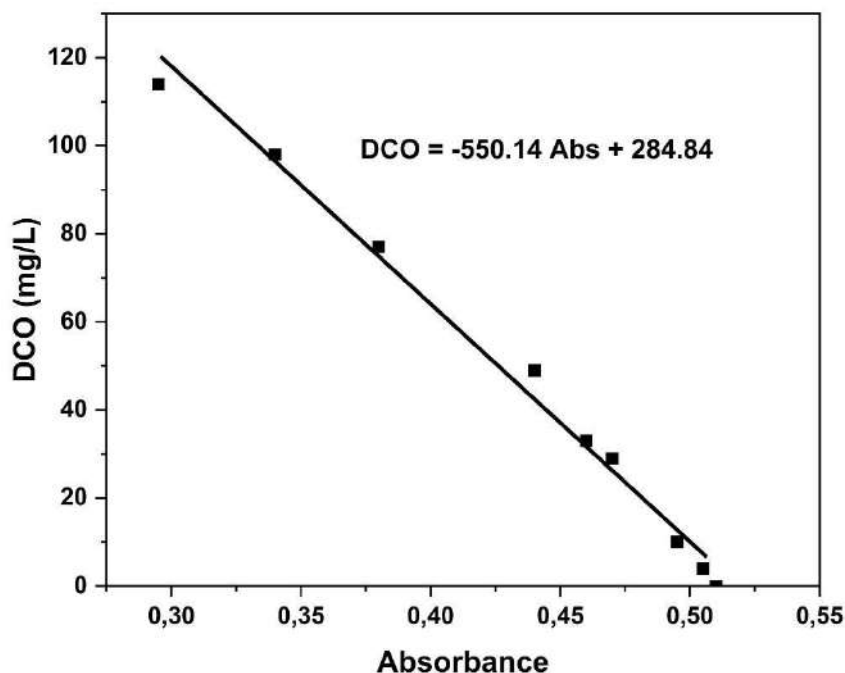


Figure II. 8. Courbe d'étalonnage de la DCO.

Moyens d'analyse pour la caractérisation des semi-conducteurs

- **Diffraction des rayons X sur poudre**

La diffraction des rayons X sur poudre est une technique utilisée pour identifier la structure d'un matériau cristallin. Elle consiste à appliquer un faisceau de rayons X à un échantillon de poudre et, en mesurant les angles et les intensités des diffractions des rayons X, Cette démarche permet ensuite de déduire des informations sur la disposition des atomes ou des molécules dans l'échantillon [5]. La structure cristalline des échantillons a été déterminée à l'aide d'un instrument de diffraction des rayons X sur poudre (Bruker D8 Advance), avec une irradiation Cu K α ($\lambda = 0,154$ nm) à 40 kV et 40 mA (**Figure II. 9**)



Figure II. 9. Diffractomètre des ray-X sur poudre Burker D8 Advanced.

- **Microscope électronique à balayage (MEB/EDS)**

Le microscope électronique à balayage (MEB) utilise un flux concentré d'électrons à haute énergie. Les électrons interagissent avec les atomes de l'échantillon, produisant divers signaux qui fournissent des informations sur l'échantillon, notamment ses caractéristiques de surface (texture), sa morphologie et sa composition chimique. La spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS) fournit une analyse de la composition élémentaire et chimique d'un échantillon par le biais d'un microscope électronique [6]. Le microscope électronique à balayage (Thermo Scientific Prisma EX) couplée à un détecteur EDS (**Figure II. 10**) a été utilisé pour examiner la morphologie et la composition élémentaire des échantillons.

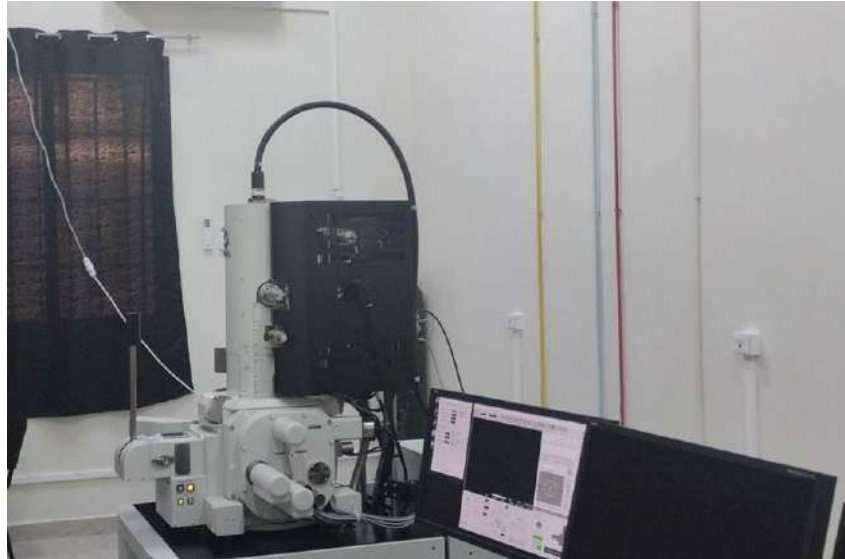


Figure II. 10. Microscope électronique à balayage Thermo scientific prisma EX.

- **La spectrométrie UV-Vis de réflexion et de diffusion SRD**

La SRD est utilisée pour déterminer la bande interdite (E_g) des matériaux solides (film mince ou poudre). Elle est basée sur la réflexion diffuse, où l'angle de réflexion n'est pas égal à l'angle d'incidence [7]. L'absorbance du matériau est mesurée dans la plage de longueur d'onde 200-800 nm. L'échantillon de poudre est compacté en une pastille et utilisé avec une référence standard (par exemple, le sulfate de baryum). La bande interdite est calculée après avoir tracé le diagramme de Tauc selon l'équation suivante :

$$Eq \text{ tauc : } (\alpha h\nu)^n = A (h\nu - E_g) \quad (II.1)$$

E_g : désigne l'énergie de bande interdite.

h : constant de planck.

ν : la fréquence des photons incidents.

α : coefficient d'absorption.

n : une constante qui dépend de la nature du band interdite, elle vaut 2 pour un band gap direct et 1/2 pour un band gap indirect.

Les spectres de réflexion-diffusion UV-vis (SRD) ont été réalisés à l'aide d'un spectrophotomètre Agilent Cary 60 avec une gamme de longueurs d'onde de 250-800 nm, en utilisant $BaSO_4$ comme référence (**Figure II.11**).



Figure II. 11. Spectrophotomètre uv-visible Agilent cary 60.

- **Spectroscopie infrarouge FT-IR**

Le FT-IR est basé sur l'identification des groupes fonctionnels au sein des molécules, qui vibrent (soit par élongation, soit par déformation de différentes manières) lorsqu'ils sont exposés à des longueurs d'onde de lumière spécifiques. Ces vibrations et leur intensité (% de transmission) sont tracées en fonction de la fréquence de la lumière (cm^{-1}) pour produire un spectre FTIR [8]. Les spectres infrarouges à transformée de Fourier (FTIR) ont été effectués sur Bruker Invenio R.

- **Brunauer-Emmett-Teller (BET)**

La méthode Brunauer-Emmett-Teller (BET) est fréquemment utilisée pour déterminer la surface spécifique des matériaux, qui représente la surface accessible. Elle est déterminée par l'adsorption de gaz, généralement sur la base de mesures de l'isotherme d'adsorption d'azote à 77 K. La théorie BET est applicable aux systèmes d'adsorption multicouches. Les données de l'isotherme de d'adsorption, qui montre la relation entre la quantité de gaz adsorbé et la pression d'équilibre, peuvent être collectées pour déduire les caractéristiques des nanomatériaux [9].

La surface spécifique (BET) et le volume des pores ont été mesurés par l'adsorption de N_2 à 77,35 K à l'aide d'Autosorb Iq. Avant les mesures, les échantillons ont été dégazés à 150 °C pendant 10 heures (**Figure II.12**).



Figure II. 12. Instrument automatisé de sorption de gaz autosorb IQ.

- **Détermination du point de Zéro charge (PZC)**

Les valeurs du point de charge nulle (PZC) pour les échantillons ont été déterminées à l'aide d'une méthode d'addition de sel [10]. Il s'agit de préparer plusieurs solutions de NaCl (50 ml, 0,01 M) et d'ajuster les valeurs de pH de ces solutions avec de l'acide chlorhydrique (1 M) ou de l'hydroxyde de sodium (1 M). Une fois le pH est fixé, 0,05 g de catalyseur est ajouté à la solution, puis celle-ci est agitée pendant 24 heures. Le pH final est enregistré. Le point où $\text{pH}_{\text{initial}} = \text{pH}_{\text{final}}$ correspond au pzc du catalyseur.

II.5 Synthèse des photocatalyseurs

Comme mentionné dans la partie bibliographique, les oxydes de métaux ont montré leurs aptitudes à initier des réactions photochimiques en solution aqueuse et en phase hétérogène. Au niveau du laboratoire LSTE, plusieurs synthèses d'oxydes de métaux ont été réalisées et sont tous concentrés sur l'oxyde de fer [11-14]. Pour une extension regroupant certains métaux proches du fer nous avons choisi un oxyde de cobalt en première expérience. Dans une seconde étape nous nous sommes penchés sur le nitrure graphitique ($\text{g-C}_3\text{N}_4$) en tant que polymère conjugué intrigant [15]. Par la suite, en nous appuyant sur les résultats obtenus, nous avons envisagé d'améliorer les performances photocatalytiques du $\text{g-C}_3\text{N}_4$ via modification de la morphologie,

la construction des composites par association avec d'autres matériaux semi-conducteurs, à savoir Co_3O_4 et Ag_3PO_4 . Les catalyseurs de cette étude ont été synthétisés à l'aide de diverses méthodes adaptées à chaque catalyseur spécifique.

II.5.1 Synthèse de l'oxyde de Cobalt Co_3O_4 :

La synthèse a été initiée par l'utilisation de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, de NaOH et d'eau ultra pure. Les chlorure de cobalt hexahydraté et le NaOH ont été mélangés dans 100 ml d'eau à des concentrations finales de 20 mM ($\sim 0,49816$ g) et 0,3 M (1,2 g), respectivement, sous agitation constante pendant 15-20 min. Le pH de la solution colorée en marron ainsi obtenue a été mesuré d'être 13. Par la suite, la solution a été transférée dans un ballon à reflux. Ce reflux a duré pendant 1 h à 90 °C. Il est à noter, que la couleur de la solution passe du marron au noir lorsque le temps de reflux augmente. A la fin de la réaction on laisse la solution à décanter et le produit ainsi obtenu est lavé avec de l'eau ultra pure et l'éthanol absolue afin d'éliminer les impuretés [16]. L'échantillon est séché à une température de 60°C pendant la nuit (**Figure II. 13**).

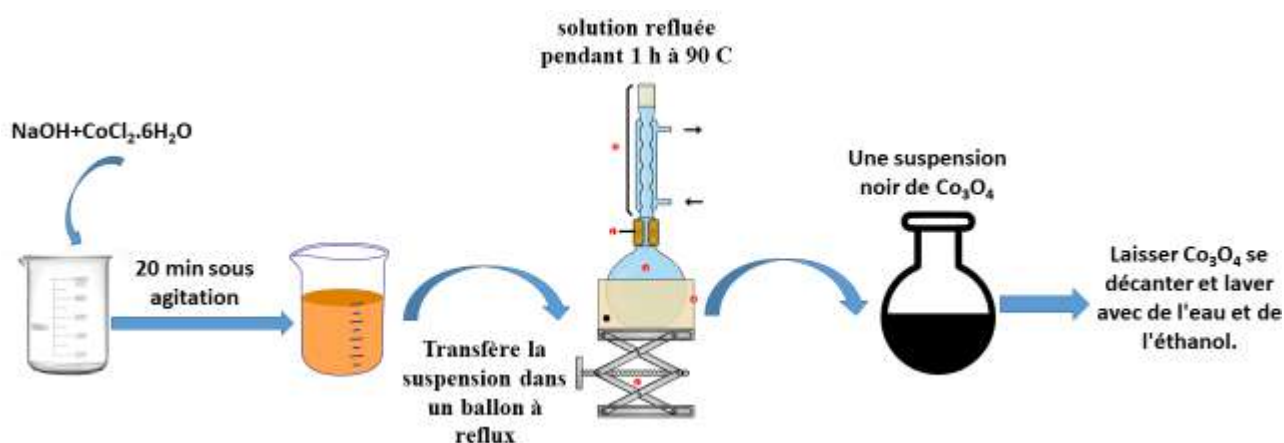


Figure II. 13. Schéma de synthèse de l'oxyde de Cobalt Co_3O_4 .

II.5.2 Synthèse du g- C_3N_4 particulaire "bulk"

Les particules de g- C_3N_4 ont été synthétisées par une stratégie de polymérisation thermique. En effet, 10 g de mélamine ont été mis dans un creuset à couvercle. Ensuite, la poudre a été chauffée à 600°C pendant 3 h, avec une vitesse de chauffage de (5°C/min). Le creuset à couvercle est utilisé pour éviter la volatilisation de la poudre de mélamine. L'échantillon obtenu est une poudre jaune qui a été broyée dans un mortier et étiquetée 'BCN' Bulk g- C_3N_4 [17]. C'est la forme particulaire qui servira dans la suite dans la synthèse de g- C_3N_4 en forme de feuilles.

II.5.3 Synthèse de g-C₃N₄ en forme de feuilles

La substance jaune obtenue, "BCN", a été chauffée à 520°C pendant 3 heures dans un creuset ouvert. Au cours de ce processus, le creuset ouvert a été utilisé pour induire l'exfoliation du g-C₃N₄ en une morphologie laminée et ce par oxydation des liaisons hydrogènes au sein des couches de g-C₃N₄. Une réduction notable du poids et de la densité du matériau a été observée, confirmant la réussite de l'exfoliation. Le produit résultant, de couleur jaune clair, a été étiqueté comme g-C₃N₄ en forme de feuille "SCN"[18, 19] (*Figure. II. 14*).

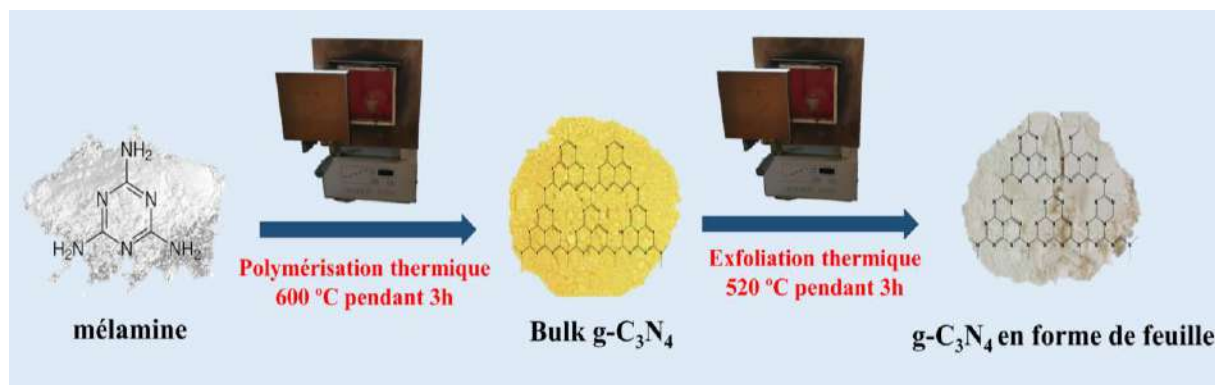


Figure II. 14. Schéma de synthèse de différentes formes g-C₃N₄.

II.5.4 Synthèse du composite Co₃O₄/g-C₃N₄ :

Les photocatalyseurs Co₃O₄/g-C₃N₄ avec différentes teneurs en Co₃O₄, ont été synthétisés par un processus de croissance in situ. Des photocatalyseurs Co₃O₄/g-C₃N₄ avec différentes teneurs en Co₃O₄ ont été synthétisés par un processus de croissance in situ, dans lequel des nanoparticules de taille et de forme contrôlées, sont formées directement par voie chimique à partir d'ions métalliques sur le support cible [20]. 1 g de g-C₃N₄ a été dispersé dans 50 ml d'éthanol par ultrasons pendant 30 minutes. Ensuite, 50 ml d'éthanol contenant la masse appropriée de Co(CH₃COO)₂.4H₂O ont été ajoutés, goutte à goutte, à la solution précédente. Le mélange résultant a été placé dans un autoclave et chauffé à 150°C pendant 4 h. Le produit final a été isolé par centrifugation, lavé avec de l'eau ultra pure et de l'éthanol trois fois, puis séché à 60 °C pendant une nuit.

II.5.5 Synthèse du composite Ag₃PO₄/g-C₃N₄

Les composites Ag₃PO₄/g-C₃N₄ à différentes teneurs en Ag₃PO₄, ont été synthétisés en combinant l'assemblage électrostatique d'Ag⁺ et de g-C₃N₄ avec un processus d'échange d'ions en solution. Dans la procédure de synthèse, 0.2 g de g-C₃N₄ a d'abord été soumise à des ultrasons dans de l'eau ultra pure (50 mL) pour donner des dispersions aqueuses. Ensuite, 30 ml d'une solution aqueuse d'AgNO₃ (0,3 M) ont été ajoutés lentement dans la dispersion de g-

C_3N_4 . Après cette addition, le mélange obtenu a été agité doucement pendant 5 min. Enfin, l'addition goutte à goutte d'une solution aqueuse de Na_2HPO_4 (0,1 M, 30 ml) dans le mélange $Ag^+/g-C_3N_4$ a entraîné la génération de précipités jaunes. Les précipités obtenus ont ensuite été laissés décanter, puis lavés à plusieurs reprises avec de l'eau ultra pure et de l'éthanol absolu, finalement séchés à 60 °C pour donner deux types d'échantillons de $Ag_3PO_4/g-C_3N_4$. Les composites $Ag_3PO_4/g-C_3N_4$ à 10% et 20% (m/m : $Ag_3PO_4/g-C_3N_4$) [21]. (**Figure II. 15**)

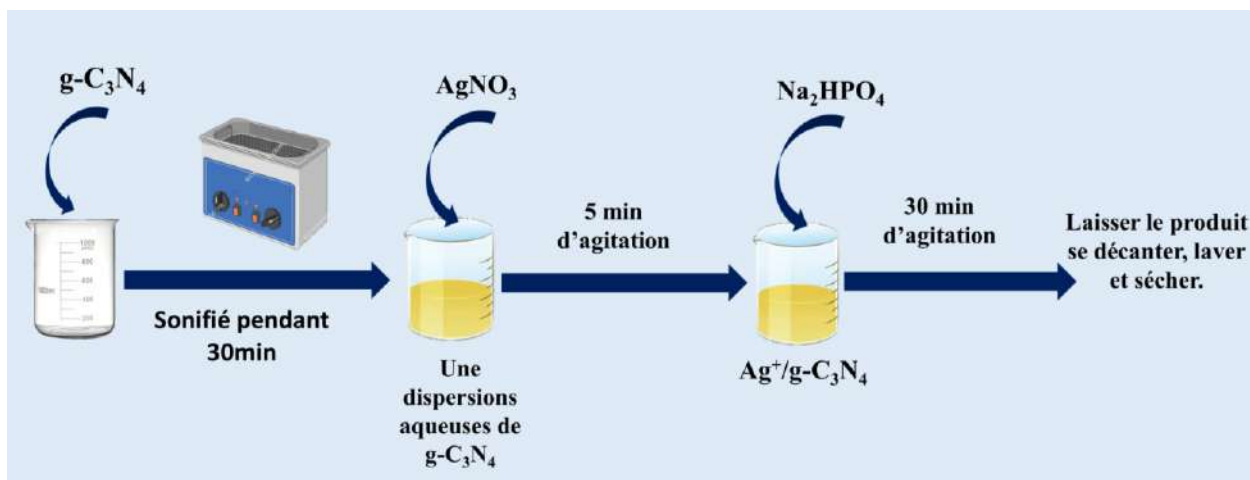


Figure II. 15. Schéma de synthèse du composite $Ag_3PO_4/g-C_3N_4$.

II.5.6 Synthèse d' Ag_3PO_4 :

Pour comparer l'efficacité photocatalytique du composite $Ag_3PO_4/g-C_3N_4$ avec celles d' Ag_3PO_4 seul et $g-C_3N_4$, nous avons synthétisé l' Ag_3PO_4 en utilisant une méthode de précipitation. Tout d'abord, nous avons préparé une solution aqueuse de nitrate d'argent de 30 ml (0,3 M). Ensuite, une solution (0,1 M ; 30ml) de Na_2HPO_4 a été lentement ajoutée à la solution des nitrate d'argent tout en agitant pendant 1 h. Un précipité dense d'une couleur jaune apparaît, ce qui signifie la formation de l' Ag_3PO_4 . Le produit a été lavé trois fois avec de l'eau ultra pure et de l'éthanol, puis séché dans une étuve à 60°C [22].

II.6 Approche expérimentale

L'objectif de ce travail est d'étudier de manière approfondie le potentiel des semi-conducteurs synthétisés, tels que le Co_3O_4 , diverses morphologies de $g-C_3N_4$ et des composites $Co_3O_4/g-C_3N_4$ et $Ag_3PO_4/g-C_3N_4$, en tant que photocatalyseurs hétérogènes pour la dégradation du NPX en milieu aqueux. Cette approche innovante utilise des catalyseurs activés par la lumière pour décomposer les polluants complexes en formes moins dangereuses. Elle offre une alternative écologique et économe aux méthodes de dégradation conventionnelles. Cette étude cherche

donc à démontrer le potentiel de la photocatalyse hétérogène pour contribuer à l'assainissement de l'environnement.

Nous avons commencé ce travail par la synthèse de divers matériaux semi-conducteurs. La deuxième étape a été dédiée à leur caractérisation, en utilisant une série de techniques pour fournir des informations indispensables sur ces catalyseurs. La recherche s'est ensuite étendue à l'évaluation de la stabilité de ces catalyseurs dans des solutions aqueuses en absence de lumière et à température ambiante, afin de déterminer s'ils pouvaient être utilisés dans le processus photocatalytique. La dernière étape consiste à étudier l'efficacité photocatalytique de ces catalyseurs dans différentes conditions.

Dans cette étude, le Naproxène a été choisi comme substrat (polluant modèle) représentatif des anti-inflammatoires non stéroïdiens. Le comportement thermique et photochimique du NPX a été suivi par spectroscopie UV-visible et HPLC.

En s'appuyant sur l'objectif décrit, nous avons réservé un chapitre composé de 5 sous-chapitres aux diverses interactions substrat-photocatalyseur en solution. Cette étude examine d'abord la photolyse homogène et assistée en étudiant ainsi le rôle d'oxydants spécifiques, à savoir le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) et le monopersulfate (PMS), dans l'oxydation du naproxène (NPX) sous irradiation et en absence de lumière. Concernant la photocatalyse hétérogène, l'efficacité de l'oxyde de cobalt (Co_3O_4) à dégrader le NPX dans diverses conditions est étudiée, ce qui donne un aperçu de son efficacité en tant que photocatalyseur. Successivement, l'étude se penche sur les performances du nitrure de carbone graphitique ($g-C_3N_4$) sous ses deux formes (particulaire et feuille), en analysant leurs impacts respectifs sur la dégradation du NPX. La dernière étape de la recherche se concentre sur l'évaluation de l'efficacité de la dégradation photocatalytique des composites ($Co_3O_4/g-C_3N_4$ et $Ag_3PO_4/g-C_3N_4$), en explorant le rôle de la teneur de Co_3O_4 et d' Ag_3PO_4 dans l'amélioration du processus de dégradation. En outre, pour optimiser la cinétique de la réaction, nous avons évalué l'influence de divers paramètres sur le déroulement des réactions thermiques et/ou photochimiques afin de mieux comprendre les mécanismes impliqués. Nous avons pris en compte les paramètres suivants :

- La concentration initiale des photocatalyseurs.
- La concentration initiale du NPX.
- Le pH du milieu réactionnel.

Les systèmes combinés ont également été examinés par l'ajout de H_2O_2 et PMS, en tenant compte de l'effet de certains paramètres sur le déroulement de la réaction.

Pour étudier les espèces réactives impliquées dans les réactions photocatalytiques, divers agents de piégeage ont été introduits. Une expérience de dégradation typique a été menée en ajoutant le piègeur pertinent. Le tert-butanol, le méthanol, le p-Benzoquinone, l'azoture de sodium, le triéthanolamine et les nitrate d'argent ont été utilisés pour mettre en évidence les radicaux hydroxyles ($\cdot\text{OH}$)[23], les radicaux sulfates ($\text{SO}_4^{\cdot-}$)[24], les radicaux superoxydes ($\text{O}_2^{\cdot-}$)[25], l'oxygène singulet ($^1\text{O}_2$)[26], les trous photogénérés (h^+) et les électrons photogénérés[25], respectivement. Les autres conditions expérimentales étaient identiques à celles de l'expérience standard de dégradation photocatalytique.

Par ailleurs, des études portant sur la minéralisation de ce genre de polluant ont été réalisées pour confirmer l'efficacité du processus photocatalytique en convertissant le carbone organique en carbone minérale.

Enfin, pour déterminer la signification de ces catalyseurs pour l'environnement, la capacité d'absorption de la lumière solaire a été mise en évidence via la réalisation des expériences en milieu naturel en utilisant le soleil comme source d'irradiation. En outre, l'efficacité du catalyseur en présence de divers ions interférents est tout aussi importante, de même que sa stabilité et sa robustesse, qui permettent une utilisation prolongée.

Références

1. Aissani, A., M. Kameche, and K. Benabbou, *Synthesis and characterization of TiO₂/LDH layered double hydroxide composites: Utilization as photocatalysts for amoxicillin degradation under UVA irradiation*. Inorganic and Nano-Metal Chemistry, 2022. **52**(9): p. 1197-1207.
2. Wang, L. and J. Yu, *Chapter 1 - Principles of photocatalysis*, in *Interface Science and Technology*, J. Yu, et al., Editors. 2023, Elsevier. p. 1-52.
3. Stamnes, K., *ULTRAVIOLET RADIATION*, in *Encyclopedia of Atmospheric Sciences*, J.R. Holton, Editor 2003, Academic Press: Oxford. p. 2467-2473.
4. Thomas, O. and N. Mazas, *La mesure de la demande chimique en oxygène dans les milieux faiblement pollués*. *Analisis*, 1986. **14**: p. 300-302.
5. Tamiri, T. and S. Zitrin, *Explosives: Analysis*, in *Encyclopedia of Forensic Sciences (Second Edition)*, J.A. Siegel, P.J. Saukko, and M.M. Houck, Editors. 2013, Academic Press: Waltham. p. 64-84.
6. Han, W., H. Jiao, and D. Fox, *Scanning Electron Microscopy*, in *Progress in Nanoscale Characterization and Manipulation*, R. Wang, et al., Editors. 2018, Springer Singapore: Singapore. p. 35-68.
7. Welter, E.S., et al., *Methodological Investigation of the Band Gap Determination of Solid Semiconductors via UV/Vis Spectroscopy*. *ChemPhotoChem*, 2023. **7**(6): p. e202300001.
8. Daéid, N.N., *FORENSIC SCIENCES | Systematic Drug Identification*, in *Encyclopedia of Analytical Science (Second Edition)*, P. Worsfold, A. Townshend, and C. Poole, Editors. 2005, Elsevier: Oxford. p. 471-480.
9. Holbrook, R.D., et al., *Chapter 2 - Overview of Nanomaterial Characterization and Metrology*, in *Frontiers of Nanoscience*, M. Baalousha and J.R. Lead, Editors. 2015, Elsevier. p. 47-87.
10. Tan, W., et al., *Determination of the point-of-zero, charge of manganese oxides with different methods including an improved salt titration method*. *Soil Science* 173 (2008) 4, 2008. **173**.
11. Setifi, N., et al., *Heterogeneous Fenton-like oxidation of Naproxen using synthesized goethite-montmorillonite nanocomposite*. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2018. **370**.
12. Belattar, S., et al., *Photodegradation of phenol red in the presence of oxyhydroxide of Fe(III) (Goethite) under artificial and a natural light*. *Water and Environment Journal*, 2018. **32**.
13. Benachérine, M.E.M., et al., *Heterogeneous photoinduced degradation of Amoxicillin by Goethite under artificial and natural irradiation*. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2016. **335**.
14. Mameri, Y., et al., *Heterogeneous Photodegradation of Paracetamol using Goethite/H₂O₂ and Goethite/oxalic acid systems under artificial and natural light*. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2016. **315**: p. 129-137.
15. Ong, W.-J., et al., *Graphitic Carbon Nitride (g-C₃N₄)-Based Photocatalysts for Artificial Photosynthesis and Environmental Remediation: Are We a Step Closer To Achieving Sustainability?* *Chemical Reviews*, 2016. **116**(12): p. 7159-7329.
16. Khan, F., *Statistical applications for photocatalytic dye degradation and sorption models study assess by Co₃O₄ nanoadsorbent*. *Materials Today Chemistry*, 2020. **17**: p. 100330.
17. Cadan, F.M., C. Ribeiro, and E.B. Azevedo, *Improving g-C₃N₄:WO₃ Z-scheme photocatalytic performance under visible light by multivariate optimization of g-C₃N₄ synthesis*. *Applied Surface Science*, 2021. **537**: p. 147904.
18. Niu, P., et al., *Graphene-Like Carbon Nitride Nanosheets for Improved Photocatalytic Activities*. *Advanced Functional Materials*, 2012. **22**(22): p. 4763-4770.
19. Jiang, H., et al., *Recent Advances in Heteroatom Doped Graphitic Carbon Nitride (g-C₃N₄) and g-C₃N₄/Metal Oxide Composite Photocatalysts*. *Current Organic Chemistry*, 2020. **24**: p. 673-693.

20. Vinnacombe-Willson, G.A.-O., et al., *Direct Bottom-Up In Situ Growth: A Paradigm Shift for Studies in Wet-Chemical Synthesis of Gold Nanoparticles*. (1520-6890 (Electronic)).
21. Rao, X., et al., *Ag₃PO₄/g-C₃N₄ nanocomposites for photocatalytic degradating gas phase formaldehyde at continuous flow under 420 nm LED irradiation*. Chemosphere, 2020. **244**: p. 125462.
22. Long, D., et al., *Z-Scheme Ag₃PO₄/g-C₃N₄ Nanocomposites for Robust Cocatalyst-Free Photocatalytic H₂ Evolution Under Visible Light Irradiation*. Catalysis Letters, 2019. **149**.
23. Yang, Z., et al., *g-C₃N₄/TiO₂ Nanocomposites for Degradation of Ciprofloxacin under Visible Light Irradiation*. ChemistrySelect, 2016. **1**(18): p. 5679-5685.
24. Tian, K., et al., *A Review of Persulfate Activation by Magnetic Catalysts to Degrade Organic Contaminants: Mechanisms and Applications*. Catalysts, 2022. **12**: p. 1058.
25. Ganguly, P., et al., *Theoretical and experimental investigation of visible light responsive AgBiS₂-TiO₂ heterojunctions for enhanced photocatalytic applications*. Applied Catalysis B: Environmental, 2019. **253**: p. 401-418.
26. Bulin, A.-L., et al., *X-ray-Induced Singlet Oxygen Activation with Nanoscintillator-Coupled Porphyrins*. The Journal of Physical Chemistry C, 2013. **117**(41): p. 21583-21589.

CHAPITRE III RESULTATS ET DISCUSSION

III.1 Caractérisation

Les supports synthétisés ont été purifiés et séchés, puis analysés à l'aide d'une série de techniques analytiques telles que la spectrophotométrie UV-VIS, FTIR, DRX, BET, MEB et d'autres méthodes pertinentes. Dans une seconde étape leur comportement en solution aqueuse en phase hétérogène a été examiné. En effet, la stabilité de ces photocatalyseurs dans différentes conditions de pH et d'agitation a été testée, en évaluant l'absorbance de solutions vieillies par UV-Visible pendant une durée de 3 jours. Parallèlement, les propriétés physicochimiques et spectrales du produit pharmaceutique étudié ont été prises en compte dans la dernière étape de ce chapitre.

Rappelons que la synthèse de l'oxyde de cobalt Co_3O_4 a concerné la forme particulière, alors que pour le nitrure de carbone graphitique $\text{g-C}_3\text{N}_4$ les deux formes (particulaire et en feuille) ont été étudiées. Dans la suite, des composites tels que $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ et $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$, qui ont fait l'objet d'une synthèse en deux étapes, ont été amplement analysés.

III.1.1 Caractérisation de l'oxyde de Cobalt

L'oxyde de Cobalt Co_3O_4 se présente sous forme de poudre noire brillante et sa caractérisation complète a fait appel à divers méthodes spectroscopiques (FTIR, DRX, MEB/EDS, BET, UV-vis DRS) avant son incorporation dans les mélanges pour des réactions photochimiques.

✓ Spectroscopie infrarouge

Le spectre FTIR du catalyseur, présenté dans la **Figure III.1**, montre deux fortes bandes d'absorption à 658 et 554 cm^{-1} , correspondant aux modes de vibration d'élongation des liaisons $\text{Co}^{2+}\text{-O}$ et $\text{Co}^{3+}\text{-O}$ dans l'oxyde spinelle Co_3O_4 [1]. L'identification des deux cations cobalt, Co^{2+} et Co^{3+} , confirme la formation de l'oxyde de cobalt spinelle Co_3O_4 , qui a la structure AB_2O_4 ($\text{Co}^{3+}\text{Co}^{2+}_2\text{O}_4$). Dans cette structure, les cations Co^{2+} sont coordonnés de manière tétraédrique, alors que les cations Co^{3+} sont coordonnés de manière octaédrique. Notons que le pic à 3338 cm^{-1} est dû aux vibrations de torsion et d'élongation des molécules d'eau absorbées (liaisons O-H). Ces résultats s'alignent avec les résultats précédemment documentés dans la littérature (**Tableau III.1**).

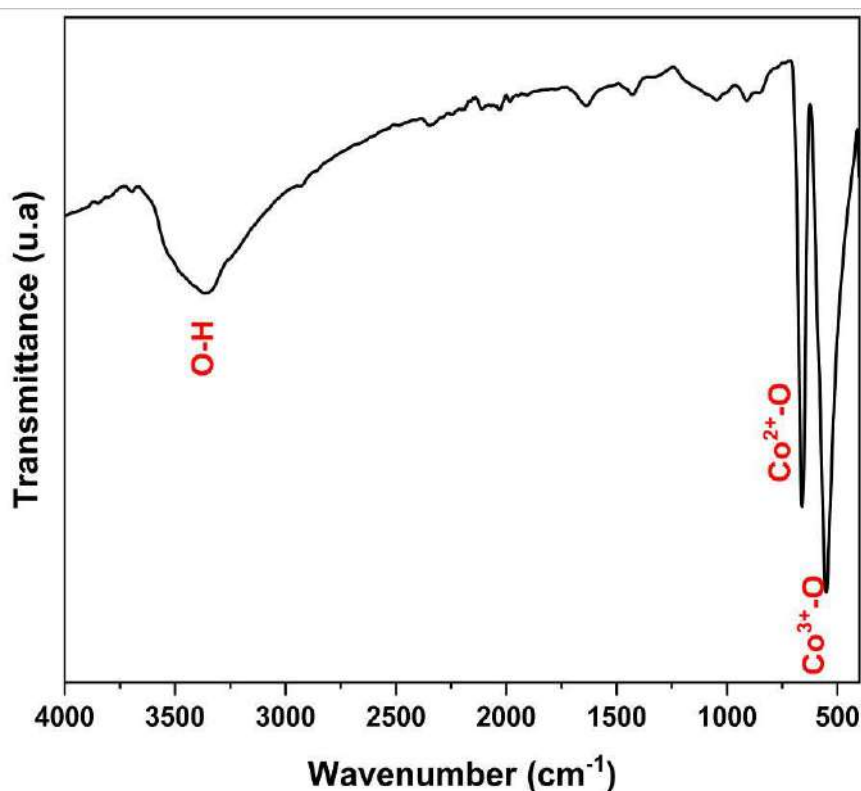


Figure III. 1 Spectre IR de l'oxyde de Cobalt Co_3O_4 .

Tableau III. 1. Valeurs des nombres d'onde pour les liaisons $\text{Co}-\text{O}$.

Liaison	Nombre d'onde (cm^{-1})				
$\text{Co}^{2+}-\text{O}$	658	665	670	667	663
$\text{Co}^{3+}-\text{O}$	554	573	579	575	566
réf.	notre travail	[1]	[2]	[3]	[4]

✓ Diffraction des rayons X sur poudre

Le diagramme de DRX a été enregistré pour étudier la cristallinité et la pureté du matériau tel qu'il a été préparé. Les résultats illustrés sur la **Figure III.2** montrent que les pics de diffraction des particules de Co_3O_4 observés à 19° , 31.3° , 36.8° , 38.5° , 44.8° , 55.7° , 59.3° et 65.1° sont respectivement liés aux plans (111), (220), (311), (222), (400), (422), (511) et (440) de la phase cubique à faces centrées de Co_3O_4 (JCPDS No.42-1467) [5, 6].

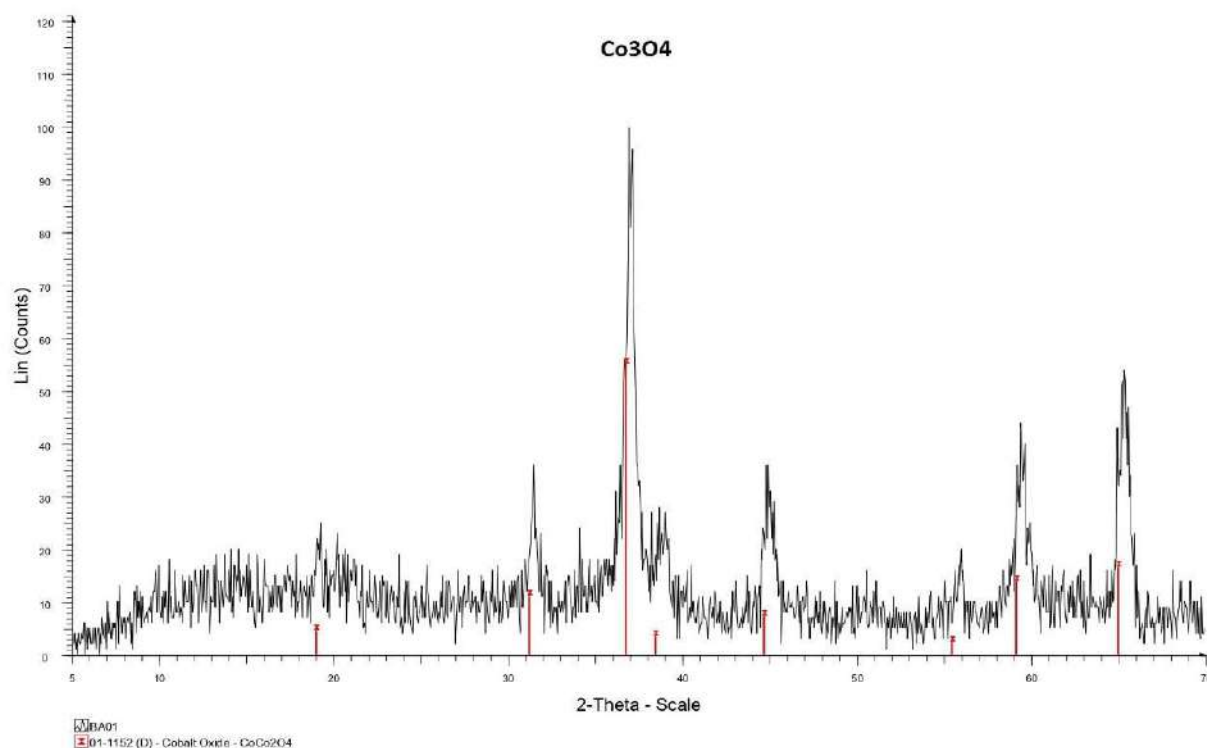


Figure III. 2 Spectre de diffraction des rayons X de l'oxyde de Cobalt Co_3O_4 .

✓ Microscopie Electronique à Balayage (MEB /EDS)

Les images MEB du Co_3O_4 synthétisé montrent que les particules varient en taille et en forme, avec une forte agglomération. La morphologie du matériau se compose de microparticules de forme irrégulière (**Figure III.3**). Notons qu'à petite échelle (à l'échelle de 50 μm), de minuscules particules sphériques s'agglomèrent pour former d'autres particules proches d'une forme sphérique. La forte agglomération des particules peut être attribuée à l'énergie de surface élevée de ces particules [7].

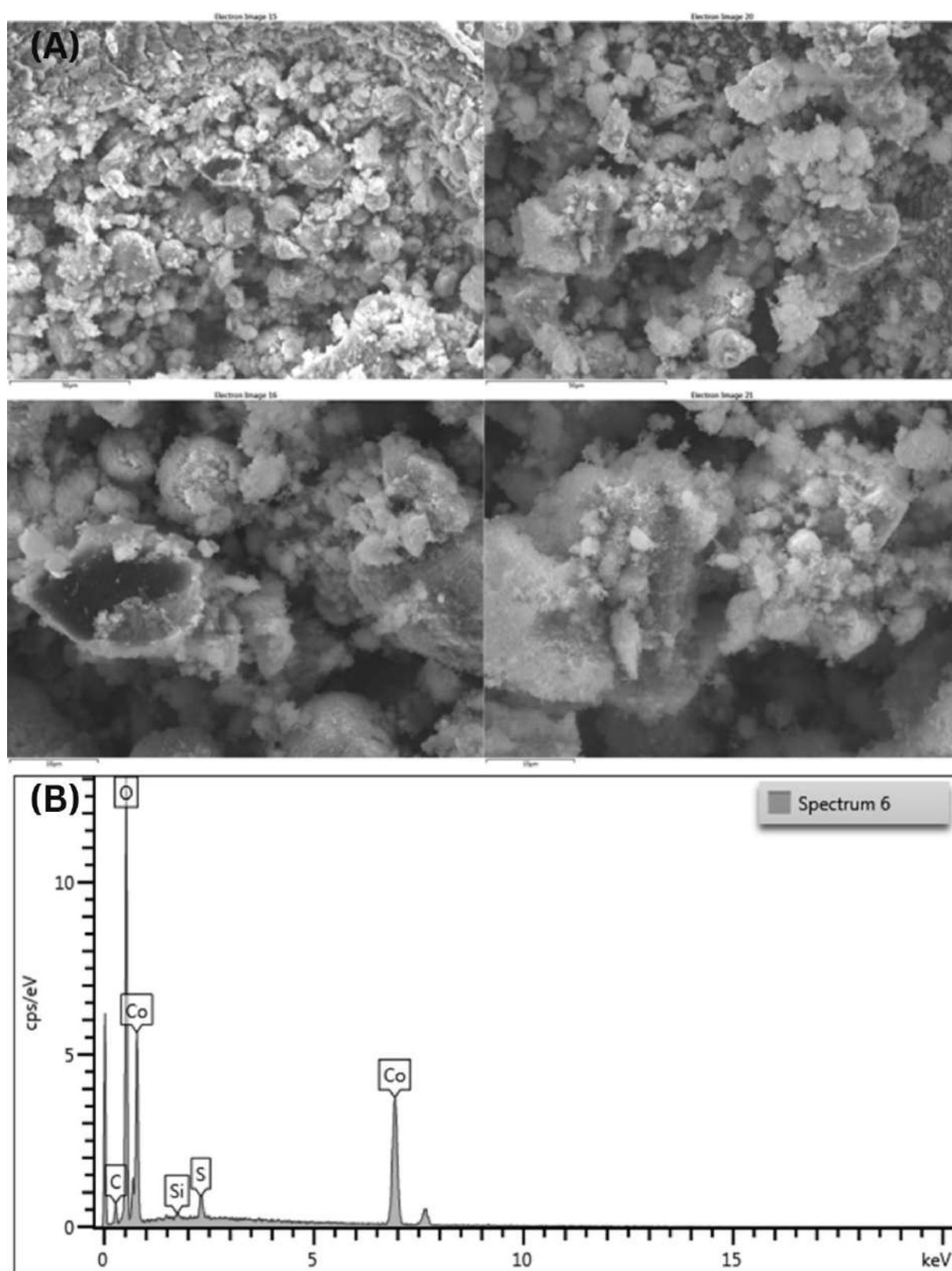


Figure III. 3 (A) Images MEB de Co_3O_4 ; (B) Analyse EDS du Co_3O_4 .

Tableau III. 2 Pourcentages massiques et atomiques des constituants de Co_3O_4 obtenus par EDS.

Elément	Couche électronique	Concentration apparente	K Ratio	% Massique	% Atomique
C	K	2.87	0.02871	5.67	14.01
O	K	101.41	0.34125	27.91	51.77
Co	K	128.74	1.28740	64.66	32.56
S	K	3.11	0.02676	1.48	1.37
Si	K	0.84	0.00378	0.28	0.29

K ratio= rapport d'intensité des rayons X (échantillon/ standard) pour chaque élément.

L'analyse EDS montre que le matériau contient principalement du cobalt et de l'oxygène, qui sont les constituants du Co_3O_4 . Le carbone existant dans l'échantillon peut provenir de tout contact avec des matières organiques lors de la préparation ou même de l'air. Toute contamination organique entraîne la formation d'hydrocarbures sous l'effet du faisceau d'électrons sur la surface de l'échantillon [8]. Les autres impuretés peuvent provenir des réactifs utilisés durant la synthèse.

✓ Caractérisation de la surface par analyse Brunauer-Emmet-Teller (BET)

Les isothermes d'adsorption-désorption de N_2 et la courbe de distribution de la taille des pores correspondante de Co_3O_4 sont présentés dans la **Figure III.4. (A)**. L'isotherme d'adsorption-désorption pour les particules de Co_3O_4 montre une boucle d'hystérésis de type H3 comme indiqué par la classification IUPAC des boucles d'hystérésis. Ceci reflète sa nature mésoporeuse [9]. La surface spécifique Brunauer-Emmett-Teller (BET) a donné une valeur de $\sim 81,1 \text{ m}^2/\text{g}$. Le graphe de distribution de la taille des pores de Barrett-Joyner-Halenda (BJH) présente un pic étroit ; ce qui confirme que les particules ont des pores de même diamètre. Le volume moyen des pores d'adsorption et de désorption (BJH) correspondant vaut $0,147 \text{ cm}^3/\text{g}$, avec un diamètre moyen d'environ $82,6 \text{ \AA}$. Les résultats obtenus montrent que les particules formées présentent une porosité élevée et une grande surface spécifique. Ceci est en faveur de l'existence d'un plus grand nombre de sites actifs capables promouvoir les réactions catalytiques.

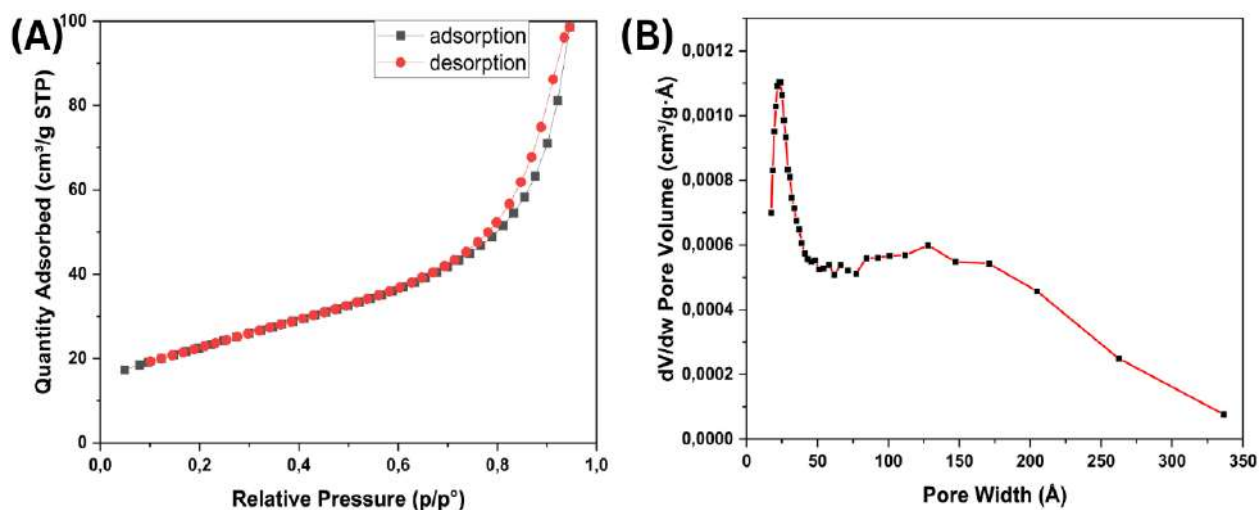


Figure III. 4 (A) Isotherme d'adsorption BET et (B) distribution des pores.

✓ Spectrométrie UV-Vis de réflexion et de diffusion "SRD"

Les propriétés d'absorption optique des semi-conducteurs sont un facteur important qui reflète l'efficacité de l'utilisation de la lumière. Afin d'évaluer les propriétés d'absorption optique de Co_3O_4 , la spectroscopie UV-visible de réflectance diffusion a été utilisée. La **Figure III.5(A)** montre que le Co_3O_4 synthétisé présente une absorption forte et large entre 250 et 800 nm. Outre cela, l'énergie de la bande interdite (E_g) a été déterminée en utilisant l'équation de Tauc (III.1) [10], la valeur correspondante vaut 1.95 eV (**Figure III.5 (B)**)

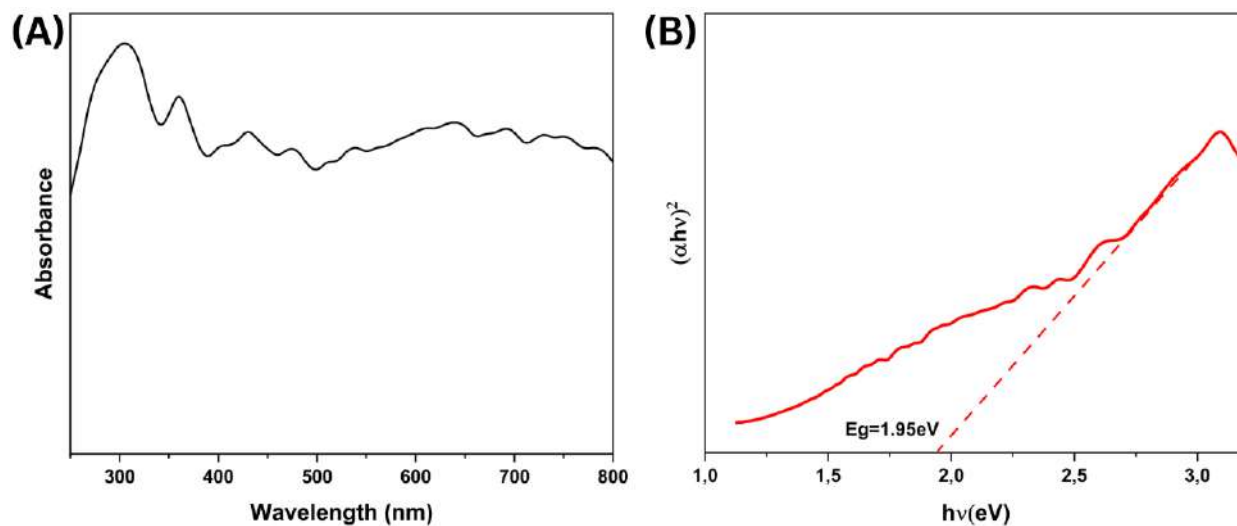


Figure III. 5 (A) Spectre UV-Visible DRS (B) Diagramme de Tauc de Co_3O_4 .

$$\text{Eq tauc : } (\alpha h\nu)^n = A (h\nu - E_g) \quad (\text{III.1})$$

'Eg' désigne l'énergie de bande interdite, 'h' constant de planck, 'v' la fréquence des photons incidents, α coefficient d'absorption, A est la constante de proportionnalité et 'n' est une constante qui dépend de la nature de la bande interdite, elle vaut 2 pour un band gap direct et 1/2 pour un band gap indirect [10].

Des estimations théoriques des positions des bords de bande de valence (BV) et bande de conduction (BC) pour ce matériau semi-conducteurs ont été calculées sur la base des équations (III.2 et III.3) [11], ces estimations conduisent à un niveau de bande de valence (E_{BV}) de 2,38 eV et à une bande de conduction (E_{BC}) de 0,43 eV.

$$E_{BV} = X - E_e + 0.5E_g \quad (\text{III.2})$$

$$E_{BC} = E_{BV} - E_g \quad (\text{III.3})$$

Où X désigne l'électronégativité absolue du semi-conducteur, qui est définie comme la moyenne géométrique de l'électronégativité absolue des atomes constitutifs, est de 5,9 pour le Co_3O_4 [12]. En outre, l'énergie des électrons libres (E_e) est d'environ 4,5 eV, et l'énergie de la bande interdite du semi-conducteur est notée E_g .

✓ Détermination du Point de charge nulle (PZC)

En suivant la méthode décrite dans le Chapitre II, nous avons déterminé le PZC en traçant l'évolution du pH final par rapport au pH initial. Le PZC du catalyseur est le point d'intersection entre la courbe et le tracé ($x=y$).

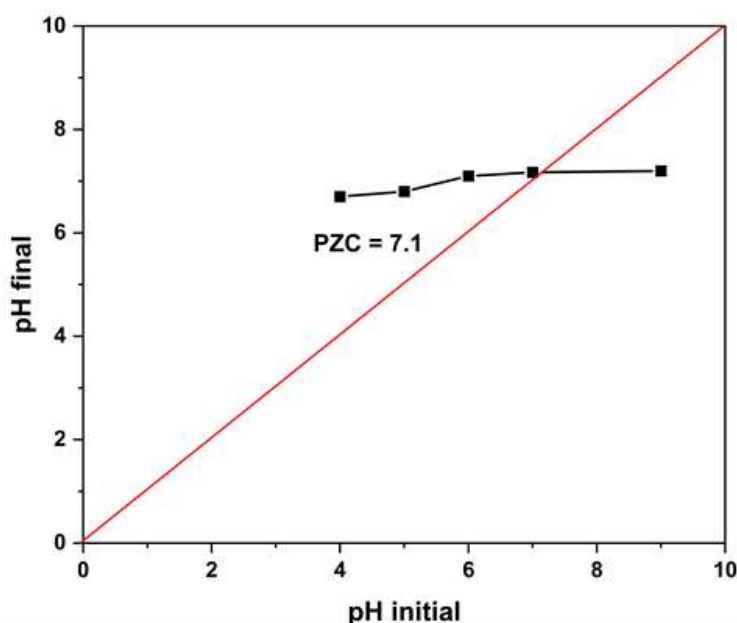


Figure III. 6 Détermination du point de charge nulle de Co_3O_4 .

La valeur du (PZC) de Co_3O_4 déterminée expérimentalement est de 7,1. Ce résultat est conforme aux valeurs trouvées dans la littérature, qui le situait autour de 7,5 [13, 14].

III.1.2 Caractérisation de différentes formes du g-C₃N₄

Les deux formes de g-C₃N₄ utilisées dans notre étude ont été réalisées au laboratoire LSTE. La forme particulière BCN ‘bulk g-C₃N₄’ une poudre jaune pale. La seconde forme SCN g-C₃N₄ ‘en forme de feuille’ de couleur jaune clair est obtenue par un processus d’exfoliation thermique, comme il a été rapporté dans la partie expérimentale.

✓ Diffraction des rayons X sur poudre

La **Figure III.7** (A) représente les diagrammes DRX des échantillons g-C₃N₄ particulière ‘BCN’ et en forme de feuille ‘SCN’. Les deux matériaux présentent deux pics de diffraction typiques situés à environ 12,7° et 27,7° correspondant au plan cristallin (100) et (002) selon (JCPDS No. 87-1526). Le pic à 12,7° est attribué au motif d'empilement structurel dans le plan des unités tri-s-triazine [15], tandis que le pic intense à 27,7° est lié à l'empilement inter-couche de la structure cristalline de type graphite [16]. Une réduction de l'espacement entre les couches de 0,323 à 0,322 nm a été observée après l'exfoliation du g-C₃N₄. La taille des cristallites s'est avérée être de 9,39 et 8,04 nm pour BCN et SCN respectivement. Par ailleurs, aucune réduction de l'intensité des pics n'a été observée après l'exfoliation, ce qui révèle que l'exfoliation n'a pas induit de changements notables sur la cristallinité.

✓ Spectroscopie infrarouge

Les spectres FTIR des photocatalyseurs BCN et SCN ont été enregistrés sur la **Figure III.7** (B), la bande large située autour de 3000-3300 cm⁻¹ correspond aux modes de vibrations d'élongations de N-H et O-H, tandis que les bandes de 1230 à 1635 cm⁻¹ correspondent aux vibrations de déformation des hétérocycles aromatiques CN [17, 18]. La bande autour de 880 cm⁻¹ est attribuée à la déformation N-H, tandis que la présence d'anneaux heptazine est confirmée par le pic situé à 810 cm⁻¹. Ce dernier est lié au mode de flexion des cycles s-triazine [19, 20].

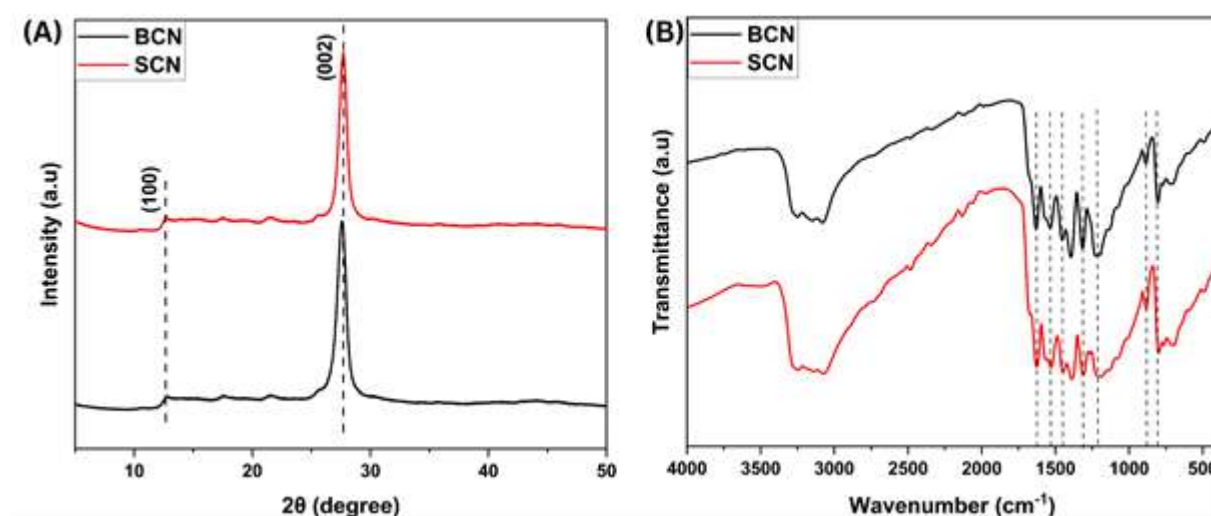


Figure III. 7 (A) Spectre de diffraction des rayons X de BCN et SCN; (B) Spectre FT-IR de BCN et SCN.

✓ Microscopie Electronique à Balayage (MEB /EDS)

Le microscope électronique à balayage (MEB) a été utilisé pour étudier la microstructure et la morphologie des photocatalyseurs préparés, comme le montre la **Figure III.8 (A, B)**. Le BCN présente une structure irrégulière en 3D avec une surface poreuse. Ce matériau présente des particules agglomérées, qui contiennent de nombreux grains plus petits dont la taille moyenne des particules étant d'environ 20 μm . D'après la **Figure III.8 (C, D)**, l'exfoliation thermique du matériau particulaire a transformé sa morphologie en une nanostructure bidimensionnelle en forme de feuille, caractérisée par des couches lamellaires et de petites particules de forme indistincte. La structure résultante présente une texture cotonneuse. Outre le changement de morphologie, les analyses EDS (**Tableau. III.3**) indiquent que l'exfoliation a réduit le rapport atomique N/C de 1,73 à 0,91, ce qui indique la formation de lacunes d'azote N dans la structure.

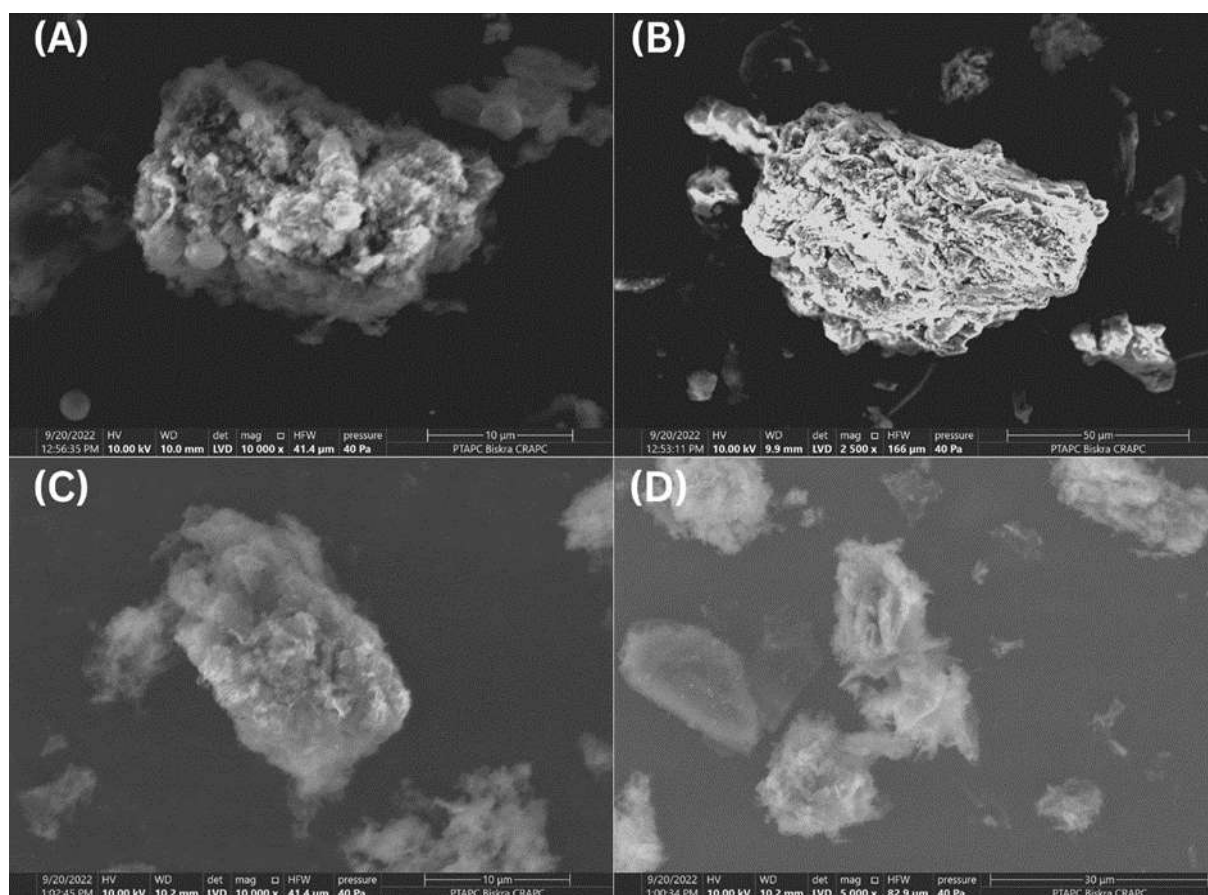


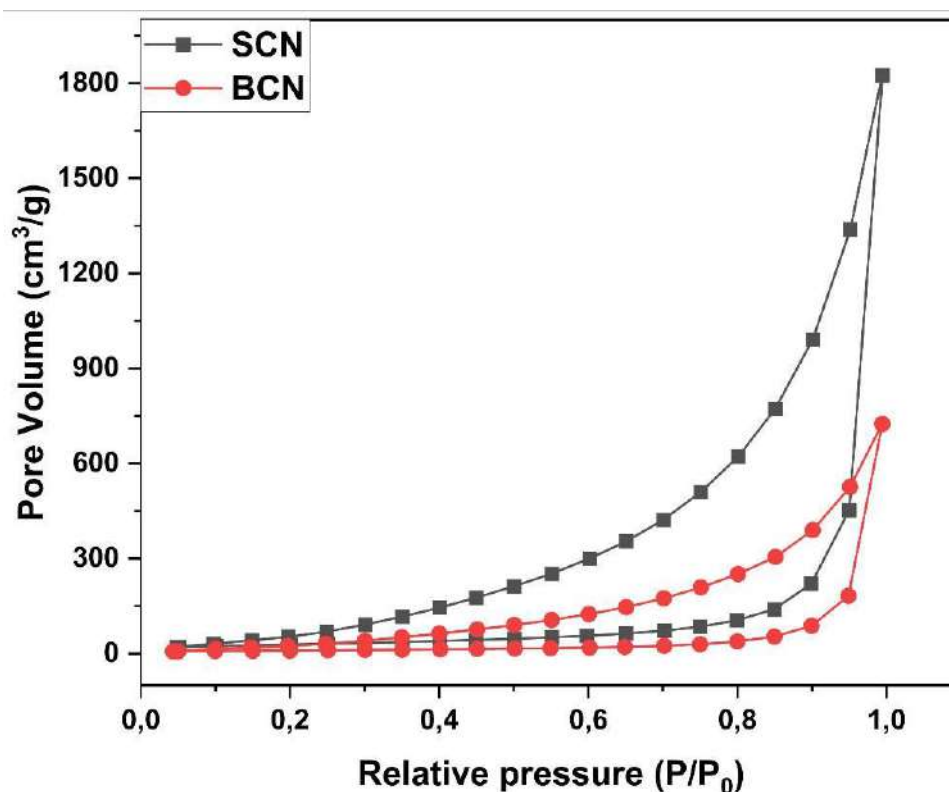
Figure III. 8. (A, B) Les images MEB de BCN; (C, D) les images MEB de SCN.

Tableau III. 3. Pourcentages des constituants des deux formes de $g\text{-C}_3\text{N}_4$ obtenus par EDS.

Echantillon	Elément	%Massique	%Atomique
BCN	C	33.2	36.69
	N	66.8	63.81
SCN	C	55.92	52.44
	N	44.08	47.56

✓ **Caractérisation de la surface par analyse Brunauer-Emmet-Teller (BET)**

Les isothermes d'adsorption-désorption pour les échantillons SCN et BCN illustrées dans la **Figure III.9** ont montré des boucles d'hystérésis de type H3 comme indiqué par la classification IUPAC. Ceci montre que la structure des matériaux est mésoporeuse [21]. Les échantillons SCN et BCN présentaient des surfaces spécifiques de 104,9 et 35,3 m^2/g , respectivement. Le volume total des pores correspondant était de 0,34 et 0,14 cm^3/g . De plus, le rayon moyen des pores était d'environ 76,7 Å et 64,87 pour SCN et BCN. Cela suggère que l'exfoliation du matériau particulière a contribué à une augmentation de la surface spécifique et du volume total des pores. La surface plus étendue fournit plus de sites actifs et améliore l'efficacité de la photodégradation, puisqu'elle favorise l'adsorption d' O_2 qui génère lors du processus photocatalytique les radicaux $\text{O}_2^{\cdot-}$.

**Figure III. 9** Isotherme d'adsorption BET pour SCN et BCN.

✓ **Spectrométrie UV-Vis de réflexion et de diffusion "SRD"**

Comme la montre la **Figure III.10**, le BCN présentait un seuil d'absorption à 530 nm, et une fois exfolié, il présente un décalage vers le bleu de 530 à 460 nm. Ceci est en parfaite corrélation où un changement de couleur s'est produit suite à l'exfoliation. En effet, l'absorption observée dans les deux échantillons, allant de 335 nm à 390 nm, peut être attribuée aux transitions électroniques des orbitales 2p de C et 2p de N, en particulier les transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ et $n \rightarrow \pi^*$ [19]. **Wei et al. (2013)** ont suggéré que l'orbitale 2p de N, ainsi que le chevauchement entre les orbitales 2p N et 2p C, contribuent principalement aux bandes de valence et de conduction du g-C₃N₄, respectivement [22]. En outre, les énergies des bandes interdites (E_g) ont été déterminées par l'approche Tauc. Les valeurs correspondantes ont été calculées pour être de 2,24 et 2,64 eV pour BCN et SCN, respectivement [23].

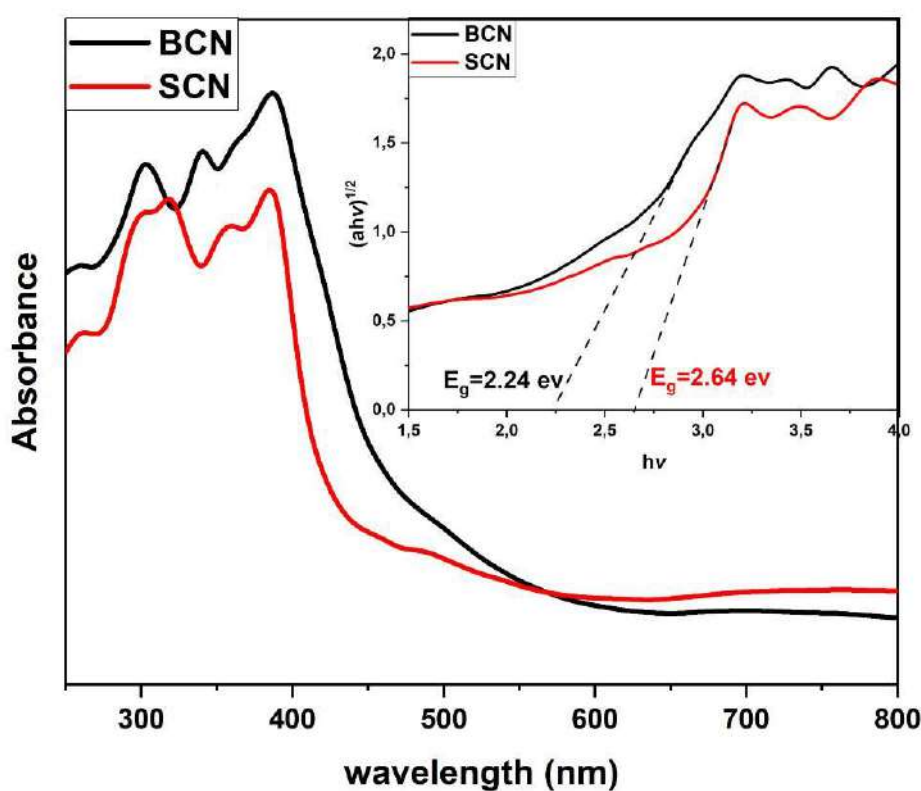


Figure III. 10. Spectre UV-Visible DRS de BCN et SCN (B) Diagramme de Tauc de BCN et SCN.

Les positions des bandes pour BCN et le SCN ont été calculées et valent 1,35 et 1,46 eV pour les niveaux de bande de valence (E_{BV}) et -0,89 et -1,18 eV pour les niveaux de bande de conduction (E_{BC}) respectivement. Ces valeurs sont essentielles pour élucider le mécanisme photocatalytique et identifier les espèces actives impliquées dans le processus.

✓ Détermination du Point de charge nulle (PZC)

Le point de charge nulle du g-C₃N₄ particulaire et en forme de feuille est également déterminé et donné des valeurs de 4.6 et 4.9 pour BCN et SCN, respectivement (**Figure III.11**). La différence de valeur du PZC pour ces deux formes du même matériau pourrait être due à la composition de la surface. Ceci est dû à l'appauvrissement en azote (comme nous l'avons précédemment constaté à partir de l'analyse EDS que la teneur en N avait été réduite après l'exfoliation). Ceci démontre des différences notables entre les formes particulaires et en forme de feuille.

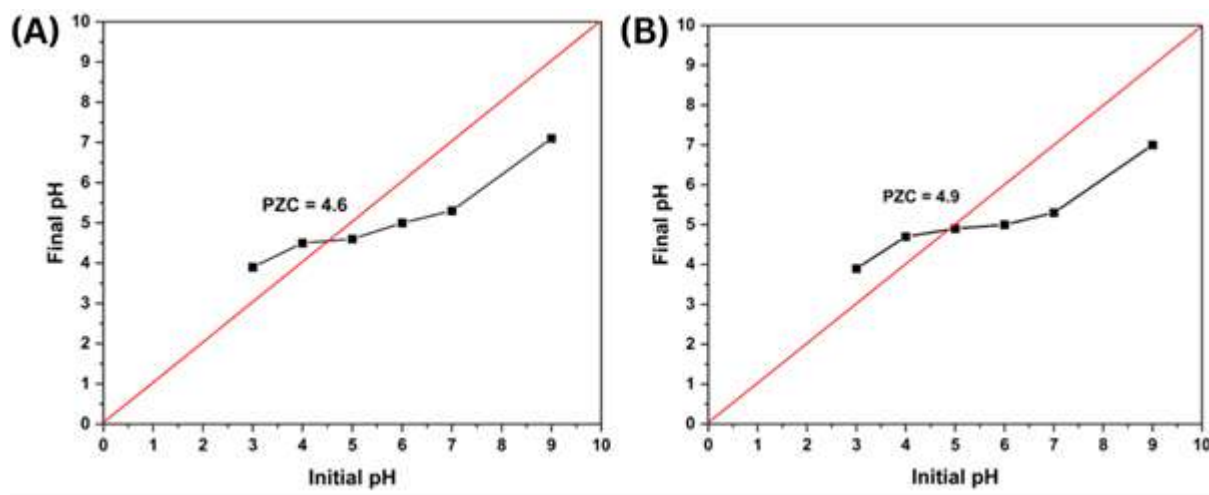


Figure III. 11. Détermination du point de charge nulle de (A) BCN ;(B) SCN.

III.1.3 Caractérisation du composite Ag₃PO₄/g-C₃N₄

Les composites Ag₃PO₄/g-C₃N₄ ont été synthétisés en combinant l'assemblage électrostatique avec un processus d'échange d'ions en solution. Ces matériaux composites offrent une amélioration significative de l'efficacité des réactions photocatalytiques.

✓ Spectroscopie infrarouge

Les spectres FTIR des photocatalyseurs g-C₃N₄, Ag₃PO₄ et Ag₃PO₄/g-C₃N₄ à différentes pourcentage (m/m : Ag₃PO₄/g-C₃N₄) 10 % et 20 % sont présentés sur la **Figure III.12**. Dans le spectre de g-C₃N₄, la bande large autour de 3000-3300 cm⁻¹ est attribuée au mode d'élongation de N-H. Les pics à 1230 et 1350 cm⁻¹ peuvent être attribués au mode d'étirement de N-H. Les pics à 1230, 1315, 1400, 1460, 1540 et 1635 cm⁻¹ correspondent aux vibrations d'étirement des hétérocycles aromatiques CN. Le pic à 810 cm⁻¹ est lié au mode de rotation de du noyau s-triazine. Dans le spectre d'Ag₃PO₄, il existe deux pics à 937 cm⁻¹ et 540 cm⁻¹, correspondant aux vibrations d'élongation de P-O et des vibrations de torsion de O—P—O [24, 25]. Aucun changement évident ne peut être détecté pour les pics de vibration IR caractéristiques de g-C₃N₄ en ajoutant une petite quantité d'Ag₃PO₄ 10%, cependant, des modes d'étirement P-O caractéristiques (551 et 970 cm⁻¹) ont été observés dans le composite a 20 % Ag₃PO₄/g-C₃N₄. En comparaison avec les bandes typiques (540 et 937 cm⁻¹) dans l'Ag₃PO₄ pur. Ce déplacement

vers des nombres d'ondes plus élevés pour le composite implique de fortes interactions entre les matériaux, qui ne sont pas simplement mélangés physiquement [26].

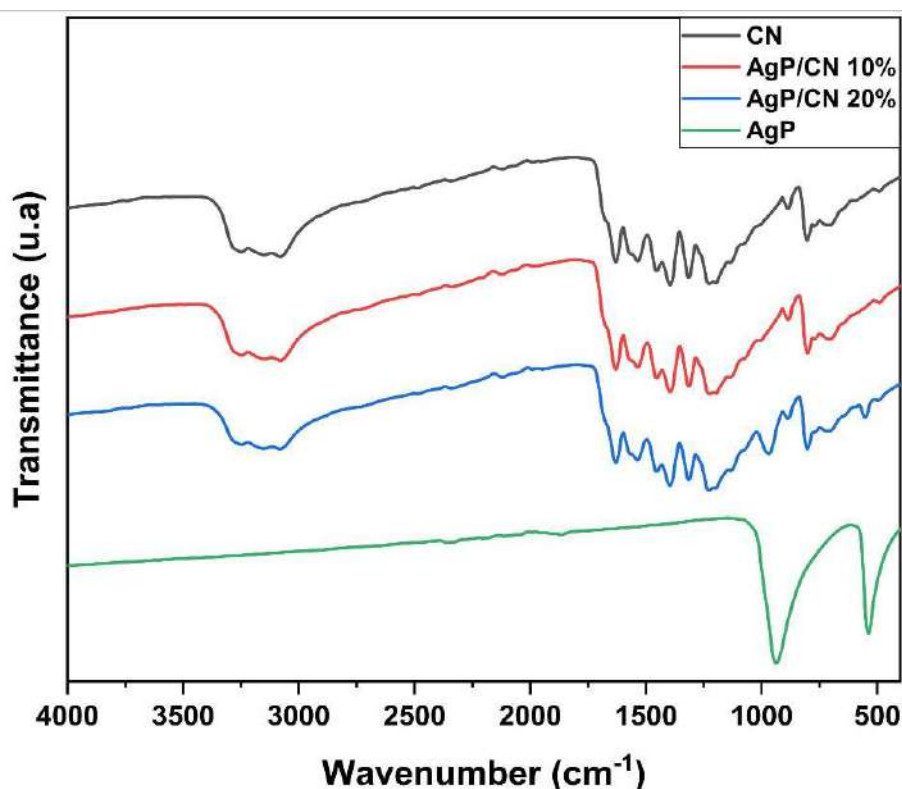


Figure III. 12. Spectre FT-IR de $g\text{-C}_3\text{N}_4$, Ag_3PO_4 , $\text{Ag}_3\text{PO}_4/g\text{-C}_3\text{N}_4$ composites à 10 et 20%.

✓ Diffraction des rayons X sur poudre

La **Figure III.13** montre les diagrammes DRX des photocatalyseurs $\text{Ag}_3\text{PO}_4/g\text{-C}_3\text{N}_4$ tels que synthétisés avec différentes proportions d' Ag_3PO_4 . Le diagramme de diffraction DRX typique des particules d' Ag_3PO_4 était clairement distribué dans les plans cristallins de la phase cubique centrée de l' Ag_3PO_4 (JCPDS No.06-0505) [27]. Les pics autour 20.9, 29.7, 33.3, 36.6, 42.5, 47.8, 52.69, 55, 57.3, 61.7, et 71.98 sont liés au plans (110), (200), (210), (211), (220), (310), (222), (320), (321), (440), et (421), respectivement. L'échantillon de $g\text{-C}_3\text{N}_4$ pur montrait deux pics autour de 27,4° et 13,0°, correspondant aux plans de diffraction (002) et (100), respectivement. Pour les composites 10% $\text{Ag}_3\text{PO}_4/g\text{-C}_3\text{N}_4$, les pics de diffraction intrinsèques du $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ont été clairement observés, ce qui indique que la structure du $g\text{-C}_3\text{N}_4$ est restée intacte après l'hybridation avec les nanoparticules d' Ag_3PO_4 . Cependant, aucun pic de diffraction de l' Ag_3PO_4 n'a pu être observé pour les composites en raison de la faible fraction d' Ag_3PO_4 . Des études antérieures ont également mis en évidence des résultats similaires [28, 29]. En passant à 20% d' Ag_3PO_4 , le pic du plan (002) est déplacé vers une position 2 θ plus élevée, ce qui indique la diminution de la distance entre les couches en raison de l'interaction renforcée de la couche $g\text{-C}_3\text{N}_4$ par l'intercalation d' Ag_3PO_4 . Étant donné qu'aucun pic d'impureté évident n'est apparu dans $\text{Ag}_3\text{PO}_4/g\text{-C}_3\text{N}_4$

C_3N_4 20%, l'introduction d' Ag_3PO_4 n'a pas influencé la phase cristalline du g- C_3N_4 et a également confirmé la pureté des composites obtenus.

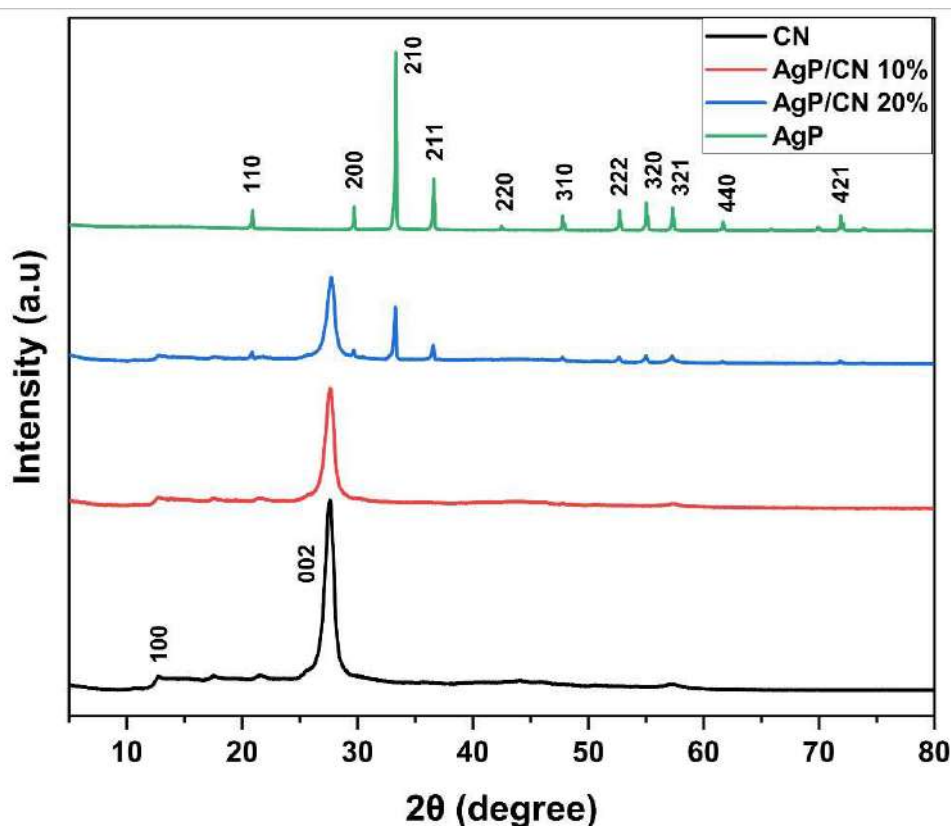


Figure III. 13. Spectre de diffraction des rayons X de g- C_3N_4 , Ag_3PO_4 , $Ag_3PO_4/g-C_3N_4$ composites à 10 et 20%.

✓ Microscopie Electronique à Balayage (MEB /EDS)

Les morphologies des échantillons Ag_3PO_4 et $Ag_3PO_4/g-C_3N_4$ composites sont illustrées sur la **Figure III.14**. L' Ag_3PO_4 pur présente une morphologie granulaire avec une taille des particules d'environ 500 nm. Le g- C_3N_4 présente une structure irrégulière avec une surface poreuse. En examinant le composite à 20% d' Ag_3PO_4 , il ressort que les particules d' Ag_3PO_4 de taille microscopique sont réparties de manière irrégulière sur la surface du g- C_3N_4 .

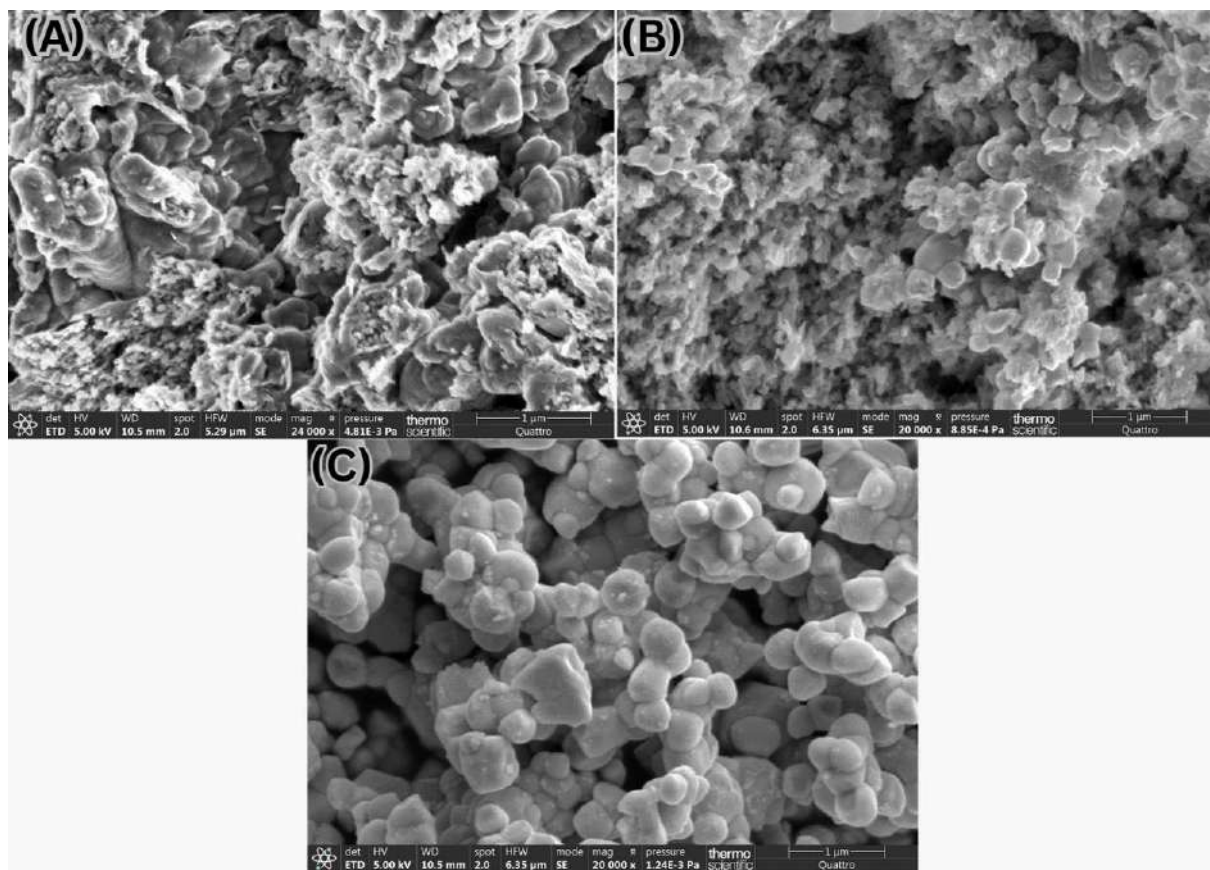


Figure III. 14. Les images MEB de, (A et B) $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ à 10 et 20%. (C) Ag_3PO_4 .

Les résultats de l'analyse élémentaire des échantillons ($\text{g-C}_3\text{N}_4$, Ag_3PO_4 , $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ à 10 et 20%) fournis par EDS sont présentés dans le **Tableau III.4**.

Tableau III. 4. Pourcentages massiques et atomiques des constituants de $\text{g-C}_3\text{N}_4$, Ag_3PO_4 , et composites à 10% et 20% obtenus par EDS.

Echantillon	Elément	%Massique	%Atomique
$\text{g-C}_3\text{N}_4$	C	33.2	36.69
	N	66.8	63.81
Ag_3PO_4	O	10.29	37.94
	P	9.56	18.21
	Ag	80.15	43.85
$\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 10%	C	33.59	38.08
	N	61.21	59.50
	O	2.20	1.87
	P	0.54	0.24
	Ag	2.46	0.31

Ag₃PO₄/g-C₃N₄ 20%	C	24.78	42.19
	N	32.30	47.16
	O	0.39	0.50
	P	4.44	2.93
	Ag	38.10	7.22

Dans les matériaux composites Ag₃PO₄/g-C₃N₄, la variation de la composition d'un point à l'autre (mauvaise distribution) peut faire en sorte que le point analysé ne soit pas représentatif de l'ensemble de l'échantillon. Par conséquent, l'analyse quantitative de matériaux composites par EDS produit souvent des données inexactes [30]. Dans ce cas, il est conseillé d'utiliser des techniques plus puissantes telles que l'XPS.

✓ Caractérisation de la surface par analyse Brunauer-Emmet-Teller (BET)

Les isothermes d'adsorption-désorption observées pour les échantillons de g-C₃N₄ et d'Ag₃PO₄, ainsi que pour leurs composites (**Figure III.15**), présentent des boucles d'hystérésis de type H3, conformes à la classification IUPAC. Cela indique la nature mésoporeuse de ces matériaux. Les surfaces spécifiques des composites g-C₃N₄, Ag₃PO₄, 10 % et 20 % étaient respectivement de 35.3 ; 1.1 ; 35.1 et 28.4 m²/g. Le volume total des pores a été mesuré et vaut 0.14 ; 0.03 ; 0.2 et 0.13 cm³/g, avec des rayons de pores moyens d'environ 76.7 ; 474.3 ; 114.8 et 91.7 Å. Il est à noter que le matériau g-C₃N₄ présentait à la fois la plus grande surface spécifique et le plus grand volume de pores, tandis que l'Ag₃PO₄ présentait le rayon de pores le plus important.

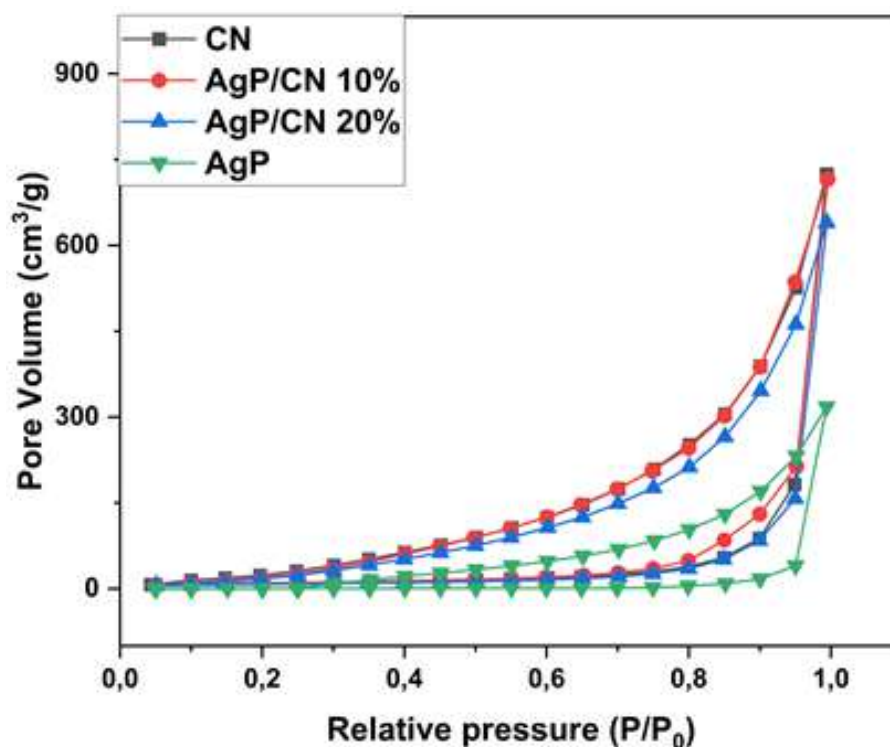


Figure III. 15. Isotherme d'adsorption BET pour $g\text{-C}_3\text{N}_4$, Ag_3PO_4 , $\text{Ag}_3\text{PO}_4/g\text{-C}_3\text{N}_4$ composites à 10 et 20%.

✓ Spectrométrie UV-Vis de réflexion et de diffusion "SRD"

Les propriétés optiques des composites $\text{Ag}_3\text{PO}_4/g\text{-C}_3\text{N}_4$ ont été étudiées par spectroscopie de réflexion diffusion (DRS) UV-Vis. Les spectres sont présentés sur la **Figure III.16** montrent que le seuil d'absorption pour $g\text{-C}_3\text{N}_4$, Ag_3PO_4 , et le composite $\text{Ag}_3\text{PO}_4/g\text{-C}_3\text{N}_4$ à 20% se situait à environ 530 nm. En revanche, le composite $\text{Ag}_3\text{PO}_4/g\text{-C}_3\text{N}_4$ à 10 % présentait un léger décalage vers le bleu (480 nm). Les valeurs de la bande interdite pour $g\text{-C}_3\text{N}_4$, Ag_3PO_4 et les composites à 10 % et 20 % sont respectivement de 2,24, 2,2, 2,56 et 1,94 eV. Le fait de déposer Ag_3PO_4 sur le $g\text{-C}_3\text{N}_4$ améliore son absorption de la lumière, qui s'étend de 250 à 390 nm pour le composite à 10 % d' Ag_3PO_4 , alors que pour le composite à 20 % l'amélioration de l'absorption s'étale sur toute la gamme spectrale

Les estimations théoriques des positions de bande pour les semi-conducteurs, basées sur les équations rapportées précédemment, conduisent à des niveaux de bande de valence (E_{VB}) de 1,35 et 2,56 eV et à des niveaux de bande de conduction (E_{CB}) de -0,89 et 0,36 eV pour le CN et l' Ag_3PO_4 respectivement.

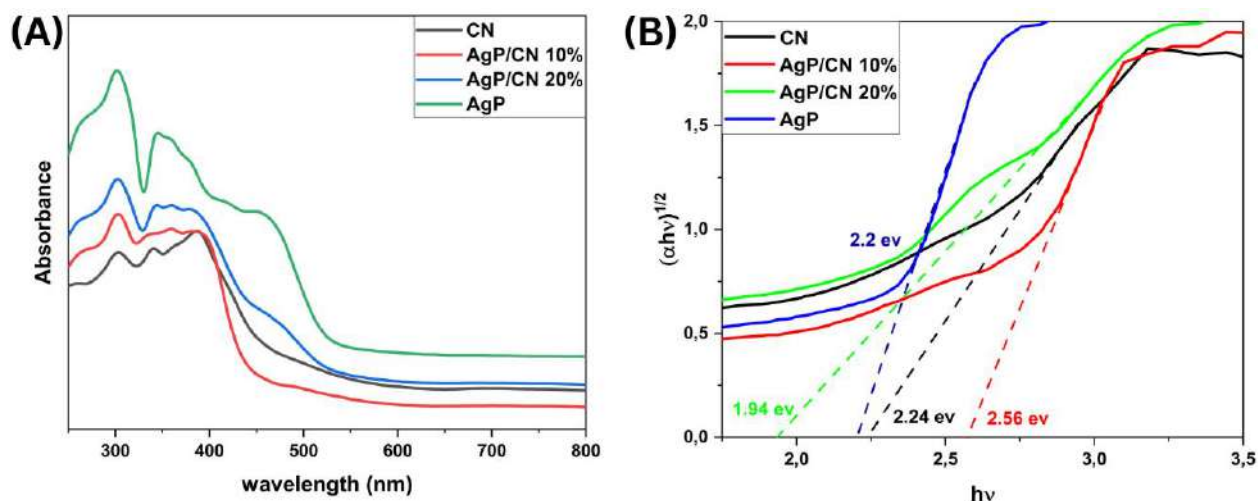


Figure III. 16. (A) Spectre UV-Visible DRS de $g\text{-C}_3\text{N}_4$, Ag_3PO_4 , $\text{Ag}_3\text{PO}_4/g\text{-C}_3\text{N}_4$ composites à 10 et 20%. (B) Diagramme de Tauc.

✓ Détermination du Point de charge nulle (PZC)

Comme auparavant, le PZC de 10% $\text{Ag}_3\text{PO}_4/g\text{-C}_3\text{N}_4$ a été déterminé et le résultat est illustré dans la **Figure III.17**. La valeur déterminée est de 5,5. Cette valeur est supérieure à celle du $g\text{-C}_3\text{N}_4$ pur (4,6).

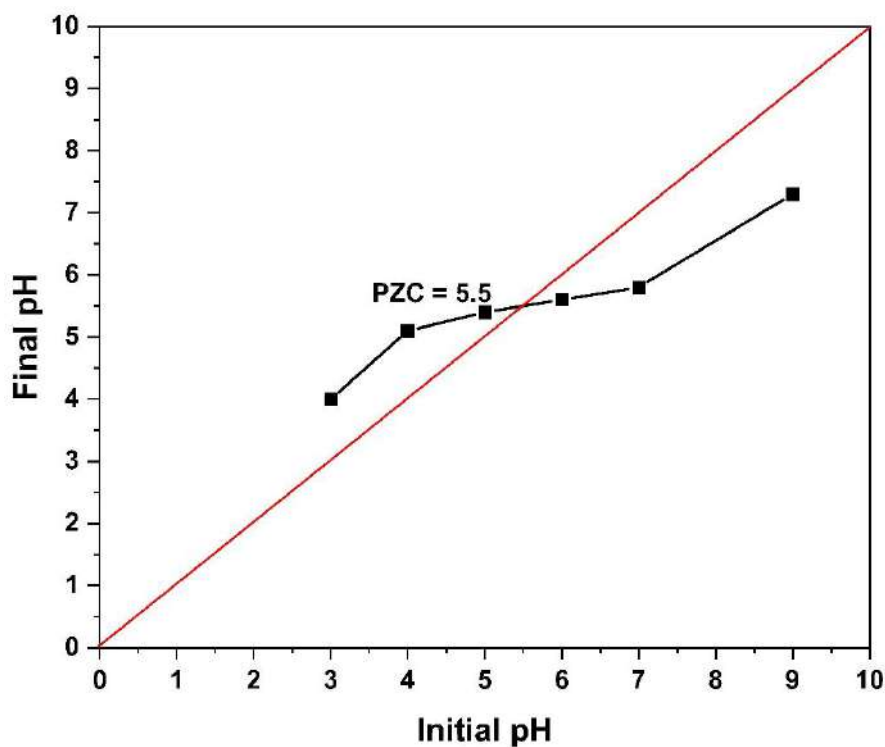


Figure III. 17. Détermination du point de charge nulle d' $\text{Ag}_3\text{PO}_4/g\text{-C}_3\text{N}_4$.

III.1.4 Comportement des semi-conducteurs en suspensions en solution aqueuse

➤ L'oxyde de Cobalt

Bien que le Co_3O_4 soit très stable et pratiquement insoluble dans l'eau, il peut libérer des cations Co^{2+} dans des milieux acides. Nous avons observé l'évolution de Co_3O_4 (1g/L) en tenant la solution sous agitation constante à température ambiante dans un environnement sombre pendant trois jours, avec des pHs 7 et 3.2, respectivement. Après chaque prélèvement, l'échantillon a été passé à travers un filtre Millipore de 0,45 μm . L'analyse spectrale de la suspension aqueuse contenant du Co_3O_4 (1g/L) a révélé des changements d'absorbance négligeables.

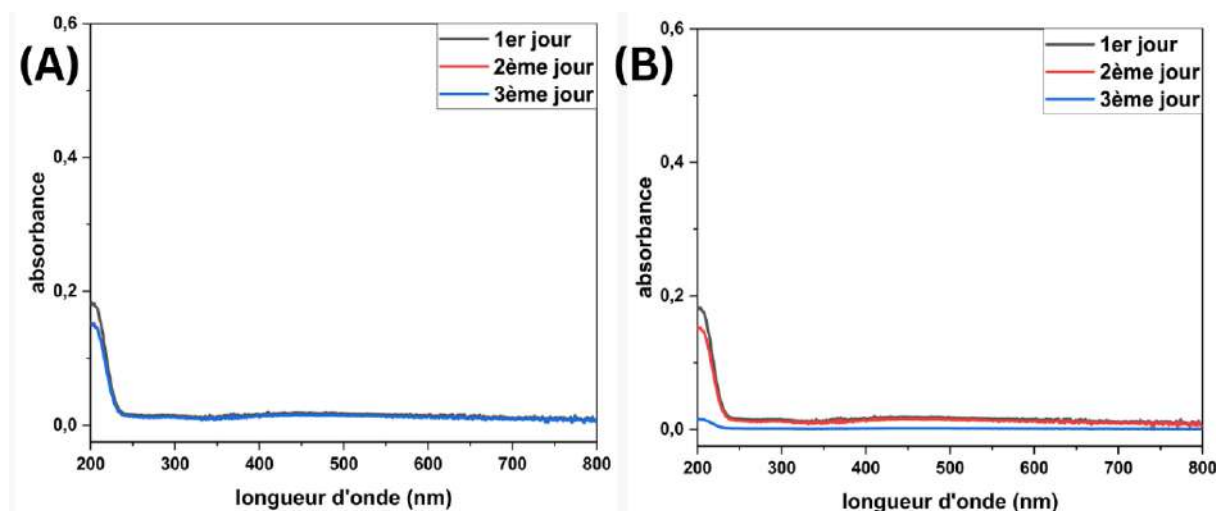


Figure III. 18. Evolution spectrale de la solution contenant du Co_3O_4 (1g/L) en suspension à température ambiante pendant trois jours (A) pH=7; (B) pH=3.2.

➤ Le nitrure de carbone graphitique

L'évolution spectrale d'une solution contenant 1 g/L de g- C_3N_4 agitée à l'abri de la lumière pendant trois jours est présenté sur la **Figure III.19 (A) et (B)**. Aucun changement notable d'absorbance n'est intervenu, ce qui confirme la stabilité du semi-conducteur à son pH naturel de 5,4 et même dans des conditions acides à pH 3,2 pendant une durée de trois jours.

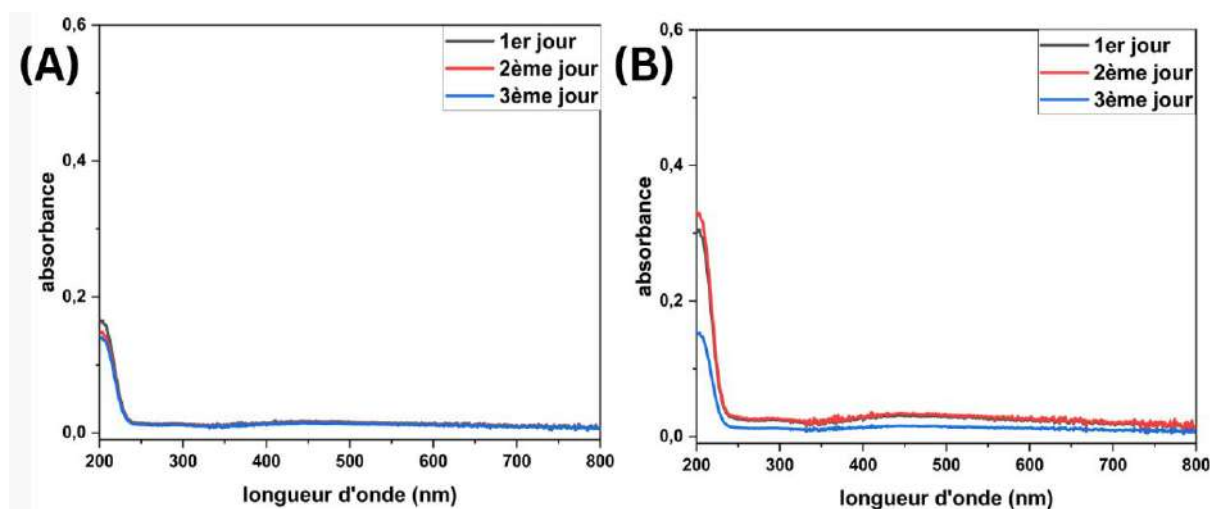


Figure III. 19. Evolution spectrale de la solution contenant du $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (1g/L) en suspension à température ambiante pendant trois jours, (A) $\text{pH}=5.4$;(B) $\text{pH}=3.2$.

➤ **Le composite $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 10%**

La même procédure a été employée pour suivre l'évolution spectrale d' $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$. Bien que Ag_3PO_4 soit légèrement soluble dans l'eau ($K_s = 1,4 \times 10^{-16}$, à 25°C), il peut donc libérer lentement les ions Ag^+ et PO_4^{3-} . Cependant, la formation d'un composite avec le $g\text{-C}_3\text{N}_4$ confère au matériau une stabilité exceptionnelle. D'après les résultats de la **Figure III.20**. Le composite a présenté un profil d'absorbance cohérent sans aucun changement notable, indiquant son stabilité dans les environnements aqueux et leur adéquation pour la dégradation photocatalytique sans risque de dissolution.

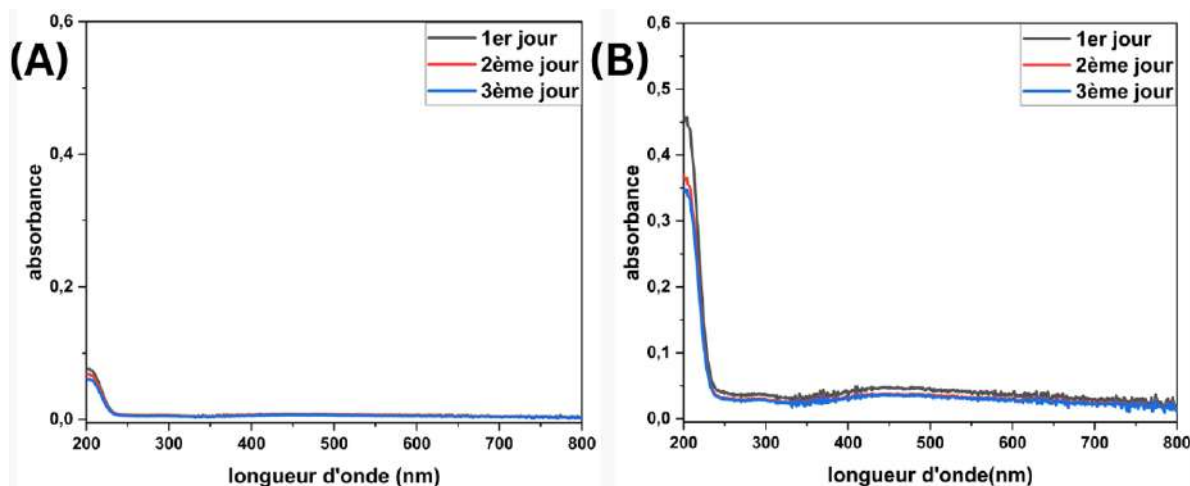


Figure III. 20. Evolution spectrale de la solution contenant de l' $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ (1 g/L) en suspension à température ambiante pendant trois jours, (A) $\text{pH}=5.5$;(B) $\text{pH}= 3.2$.

III.1.5 Présentation du Produit pharmaceutique (naproxène)

III.1.5.1 Etudes spectrales

Dans une solution aqueuse de naproxène à une concentration de 10^{-5} M, le spectre d'absorption UV-visible présente trois bandes notables, positionnées à 230 nm, 270 nm et 330 nm.

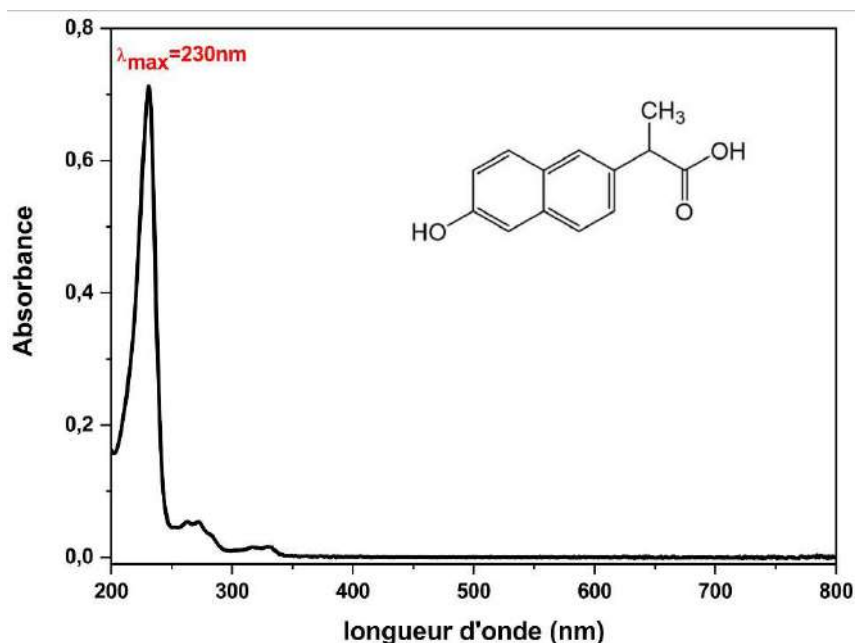


Figure III. 21. Spectre d'absorption UV-visible du NPX (10^{-5} M, pH = 5,5)

Les spectres UV-Visible de la solution du NPX (10^{-5} M) à différentes valeurs du pH (3 ; 4.5 et 8) sont présentés dans la **Figure III.22**. Aucun changement n'a été observé sur les positions des bandes en changeant le pH, cependant il y eu une réduction de l'absorbance a pH=3, ce qui est inférieur au pka du NPX (4.1).

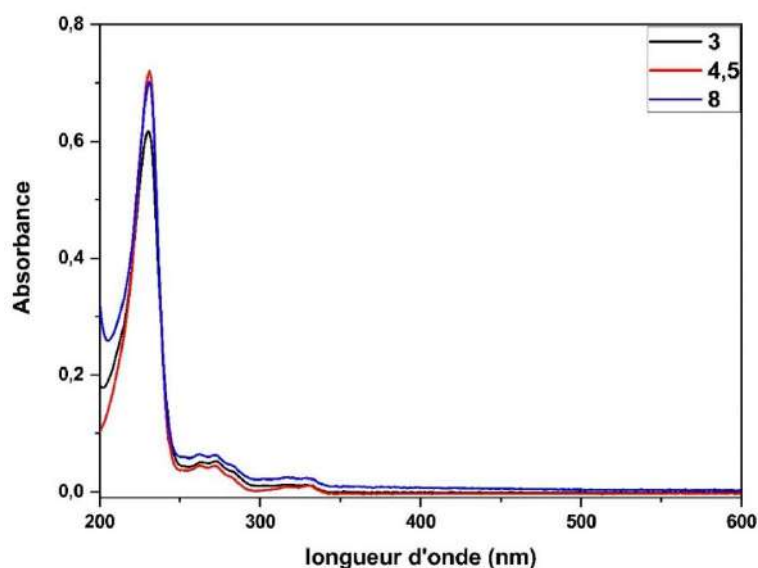


Figure III. 22. Spectre UV-visible du NPX (10^{-5} M) à différentes valeurs du pH

III.1.5.2 Analyse par HPLC

Nous avons réalisé l'analyse du substrat en utilisant la chromatographie liquide avec des conditions d'élution adaptées au substrat spécifique et à la longueur d'onde de détection appropriée. Le naproxène a présenté un pic unique à un temps de rétention de 9,8 minutes.

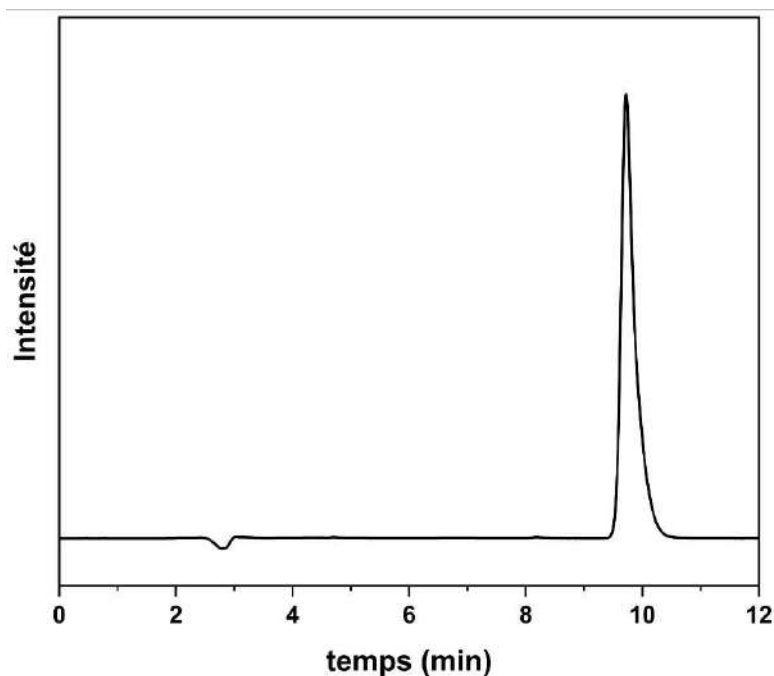


Figure III. 23. Chromatogramme d'une solution du NPX, $10^{-5}M$ ($\lambda = 230\text{ nm}$; ACN/ H_2O 50/50 + 0,01% acide acétique).

Nous avons effectué un étalonnage du NPX en traçant l'absorbance en fonction de différentes concentrations connues. Comme le montre la **Figure III.24**, le coefficient d'absorption molaire déduit (ϵ) a été déterminé comme étant de $66515 \pm 200\text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$.

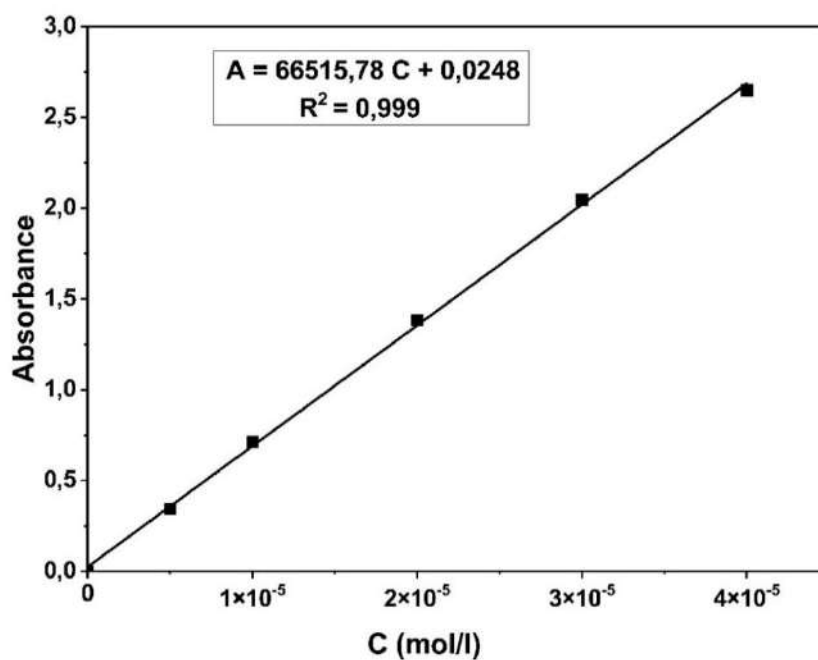


Figure III. 24. Courbe d'étalonnage du NPX

III.1.6 Stabilité du Naproxène

Nous avons observé les changements spectraux dans une solution aqueuse de NPX (10^{-5} M) en utilisant la spectrophotométrie UV-visible pendant deux semaines à température ambiante (Figure III.25). Le composé n'a présenté aucun développement, ce qui indique une bonne stabilité pendant toute la durée de l'étude.

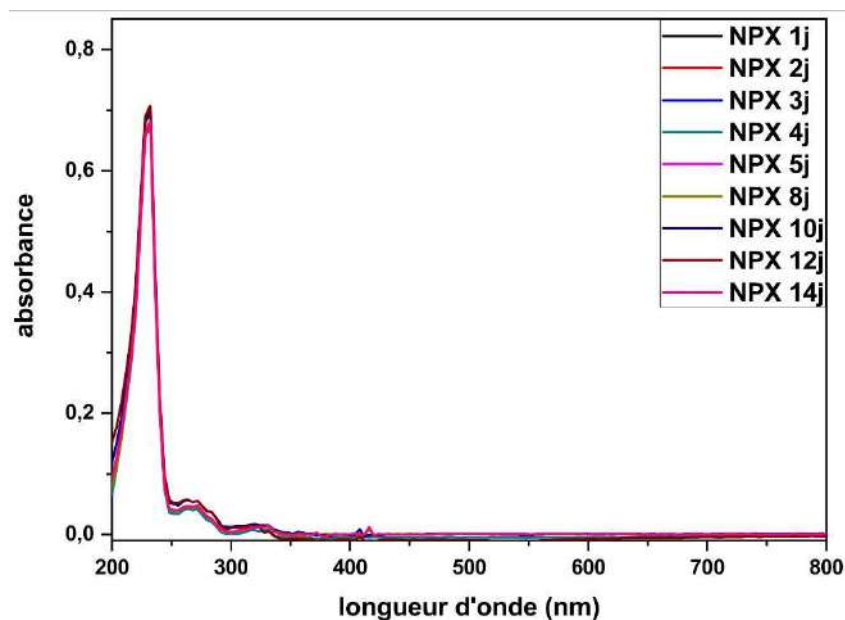


Figure III. 25. Evolution spectrale d'une solution du NPX (10^{-5} M, pH = 5,4) pendant 14 jours.

Conclusion

Différents semi-conducteurs ont été synthétisés à l'aide de diverses méthodologies et leurs propriétés ont été caractérisées à l'aide de plusieurs techniques spectroscopiques, telles que FTIR, DRX, SEM/EDS, BET, UN-VIS SRD, etc. Les résultats obtenus ont confirmé leurs conformités aux produits référenciels.

- les résultats des nombres d'ondes tirés de l'analyse FTIR présentaient distinctement les bandes caractéristiques de chaque matériau, avec une grande cohérence avec la littérature.
- Les diffractogrammes DRX ont révélé des pics caractéristiques de chaque matériau, mettant en évidence leurs structures cristallines.
- En outre, les analyses SEM/EDS ont fourni des informations détaillées sur la morphologie des semi-conducteurs synthétisés ainsi que leur composition élémentaire.
- L'analyse de la surface spécifique et de la porosité par BET a révélé que tous ces matériaux ont une structure mésoporeuse. Parmi les échantillons étudiés, le SCN présente la plus grande surface spécifique.
- De plus, la technique UV-VIS SRD a été utilisée pour évaluer les propriétés optiques de ces matériaux. Les résultats montrent que ces matériaux possèdent des bandes interdites modérées, leur permettant ainsi d'exploiter efficacement la lumière solaire.

Chacune de ces techniques analytiques a contribué à une compréhension complète des propriétés de ces semi-conducteurs, confirmant que leurs structures et leurs propriétés étaient conformes à la littérature. L'étude de stabilité a montré que ces matériaux restaient largement stables dans des solutions aqueuses dans des conditions de pH naturel et acide, à l'exception d' $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$, qui a montré une certaine solubilité à un pH de 3,2.

Par la suite, nous avons procédé à la caractérisation du Naproxène en solution aqueuse à l'aide de diverses méthodes analytiques, notamment la spectrophotométrie UV-Visible et la HPLC. Notre évaluation de la stabilité a démontré que le substrat restait parfaitement stable dans nos conditions expérimentales.

Références

1. Ma, J., et al., *Facile preparation of Co₃O₄ nanocrystals via a solvothermal process directly from common Co₂O₃ powder*. Journal of Alloys and Compounds, 2010. **490**(1): p. 647-651.
2. Malefane, M.E., et al., *Fabrication of direct Z-scheme Co₃O₄/BiOI for ibuprofen and trimethoprim degradation under visible light irradiation*. Applied Surface Science, 2020. **514**: p. 145940.
3. Wu, B., et al., *CeO₂/Co₃O₄ porous nanosheet prepared using rose petal as biotemplate for photo-catalytic degradation of organic contaminants*. Applied Surface Science, 2021. **543**: p. 148677.
4. Farhadi, S., J. Safabakhsh, and P. Zaringhadam, *Synthesis, characterization, and investigation of optical and magnetic properties of cobalt oxide (Co₃O₄) nanoparticles*. Journal of Nanostructure in Chemistry, 2013. **3**(1): p. 69.
5. Chen, L., et al., *Rational design and synthesis of hollow Co₃O₄@ Fe₂O₃ core-shell nanostructure for the catalytic degradation of norfloxacin by coupling with peroxymonosulfate*. Chemical Engineering Journal, 2019. **359**: p. 373-384.
6. Tang, C., et al., *Co₃O₄ nanoparticles decorated Ag₃PO₄ tetrapods as an efficient visible-light-driven heterojunction photocatalyst*. Applied Catalysis B: Environmental, 2016. **181**: p. 707-715.
7. Zhang, H., et al., *Effect of agglomeration on the selective distribution of nanoparticles in binary polymer blends*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2021. **149**: p. 106590.
8. Hugenschmidt, M., et al., *Electron-Beam-Induced Carbon Contamination in STEM-in-SEM: Quantification and Mitigation*. Microscopy and Microanalysis, 2023. **29**(1): p. 219-234.
9. Yurdakal, S., et al., *(Photo)catalyst Characterization Techniques*, 2019. p. 87-152.
10. Haryński, Ł., et al., *A facile method for Tauc exponent and corresponding electronic transitions determination in semiconductors directly from UV–Vis spectroscopy data*. Optical Materials, 2022. **127**: p. 112205.
11. Weng, B., et al., *Two-dimensional MoS₂ nanosheet-coated Bi₂S₃ discoids: synthesis, formation mechanism, and photocatalytic application*. Langmuir, 2015. **31**(14): p. 4314-4322.
12. Akter, A., et al., *Construction of F-doped Co₃O₄/Co₃O_{3.69}F_{0.31} nanocomposite for boosting photocatalytic removal of organics from industrial waste H₂O under visible-light*. Results in Engineering, 2022. **16**: p. 100672.
13. Ardizzone, S., G. Spinolo, and S. Trasatti, *The point of zero charge of Co₃O₄ prepared by thermal decomposition of basic cobalt carbonate*. Electrochimica Acta, 1995. **40**(16): p. 2683-2686.
14. Koli, P.B., et al., *Fabrication and characterization of pure and modified Co₃O₄ nanocatalyst and their application for photocatalytic degradation of eosine blue dye: a comparative study*. Journal of Nanostructure in Chemistry, 2018. **8**(4): p. 453-463.
15. Li, K., F.-Y. Su, and W.-D. Zhang, *Modification of g-C₃N₄ nanosheets by carbon quantum dots for highly efficient photocatalytic generation of hydrogen*. Applied Surface Science, 2016. **375**: p. 110-117.
16. Jian, X., et al., *Construction of carbon quantum dots/proton-functionalized graphitic carbon nitride nanocomposite via electrostatic self-assembly strategy and its application*. Applied Surface Science, 2016. **370**: p. 514-521.
17. Yang, H., et al., *Constructing electrostatic self-assembled 2D/2D ultra-thin ZnIn₂S₄/protonated g-C₃N₄ heterojunctions for excellent photocatalytic performance under visible light*. Applied Catalysis B: Environmental, 2019. **256**: p. 117862.
18. Ding, F., et al., *Bi₂MoO₆/g-C₃N₄ of 0D/2D heterostructure as efficient photocatalyst for selective oxidation of aromatic alkanes*. Applied Surface Science, 2019. **490**: p. 102-108.

19. Thomas, J., A. K.S, and R. S, *Synthesis of Sm³⁺-doped graphitic carbon nitride nanosheets for the photocatalytic degradation of organic pollutants under sunlight*. Catalysis Today, 2018. **310**: p. 11-18.
20. Wei, F., et al., *Oxygen self-doped g-C₃N₄ with tunable electronic band structure for unprecedentedly enhanced photocatalytic performance*. Nanoscale, 2018. **10**(9): p. 4515-4522.
21. Di, G., et al., *Targeted modulation of g-C₃N₄ photocatalytic performance for pharmaceutical pollutants in water using ZnFe-LDH derived mixed metal oxides: Structure-activity and mechanism*. Science of The Total Environment, 2019. **650**: p. 1112-1121.
22. Wei, W. and T. Jacob, *Strong excitonic effects in the optical properties of graphitic carbon nitride $g\text{-C}_3\text{N}_4$ from first principles*. Physical Review B, 2013. **87**(8): p. 085202.
23. Mafa, P.J., et al., *Multi-elemental doped g-C₃N₄ with enhanced visible light photocatalytic Activity: Insight into naproxen Degradation, Kinetics, effect of Electrolytes, and mechanism*. Separation and Purification Technology, 2022. **282**: p. 120089.
24. Wang, P., et al., *In-situ deposition of Ag₃PO₄ on TiO₂ nanosheets dominated by (001) facets for enhanced photocatalytic activities and recyclability*. Ceramics International, 2017. **43**(15): p. 11588-11595.
25. Li, X., et al., *Cyclized polyacrylonitrile modified Ag₃PO₄ photocatalysts with enhanced photocatalytic activity under visible-light irradiation*. Applied Surface Science, 2015. **356**: p. 941-950.
26. Yang, X., et al., *Tuning the Morphology of g-C₃N₄ for Improvement of Z-Scheme Photocatalytic Water Oxidation*. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015. **7**(28): p. 15285-15293.
27. Dong, P., et al., *Origin of Activity and Stability Enhancement for Ag₃PO₄ Photocatalyst after Calcination*. Materials, 2016. **9**: p. 968.
28. Zhang, X., et al., *Construction of nitrogen vacant g-C₃N₄ nanosheet supported Ag₃PO₄ nanoparticle Z-scheme photocatalyst for improved visible-light photocatalytic activity*. Environmental Science and Pollution Research, 2022. **29**(16): p. 23094-23103.
29. Long, D., et al., *Z-Scheme Ag₃PO₄/g-C₃N₄ Nanocomposites for Robust Cocatalyst-Free Photocatalytic H₂ Evolution Under Visible Light Irradiation*. Catalysis Letters, 2019. **149**(5): p. 1154-1166.
30. Wolfgang, W.J., *Chapter 14 - Chemical analysis techniques for failure analysis: Part 1, common instrumental methods*, in *Handbook of Materials Failure Analysis with Case Studies from the Aerospace and Automotive Industries*, A.S.H. Makhoul and M. Aliofkhaezrai, Editors. 2016, Butterworth-Heinemann: Boston. p. 279-307.

L'étude photochimique du NPX a fait appel à différents systèmes à savoir la photolyse du substrat et la photocatalyse. L'examen du potentiel du NPX à subir une photolyse lorsqu'il est exposé à une longueur d'onde de 365 nm a fait l'objet de la première partie. Elle représente une étape préliminaire nécessaire à ce genre d'étude pour percevoir si le NPX est susceptible de subir une photodégradation directe. Ceci pourrait influencer de manière significative la méthodologie et l'interprétation des résultats dans la suite de cette thèse. Le choix de la longueur d'onde repose sur le fait que cette dernière est représentative de la lumière solaire.

La dégradation du NPX par photolyse assistée (en présence d'oxydants sélectionnés) à savoir le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) et le peroxymonosulfate (PMS) a été entreprise pour faire ressortir la contribution de chaque oxydant dans le processus de dégradation. Cette étude servira par la suite à apporter une information dans l'étude des systèmes combinés substrat/catalyseur/oxydants.

L'étude des mélanges en absence de lumière (catalyseur/substrat), appelé système simple, était une étape préliminaire qui visait à comprendre les interactions chimiques fondamentales et la cinétique de dégradation du NPX quand le mélange évolue en fonction du temps.

Dans une seconde étape, la photocatalyse hétérogène a été traitée amplement en utilisant une variété de photocatalyseurs synthétisés au niveau de notre laboratoire à savoir le Co_3O_4 le g- C_3N_4 particulaire et en forme de feuille et des composites à base de g- C_3N_4 .

En se basant sur les résultats obtenus dans cette étape, nous avons envisagé d'améliorer la performance de chaque système (catalyseur/NPX/UV) soit par ajouts d'activateurs soit par changement de la morphologie du support photocatalytique. De plus, dans une tentative d'améliorer les performances photocatalytique, l'étude de l'effet synergique par construction des composites $Co_3O_4/g-C_3N_4$, $Ag_3PO_4/g-C_3N_4$ a été également envisagée.

Dans l'ensemble des mélanges étudié, la spectrophotométrie UV-vis a été utilisée afin de suivre l'évolution des mélanges alors que l'HPLC a permis de suivre la disparition du substrat. Il convient de mentionner également que la méthodologie suivie pour les différents systèmes visait à suivre la cinétique des réactions ayant lieu alors que l'étude mécanistique permettait de mettre en évidence les espèces réactives impliquées dans le processus.

III.2 Photolyse du NPX

III.2.1 Photolyse directe du NPX

La photolyse du NPX ($10^{-5}M$) sous une irradiation UV 365nm a été réalisée à des valeurs initiales de pH de 3.3 et 5.6. Le suivi de la disparition du substrat à différents temps d'irradiation montre que la dégradation est très lente, en particulier à pH libre, où le taux de dégradation était de 10% après 3 heures de réaction **Figure III. 26**. La faible amélioration de la photolyse à un pH acide pourrait être attribuée au rôle des ions H^+ . Comme suggéré par *Aneta et al (2017)*, les ions H^+ peuvent agir comme un catalyseur dans la chaîne des réactions de transformation photochimique, conduisant à la génération de produits de dégradation. Ils ont également expliqué le comportement observé par la nature spectrale différente de la spéciation du NPX. En effet, à un pH acide (<4.1), le naproxène, en tant qu'acide faible, est présent dans la solution sous sa forme moléculaire. Les deux formes, ionisée et neutre, peuvent être caractérisées par des rendements quantiques différents, ce qui peut également expliquer l'augmentation observée de la vitesse de décomposition [1].

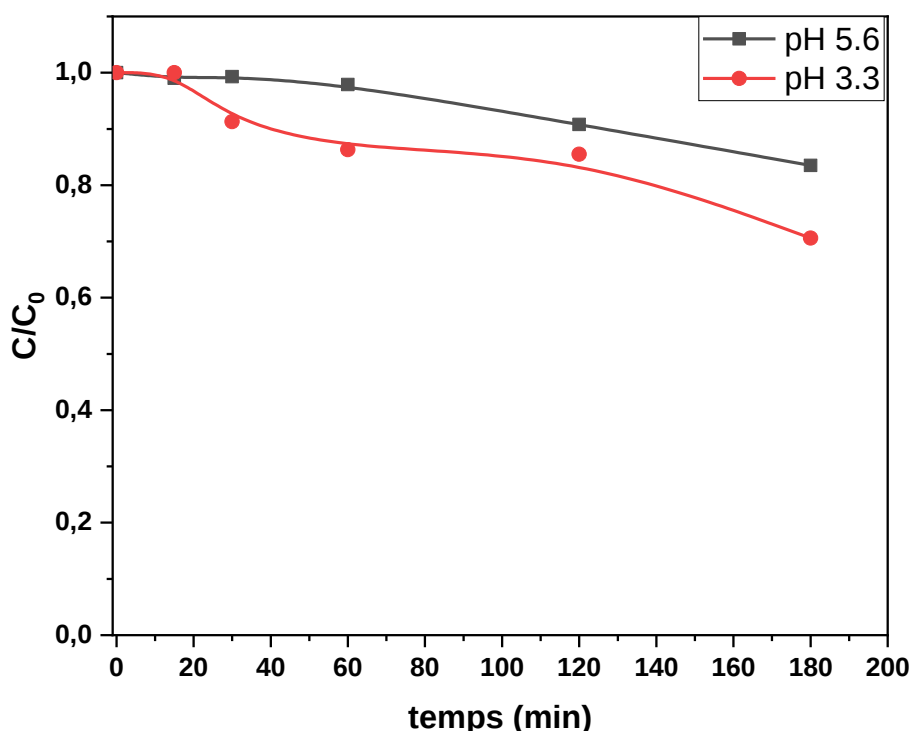


Figure III. 26 Photolyse du NPX à différentes valeurs de pH ($10^{-5}M$; pH= 5.6 et 3.3) sous irradiation 365nm.

III.2.2 Photolyse assistée H_2O_2 -NPX

Le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) est un oxydant largement utilisé dans les procédés de traitement des eaux, apprécié pour sa capacité à dégrader divers polluants organiques [2]. Considéré comme respectueux de l'environnement, il a été également utilisé en combinaison avec la lumière UV pour la désinfection et le traitement de l'eau potable. Dans cette partie, nous avons exploré les interactions entre le NPX et H_2O_2 , en nous concentrant sur la capacité de ce dernier à oxyder le NPX en absence et en présence de lumière.

L'incorporation d'une irradiation UV active le H_2O_2 , conduisant ainsi à la génération de radicaux hydroxyles ($\cdot OH$) [3], ces espèces hautement réactives capables d'attaquer la molécule de NPX conduisant à sa dégradation.

Afin d'évaluer la capacité du H_2O_2 à oxyder le NPX en solution aqueuse, une expérience préliminaire a été menée dans le noir. Il ressort à travers cette expérience qu'aucune réduction de la concentration de NPX n'a été observée (**Figure III.27**). Cette résistance à l'oxydation met en évidence la stabilité de la molécule de NPX. Par conséquent, la dégradation du NPX en milieu aqueux à l'aide de H_2O_2 pourrait nécessiter l'ajout d'une source d'irradiation.

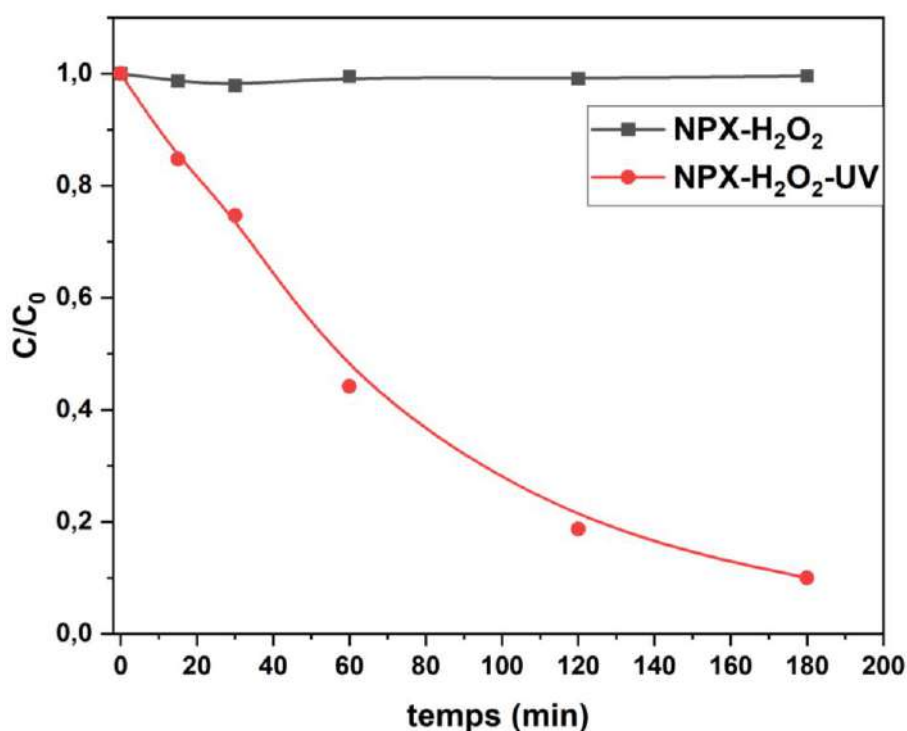


Figure III. 27 Disparition du NPX ($10^{-5}M$) en présence de H_2O_2 ($10^{-3}M$; $pH=5.1$) à l'abri de la lumière.

Sous irradiation lumineuse à 365 nm, une réaction a eu lieu et son évolution a été suivie par UV-visible. Pour une concentration du NPX (10^{-5} M) dans une solution aqueuse contenant H_2O_2 ($5 \cdot 10^{-5}$ M ; pH = 5.1) à température ambiante. Les changements spectraux notés lors du suivi de la concentration en NPX sont montrés dans la **Figure III.28**.

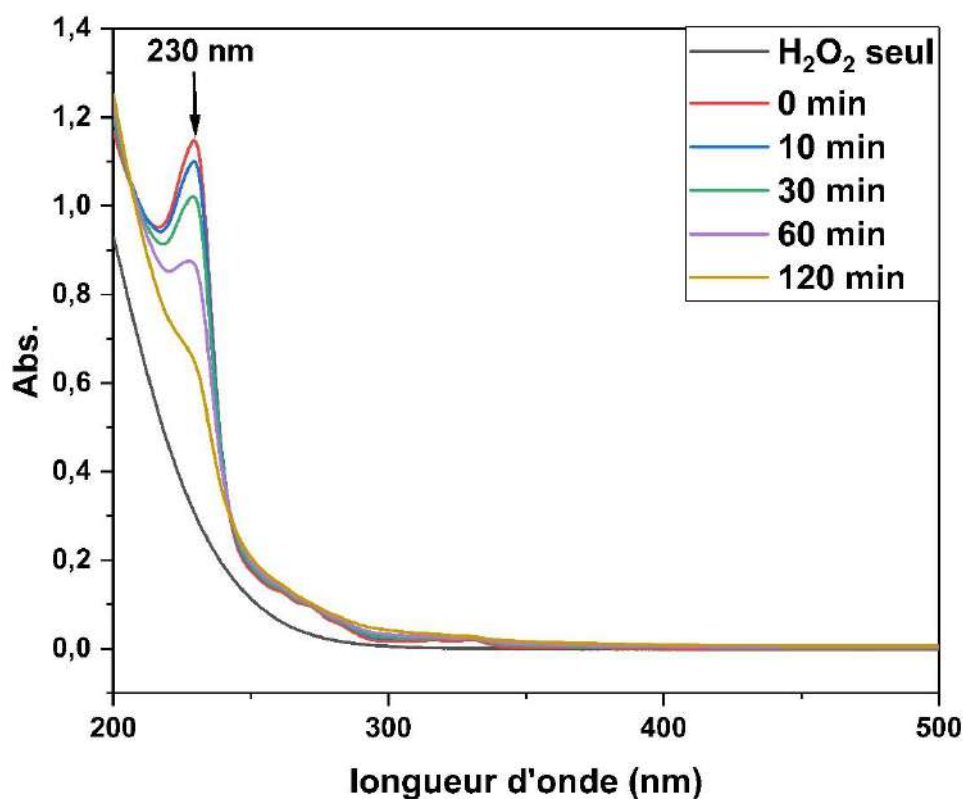
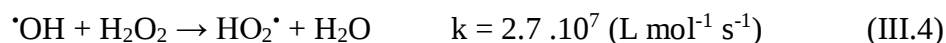


Figure III. 28 L'évolution spectrale du mélange H_2O_2 -NPX ($5 \cdot 10^{-3}$ M ; 10^{-5} M ; pH=5.1) sous irradiation 365nm.

Le spectre UV-Visible présente des altérations notables au fur et à mesure que le mélange vieillit. Notamment une réduction significative de la bande NPX distinctive à 230 nm. En outre, l'apparition de deux points isobestiques à 245 et 216 nm, indique un changement de la composition du mélange et l'apparition de nouveaux produits (sous-produits du NPX).

La quantification de la disparition du NPX a été réalisée par HPLC. L'effet de la concentration de H_2O_2 sur la dégradation du NPX a été étudié à des concentrations de 1 mM et 5 mM pour H_2O_2 , la concentration du NPX a été maintenue constante à 10^{-5} M. Les résultats de la **Figure III.29** montrent que l'efficacité de la dégradation augmente avec l'augmentation de la concentration de H_2O_2 . Notamment, le taux d'élimination du NPX est passé de 59 % à 90 % lorsque la concentration de H_2O_2 a été augmentée de 10^{-3} M à $5 \cdot 10^{-3}$ M. Nous nous sommes gardés d'augmenter davantage la concentration de H_2O_2 , compte tenu des résultats obtenus dans

notre laboratoire par **Yazid et al (2016)**, qui ont montré qu'une augmentation excessive peut inhiber la réaction photochimique [4]. Plus précisément, au-delà d'une concentration seuil de H_2O_2 (5.10^{-3} M), H_2O_2 peut agir comme un piègeur important de radicaux hydroxyles (*Eq.III.4*), réduisant ainsi l'efficacité du processus de dégradation.



Il a été rapporté qu'une lumière avec une longueur d'onde de $\lambda < 320 \text{ nm}$ est nécessaire pour activer efficacement H_2O_2 [5, 6], ce qui a été confirmée dans cette étude, sur la base de la lente dégradation observée dans le système UV-365nm/ H_2O_2 .

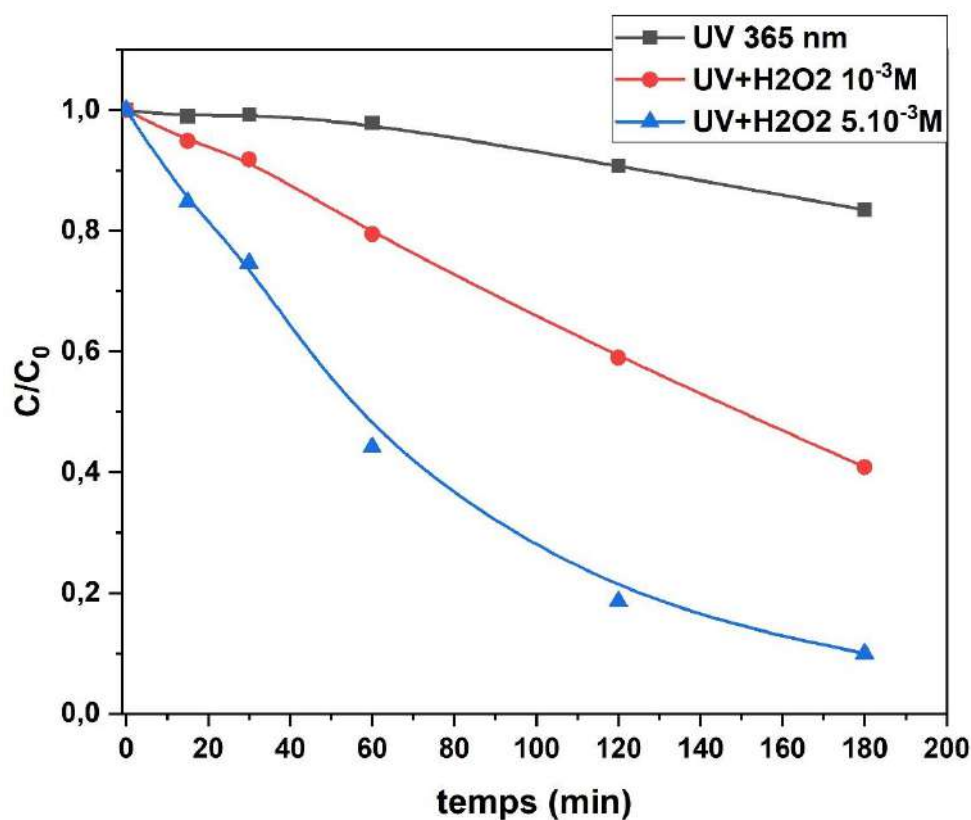


Figure III. 29 Disparition du NPX (10^{-5} M) en présence de différentes concentration de H_2O_2 (10^{-3} , 5.10^{-3} M ; $\text{pH}=5.1$) sous irradiation 365nm.

Effet de pH

Les résultats de la **Figure III.30** mettent en évidence l'impact des variations de pH sur l'activation de H_2O_2 sous irradiation 365nm. En s'éloignant de la valeur du pH libre, une diminution de l'efficacité a été observée à un niveau de pH plus élevé ($\text{pH}=7$) et à un niveau de pH plus bas ($\text{pH}=3$). Les taux de dégradation du NPX étaient de 30 %, 90 % et 62 % pour des valeurs de pH de 3, 5.1 et 7, respectivement. La réduction de l'efficacité à $\text{pH}=7$ peut être

attribuée au fait que H_2O_2 se décompose plus facilement en H_2O et O_2 , ce qui limite la formation des radicaux $\cdot\text{OH}$. D'autre part, à des niveaux de pH très bas (pH=3), la forte concentration des H^+ peut entraîner la formation d'ions hydroxyoxidanum (H_3O_2^+) [7]. **Wahyu et al (2024)** ont rapporté des résultats similaires dans leur étude sur la dégradation de l'amoxicilline par UV/ H_2O_2 [8].

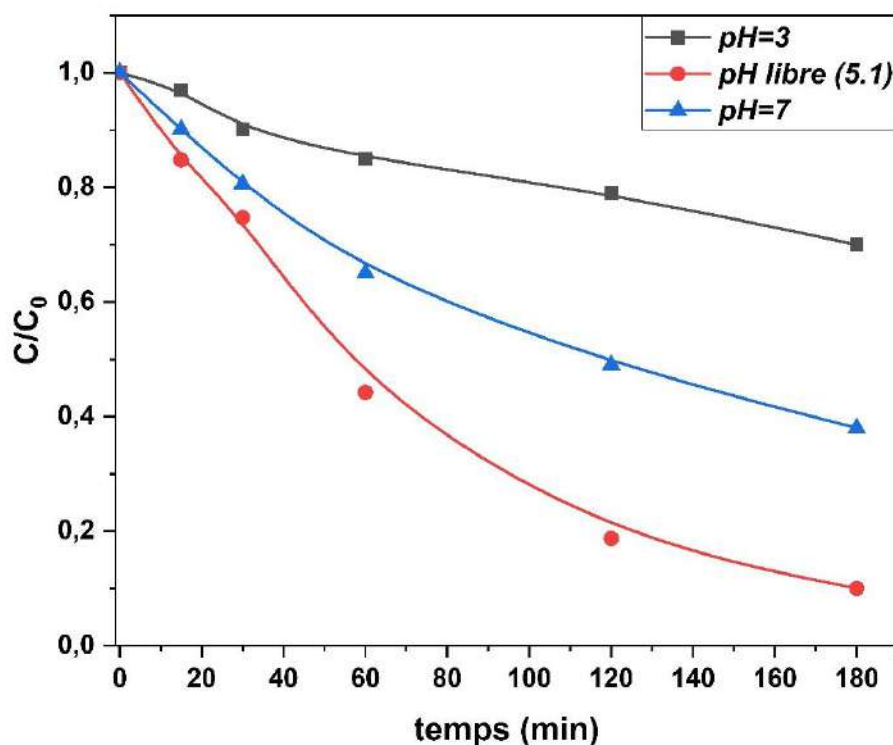


Figure III. 30 Disparition du NPX (10^{-5}M) en présence de H_2O_2 (5.10^{-3}M) à différents valeurs de pH (3, 5.1 et 7) sous irradiation 365nm.

Mise en évidence des radicaux libres

Pour évaluer l'implication des radicaux hydroxyles dans la décomposition du NPX, une série d'expériences a été réalisée en utilisant différentes concentrations de tert-butanol (t-BuOH), un agent piégeant largement utilisé pour atténuer les radicaux hydroxyles. Les résultats sont présentés sur la **Figure III.31**.

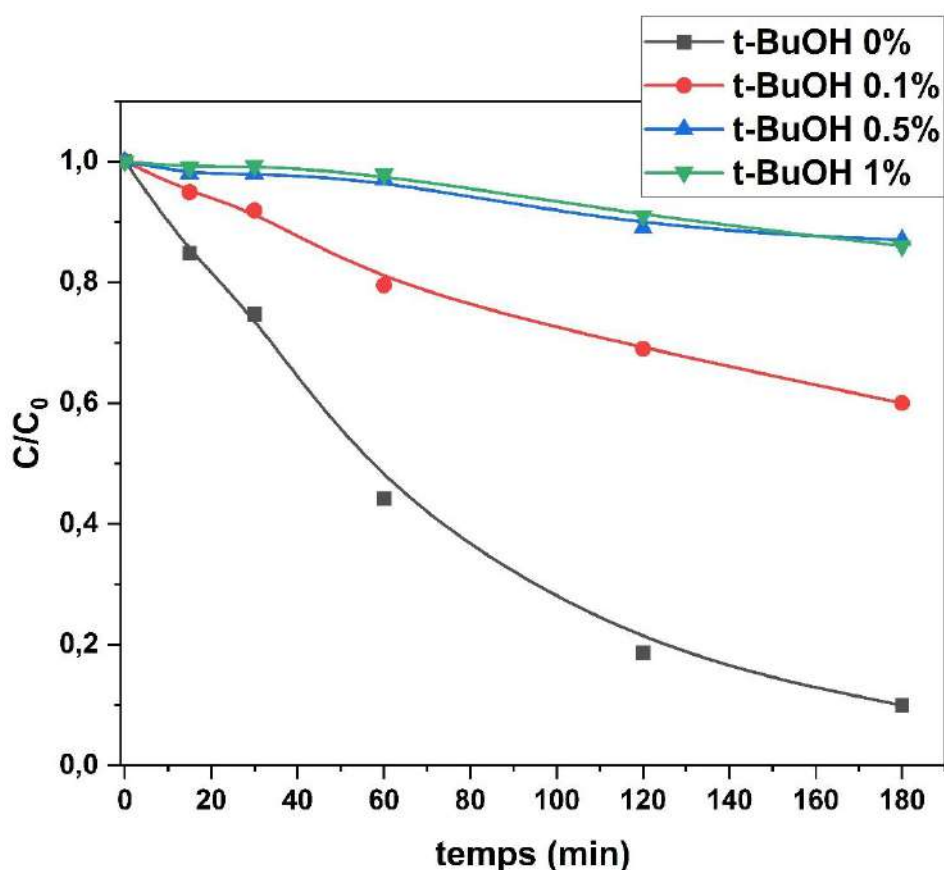


Figure III. 31 Disparition de NPX en présence de H_2O_2 ($5.10^{-3}M$) à différentes concentrations de t-BuOH.

Les résultats mettent en évidence l'effet significatif du t-BuOH dans l'inhibition des espèces radicalaires. L'augmentation de la concentration de t-BuOH a entraîné une baisse significative des taux d'élimination du NPX, qui sont passés de 90 % à 14 %, ce dernier taux coïncide avec la photolyse du NPX seul. Ces résultats sont en accord avec la littérature, mettant en lumière la génération de radicaux hydroxyles par l'interaction du peroxyde d'hydrogène avec les rayonnements UVA. **Gabet et al (2021)** ont examiné la dégradation de composés oestrogéniques en utilisant du peroxyde d'hydrogène sous l'exposition à la lumière UVA, montrant ainsi la formation de radicaux hydroxyles et leur contribution à la dégradation [9].

III.2.3 Photolyse assisté PMS-NPX

En raison de ses nombreux avantages et de son activité supérieure, le peroxymonosulfate s'est imposé comme une alternative aux oxydants conventionnels tels que le peroxyde d'hydrogène[10]. Le peroxymonosulfate (PMS) se décompose en radicaux sulfate et hydroxyle. Les radicaux sulfate possèdent un potentiel redox plus élevé ($E^0 = 2,5-3,1$ V vs. NHE) et une demi-vie plus longue (30-40 μs) par rapport aux radicaux hydroxyles ($E^0 = 1,8-2,7$ V vs. NHE),

qui ont une demi-vie d'environ 1 ns [11-14]. Des mélanges NPX-PMS ont été étudiés et la procédure est identique à celle adopté pour H_2O_2 .

Pour évaluer le potentiel du PMS en tant qu'oxydant pour la dégradation du NPX, des expériences préliminaires ont été menées sans aucun promoteur de décomposition (c'est-à-dire en absence de lumière et de catalyseur). La **Figure III.32** illustre l'impact de différentes concentrations initiales de MPS, allant de 10^{-5} à 10^{-4} mol/L, sur la dégradation du NPX. L'élimination du NPX se produit à un rythme modéré, qui s'accélère avec l'augmentation des concentrations de MPS. Notamment, à une concentration de 10^{-4} mol/L, le taux d'élimination du NPX dépasse 64 % après 1h, puis atteint un plateau indiquant une déplétion en PMS.

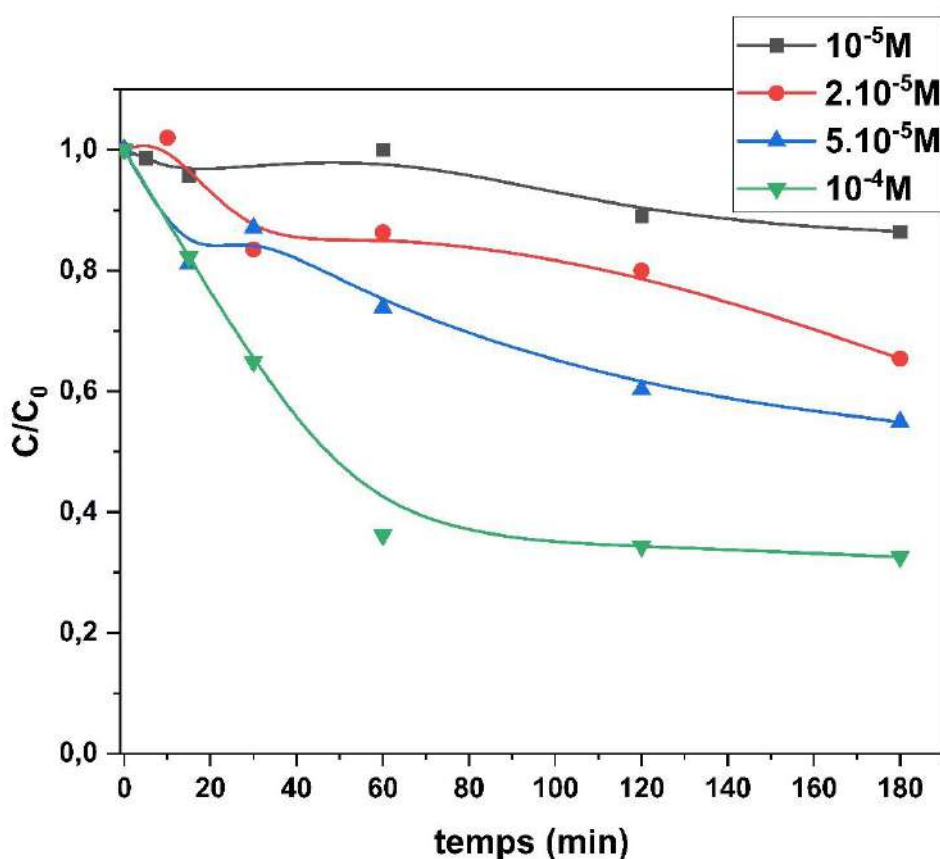


Figure III. 32 Disparition de NPX en présence du PMS (10^{-5}M – 10^{-4}M ; $\text{pH}=5$; 4.8 ; 4.3 et 4) à l'abri de la lumière.

Etude analytique par HPLC

A la lumière des chromatogrammes de la **Figure III.33**, on peut observer l'apparition de deux pics autre que celui du NPX à des temps de retentions de 8.1 et 11.3 min, résultant de la réaction d'oxydation du NPX par le PMS.

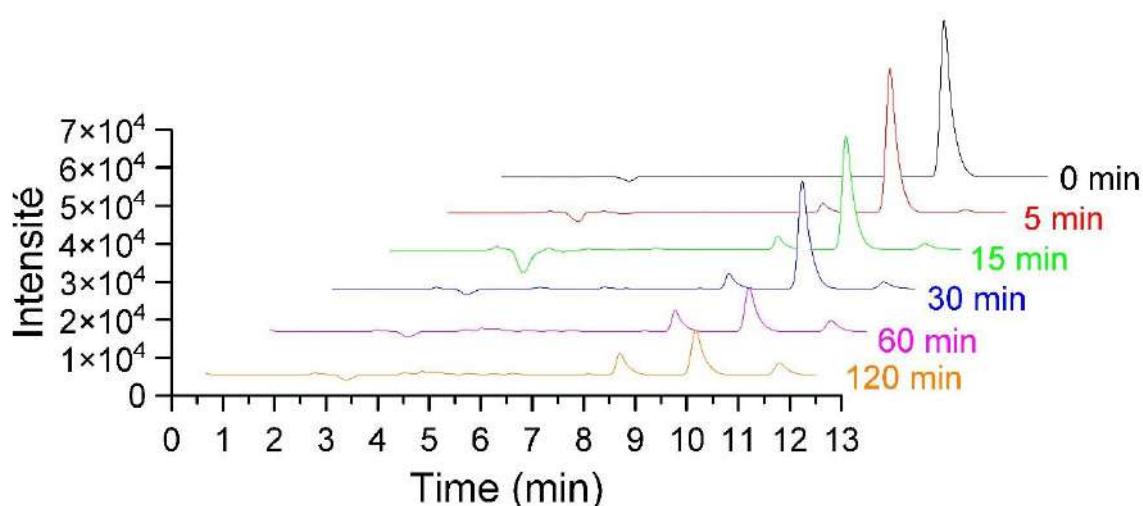


Figure III. 33 Chromatogrammes de la dégradation du NPX en présence du PMS en absence de lumière ($10^{-5}M$; $10^{-4}M$ à $pH = 4$; $\lambda = 230\text{ nm}$; ACN/ H_2O 50/50 + 0,01% acide acétique).

Effet de pH

L'impact du pH sur le processus est illustré sur la **Figure III.34**. Les conditions acides étaient optimales pour la dégradation du NPX, tandis que les conditions neutres étaient défavorables, l'accroissement des niveaux de pH entrave le processus de dégradation. Lorsque le pH augmente au-delà du pK_a du NPX (4,1), l'efficacité de la dégradation diminue de manière significative, ce qui implique que la forme moléculaire du NPX interagit de manière plus efficace avec le PMS. Le processus de dégradation s'arrête complètement lorsque le pH atteint une valeur de 7. Bien que le pK_a du PMS soit d'environ 9,4, **Rafael et al. (2016)** suggèrent que l'augmentation du pH au-dessus de 7 conduit à la dissociation du monopersulfate. Par conséquent, l'espèce prédominante devient SO_5^{2-} , qui réagit à une vitesse plus lente que sa forme protonée [10].

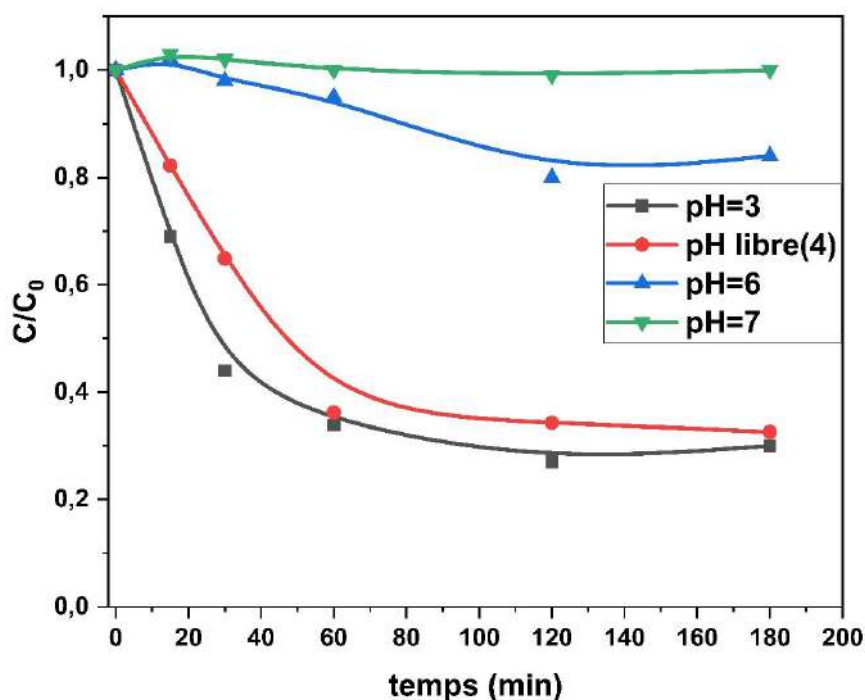


Figure III. 34 Disparition de NPX en présence du PMS ($10^{-4}M$) à différentes valeurs du pH.

Mise en évidence des radicaux libres

Pour évaluer la contribution des espèces réactives d'oxygène au processus, une série d'expériences a été réalisée en présence de piègeurs de radicaux libres bien connus. Le méthanol (MeOH) réagit avec les radicaux hydroxyles ($\cdot OH$) et les radicaux sulfates ($SO_4^{\cdot -}$) à des constantes de vitesse de $1.9 \cdot 10^9$ et $1.6 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, respectivement. En revanche, le t-BuOH ne présente une bonne réactivité qu'avec les radicaux hydroxyles, avec une constante de vitesse de $6 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [15]. La **Figure III.35** montre que le taux d'élimination du NPX diminue à mesure que la concentration des agents de piégeage augmente, atteignant la stabilité à une concentration des piègeurs de 0,5 %. Au-delà de ce point, des augmentations supplémentaires en concentration des piègeurs n'ont pas d'impact perceptible sur le processus de dégradation. Cela suggère que les radicaux sulfatés et hydroxyles contribuent de manière équivalente.

La dégradation s'est toujours produite en présence de ces piègeurs ou 20% du NPX pourrait encore être éliminé. L'attaque directe du PMS sur les doubles liaisons des cycles aromatiques du NPX n'a pas permis d'atteindre une inhibition complète de la dégradation. Dans la littérature, différentes études font référence à l'oxydation directe par le PMS de contaminants organiques, tels que l'antipyrine, acétaminophène, doxycycline, kétorolac, caféine, et sulfonamide [16-20].

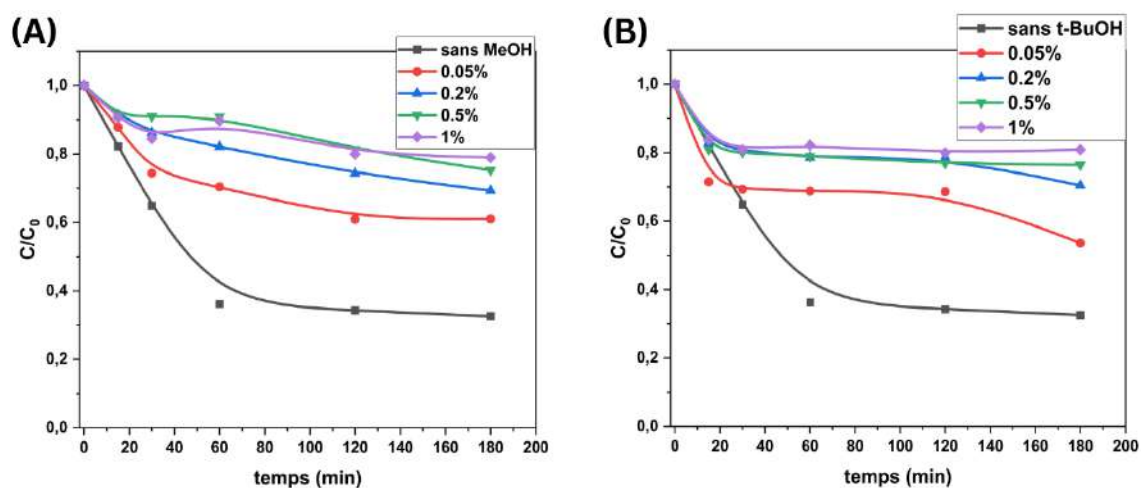


Figure III. 35 Disparition de NPX en présence du PMS ($10^{-4}M$) à différentes concentrations de (A) MetOH ; (B) t-BuOH.

Etude du mélange NPX-PMS (UV365nm)

Une irradiation UVA de 365 nm a été appliquée au milieu réactionnel dans le but de voir la contribution de la lumière dans le processus de dégradation du NPX. La **Figure III.36 (A)** montre que l'élimination du NPX a été améliorée dans une certaine limite par rapport aux expériences menées en absence de lumière. Cette amélioration pourrait être attribuée à la génération potentielle de certains intermédiaires de la réaction entre le NPX et le PMS, qui peuvent agir comme des sensibilisateurs pour le processus de photolyse [10].

L'amélioration de la dégradation constatée lors de l'irradiation ne pourrait pas être associée à la décomposition ou l'activation du PMS résultant de l'absorption de la lumière à 365nm, étant donné que le MPS n'absorbe pas à 365 nm **Figure III.36 (B)**.

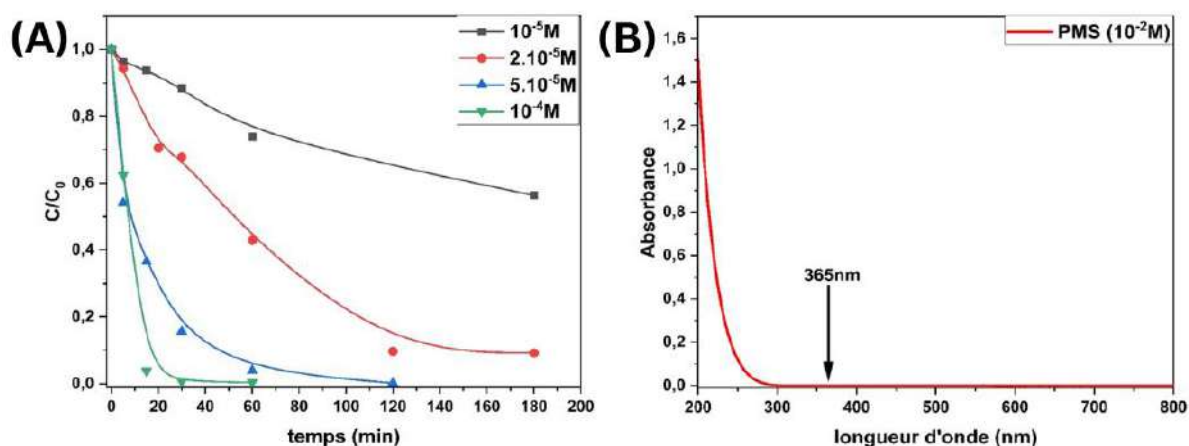


Figure III. 36 (A) Disparition de NPX en présence du PMS ($10^{-5}M$ – $10^{-4}M$: pH=5 ; 4.7 ; 4.3 et 4) sous irradiation 365nm. **(B)** Spectre UV-Visible du PMS.

Effet de pH

Tout comme les résultats observés dans les essais thermiques (en absence de lumière), le même effet a été noté sous irradiation UV (**Figure III.37**). La dégradation du NPX a été la plus efficace dans des conditions acides, tandis que les conditions neutres ont donné des résultats défavorables, montrant une réduction significative de la dégradation au fur et à mesure que les valeurs de pH augmentaient.

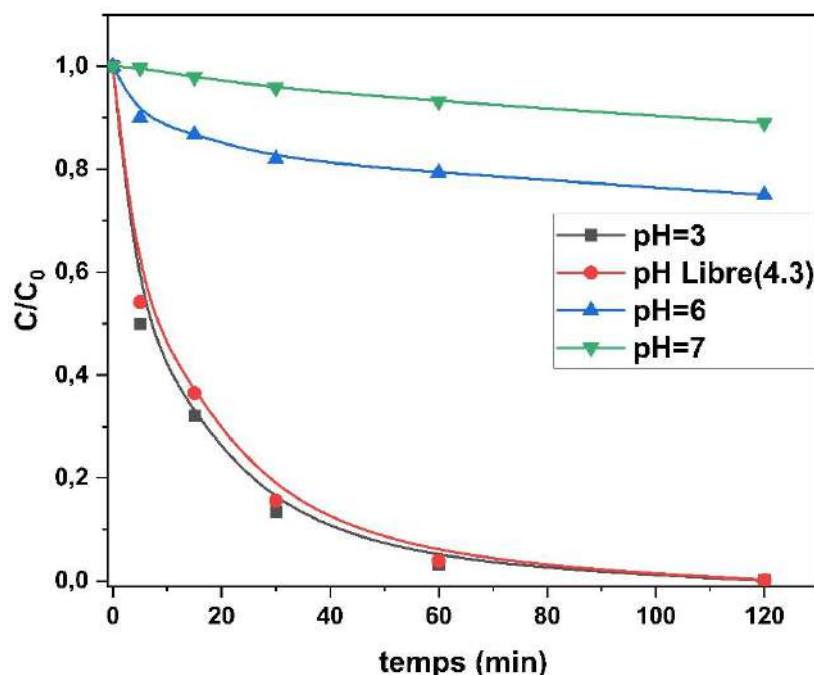


Figure III. 37 Disparition de NPX en présence du PMS ($5.10^{-5}M$) sous irradiation 365nm, à différentes valeurs du pH (pH = 3 ; 4.3 ; 6 et 7).

Mise en évidence des radicaux libres

Nous avons utilisé les mêmes piègeurs de radicaux libres, le tert-butanol (t-BuOH) et le méthanol (MeOH), pour étudier le rôle des radicaux $SO_4^{\cdot-}$ et $\cdot OH$. Pareillement aux expériences thermiques, l'introduction de MeOH et de t-BuOH entraîne une inhibition partielle du processus de dégradation, comme l'illustre la **Figure III.38** ce qui signifie la génération d'espèces radicalaires $SO_4^{\cdot-}$ et $\cdot OH$. Il est à noter que l'inhibition partielle suggère que le mécanisme de dégradation fait intervenir une combinaison d'attaque de radicaux et d'oxydation directe de NPX par le peroxymonosulfate via addition aux doubles liaisons des cycles aromatiques du NPX. Étant donné que l'addition aux doubles liaisons est généralement associée à l'attaque directe du PMS sur les molécules organiques [21].

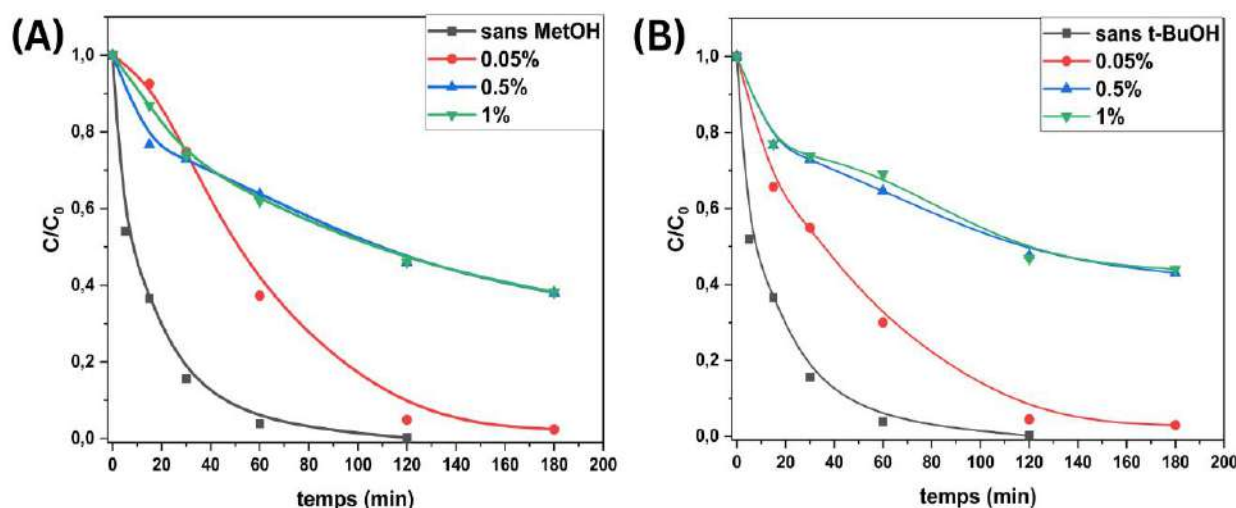


Figure III. 38 Disparition de NPX en présence du PMS ($5.10^{-5}M$) à différentes concentrations de (A) MetOH et (B) t-BuOH, sous irradiation 365nm.

Conclusion

La dégradation du naproxène (NPX) sous irradiation lumineuse à 365nm a été étudiée en phase homogène. Deux systèmes ont été examinés à savoir la photolyse simple (NPX/UV) et la photolyse assistée (NPX/H₂O₂/UV, NPX/PMS/UV). A l'abri de la lumière le NPX a présenté une bonne stabilité. Cependant, sous irradiation à 365nm, une réaction a eu lieu ayant pour conséquence la disparition du substrat.

Les résultats montrent clairement, lors de la photolyse assistée, que la molécule de NPX présente une résistance notable à l'oxydation lorsqu'elle est traitée avec du peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) seul, en particulier en absence de lumière. Cependant, une amélioration significative de l'efficacité de dégradation du NPX a été observée lorsque les expériences ont été menées en présence d'un rayonnement UV à 365 nm. Par ailleurs, le taux de dégradation est passé de 59% à 90% lorsque la concentration de H₂O₂ a été augmentée de 1 mM à 5 mM. La dégradation optimale a été observée à un pH de 5,1, des efficacités nettement plus faibles ont été constatées à des niveaux de pH plus élevés ou plus bas.

L'étude mécanistique a montré que la réaction photochimique est principalement due à l'action des radicaux hydroxyles.

L'effet du monopersulfate (PMS) sur la dégradation du NPX a montré un comportement différent. En absence de lumière, l'ajout de PMS a entraîné une dégradation significative du NPX et l'augmentation de la concentration du PMS s'est traduite par une accélération de la cinétique de la réaction.

L'exposition à une irradiation à 365 nm a facilité l'élimination du NPX en présence du PMS, suggérant ainsi la formation d'intermédiaires pouvant jouer le rôle de sensibilisateurs dans le processus de photolyse. Outre cela, l'influence du pH sur le processus montre que les pH acides étaient favorables, et en augmentant la valeur du pH, l'efficacité du processus diminue jusqu'à un pH de 7 où la dégradation était presque nulle.

L'implication des radicaux sulfate ($\text{SO}_4^{\bullet-}$) et hydroxyle ($^{\bullet}\text{OH}$) dans le processus de dégradation du NPX a été mise en évidence.

III.3 Dégradation photocatalytique du NPX en présence de Co_3O_4

Dans cette partie, nous avons évalué l'efficacité du processus photocatalytique impliquant les systèmes (Co_3O_4 -NPX-UVA) appelé système simple. Lors de la mise en mélange, des interactions physiques et chimiques peuvent surgir, entraînant la modification du substrat ainsi que du semi-conducteur. Il est important de les suivre car ils peuvent influencer, voire modifier le déroulement de la réaction photochimique. L'étape préliminaire consiste à suivre l'évolution des mélanges NPX- Co_3O_4 en solution aqueuse en absence de lumière et à température ambiante, afin de se rendre compte de la présence d'adsorption, un phénomène qui se produit assez fréquemment. Dans une seconde étape, le mélange a été exposé à une irradiation lumineuse à 365 nm, représentative du spectre solaire. L'évolution du mélange et la disparition du substrat (NPX) ont été suivies par HPLC. L'influence de certaines variables opérationnelles sur le processus de dégradation, telles que la concentration du substrat et le pH initial, a été également examinée. Dans la suite, Nous nous intéressons à évaluer l'efficacité des processus photocatalytique impliquant les systèmes combinés (H_2O_2 - Co_3O_4 -UVA) et (PMS- Co_3O_4 -UVA). L'efficacité du Co_3O_4 en tant que catalyseur et activateur de certains oxydants, tels que le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 et le peroxymonosulfate (PMS) pour la dégradation du NPX en milieu aqueux, a été prise en compte dans ce type de mélange.

Les performances des systèmes combinés ont été étudiées dans l'obscurité et sous irradiation UVA. L'activité de ces systèmes provient principalement des cations Co^{2+} et Co^{3+} libérés par Co_3O_4 , qui participent à des réactions d'oxydoréduction avec le PMS. Ces réactions conduisent à la génération d'espèces radicalaires très réactives telles que $\cdot\text{OH}$ et $\text{SO}_4^{\cdot-}$. De même, lorsqu'ils réagissent avec H_2O_2 , ces cations produisent des radicaux $\cdot\text{OH}$ dans des processus similaire au Fenton. Pour une optimisation de ces systèmes, l'effet des principaux paramètres influençant le processus a été étudié.

Pour clore cette partie, une étude mécanistique a été réalisée en se basant sur le piégeage des espèces réactives issues de l'irradiation des mélanges réactionnelles précédentes. L'étude de la minéralisation quant à elle, permet de déterminer le taux de l'élimination du NPX et de ses intermédiaires.

III.3.1 Étude du mélange NPX- Co_3O_4 :

Dans cette étude, une concentration initiale de substrat de 10^{-5}M a été utilisée. La raison d'être de cette concentration élevée, par rapport aux concentrations généralement trouvées dans les effluents, était de faciliter l'analyse et le suivi en temps réel du NPX tout au long de la réaction.

➤ **En absence de lumière**

Dans un premier temps, le mélange NPX- Co_3O_4 en absence de lumière a été suivi en fonction du temps pour se rendre compte des phénomènes qui peuvent surgir comme l'adsorption de NPX sur le catalyseur ou la complexation à la surface ou simplement une oxydation généralement rapporté dans la littérature [22, 23]. L'abattement du substrat dans le mélange NPX- Co_3O_4 (10^{-5}M ; 1g/l) a été quantifié à différents temps. Les résultats obtenus illustrés dans la **Figure III.39** laissent révéler l'absence d'interaction entre le substrat et le semi-conducteur. En effet, aucune élimination significative n'a été observée dans nos conditions expérimentales.

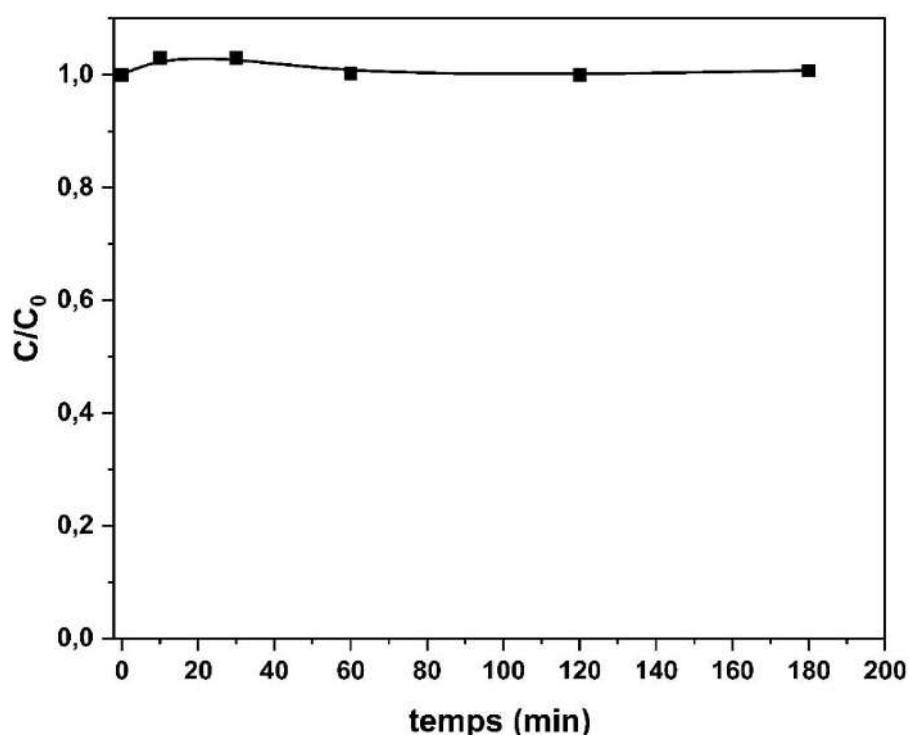


Figure III. 39 Disparition de NPX dans le mélange NPX- Co_3O_4 (10^{-5}M ; 1g/L à $\text{pH} = 7$) en absence d'irradiation.

Le pH de la solution peut influencer la charge de surface du Co_3O_4 et le comportement de la molécule NPX. Des expériences similaires ont été effectuées en variant le pH à des valeurs autour du PZC. Il convient de mentionner que pour le Co_3O_4 , son point de charge zéro (PZC) est situé à 7.1. Il présente donc une charge positive à des niveaux de pH inférieurs (**Figure III.40**). Sa surface positive facilite l'attraction électrostatique avec les molécules de NPX sous leur forme anionique ($\text{pH} > \text{pK}_a = 4.1$), créant ainsi un environnement favorable à l'adsorption. Néanmoins, d'après les résultats illustrés sur la **Figure III.41**. Aucune adsorption ne s'est produite dans ces conditions.

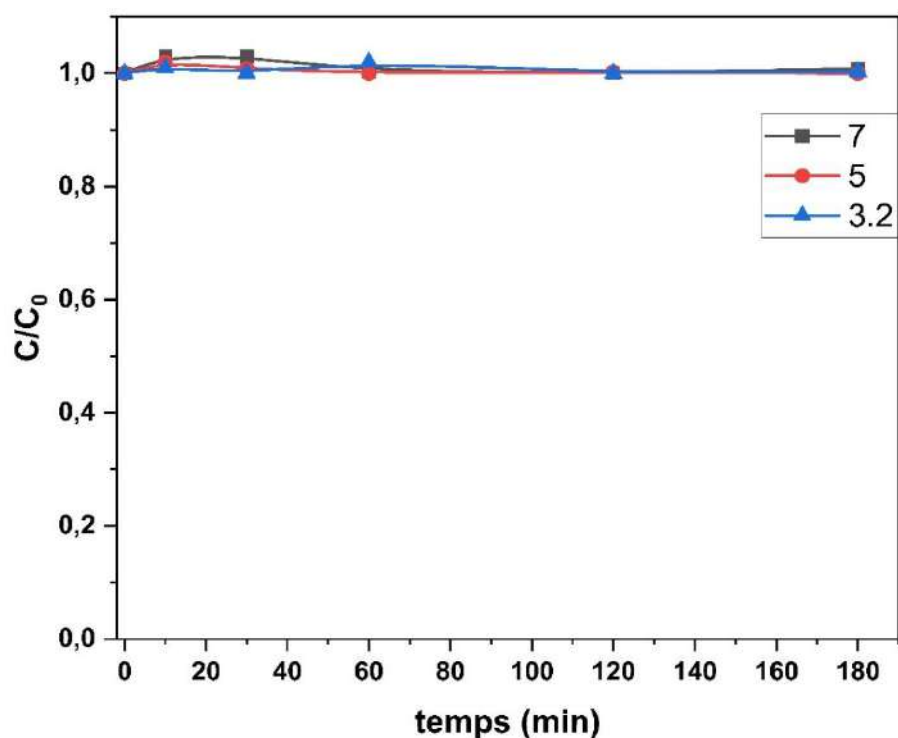


Figure III. 40 Disparition de NPX dans le mélange NPX- Co_3O_4 (10^{-5}M ; 1 g/L) sans irradiation, à pH = 3.2 ; 5 et 7.

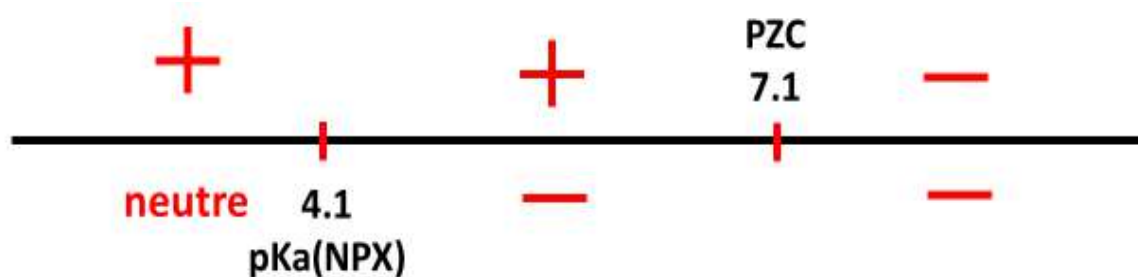


Figure III. 41 Les charges de la surface de Co_3O_4 et du NPX en fonction du pH.

Etude analytique par HPLC

Les chromatogrammes de la **Figure III.42**, montrent que le pic NPX conserve un niveau d'intensité constant, ce qui indique une concentration constante du NPX durant tout le temps de l'expérience. Outre cela aucun sous-produit n'est apparu durant toute la durée de l'expérience.

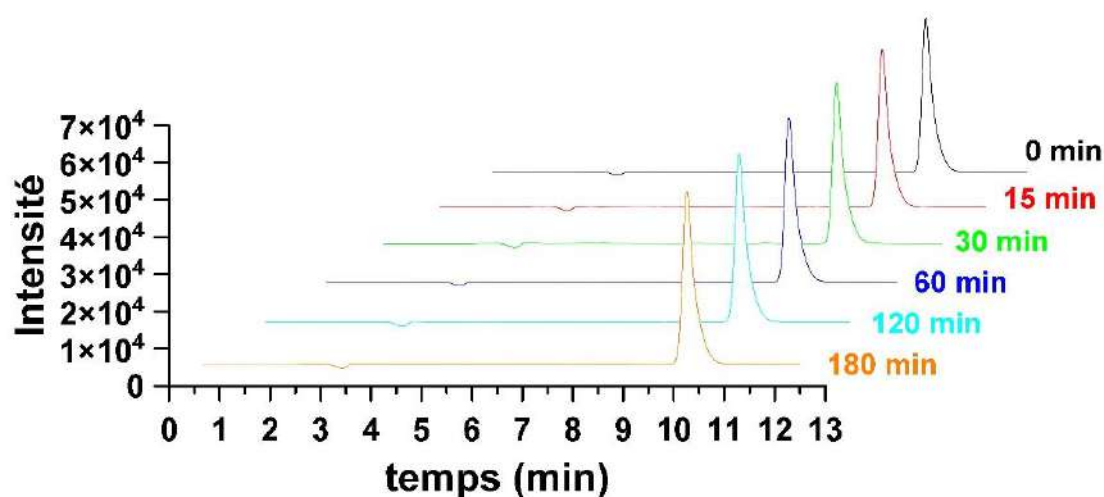


Figure III. 42 Chromatogrammes de la réaction thermique du mélange NPX- Co_3O_4 (10^{-5}M ; 1g/L à $\text{pH} = 7$; $\lambda = 230\text{ nm}$; $\text{ACN}/\text{H}_2\text{O}$ 50/50 + 0,01% acide acétique)

➤ Sous irradiation UV 365 nm

La dégradation photocatalytique du NPX sous irradiation à 365 nm a été étudiée sur un mélange NPX- Co_3O_4 (10^{-5}M ; 1g/L). La disparition du NPX dans le mélange à différents temps est représentée sur la **Figure III.43**. Aucune réduction de la concentration du NPX n'a été observée dans des conditions de pH neutre. Cela suggère que le Co_3O_4 seul n'était pas capable d'assurer la dégradation photocatalytique du NPX.

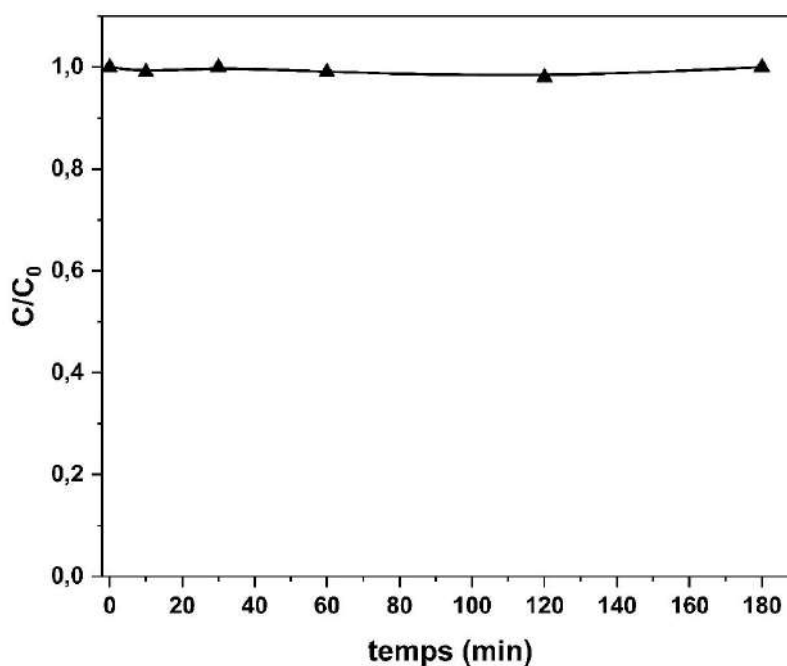


Figure III. 43 Disparition de NPX dans le mélange NPX- Co_3O_4 (10^{-5}M ; 1 g/L à $\text{pH} = 7$) sous irradiation UV 365nm.

L'influence du pH sur le processus photocatalytique est illustrée sur la **Figure III.44**, aucune réduction de la concentration du NPX n'a été observée au cours du processus photocatalytique, quel que soit le pH de la solution. De manière identique aux résultats observés dans les expériences réalisées sans irradiation, il convient de noter que le niveau de pH de la solution ne favorise pas la disparition du NPX même lorsque la solution est soumise à une irradiation par les UV 365nm. Le Co_3O_4 seul s'est révélé incapable de dégrader le NPX, indépendamment la valeur du pH.

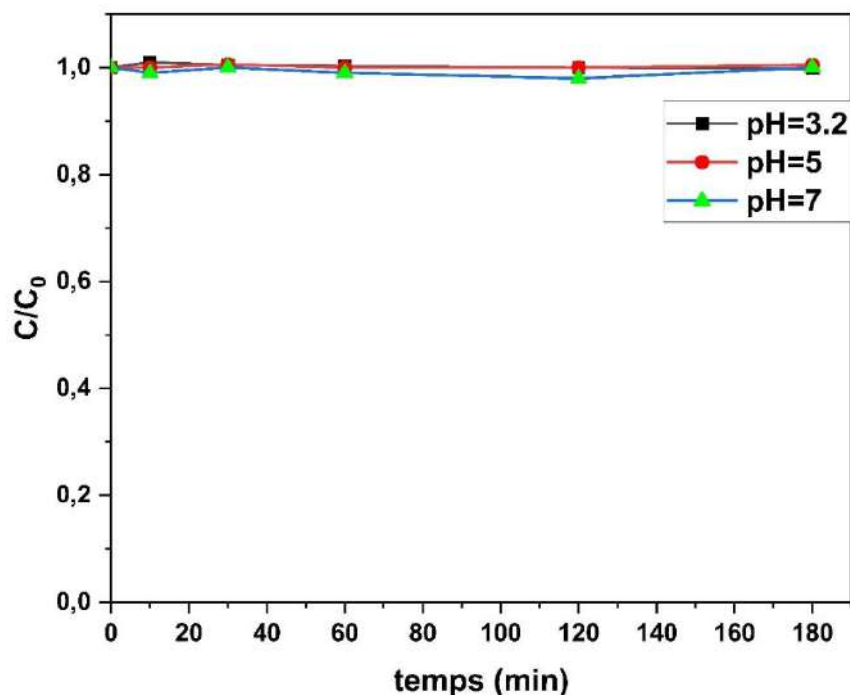


Figure III. 44 Disparition de NPX dans le mélange NPX- Co_3O_4 (10^{-5}M ; 1 g/L) sous irradiation 365nm à pH = 3.2 ; 5 et 7.

Etude analytique par HPLC

En examinant les chromatogrammes de la **Figure III.45**, on constate qu'aucun pic autre que celui du naproxène n'est apparu. Ces résultats confirment l'absence de réaction photocatalytique.

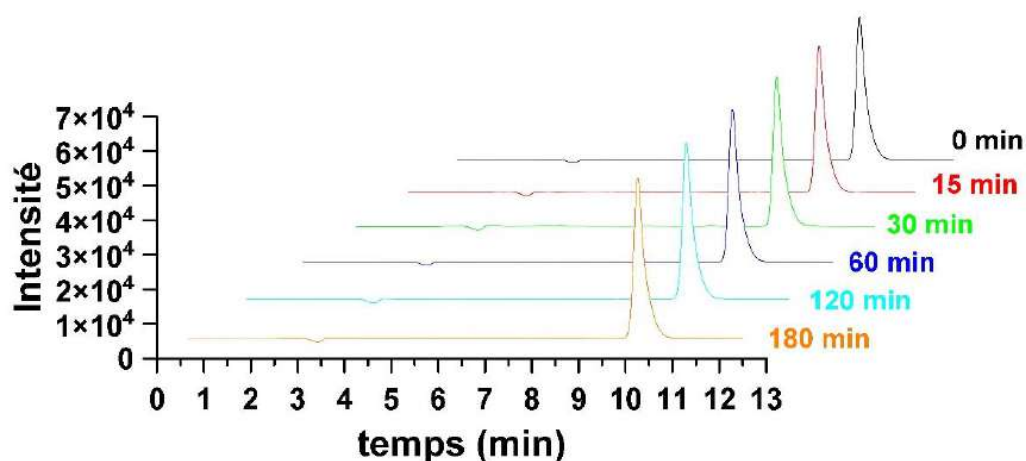


Figure III. 45 Chromatogrammes de la réaction photocatalytique du mélange NPX- Co_3O_4 (10^{-5}M ; 1g/L à $\text{pH} = 7$; $\lambda = 230\text{ nm}$; $\text{ACN}/\text{H}_2\text{O}$ 50/50 + 0,01% acide acétique)

III.3.2 Etude du système combiné ($\text{Co}_3\text{O}_4\text{-H}_2\text{O}_2$) en absence de lumière

Plusieurs études ont confirmé l'efficacité de l'utilisation d'oxy(hydroxy)des de Fe(III) en combinaison avec le peroxyde d'hydrogène pour la dégradation des composés organiques, principalement attribuée à l'activité catalytique à la surface des oxy(hydroxy)des de fer et à la production subséquente d'ions ferreux [22, 24-26]. Encouragés par les résultats positifs obtenus avec le Fe(II)/ H_2O_2 , nous avons tenté de reproduire le processus en utilisant le Co(II)/ H_2O_2 . Nous avons utilisé le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) comme agent oxydant. Cet oxydant est supposé produire une quantité accrue de radicaux hydroxyles en s'engageant dans un processus impliquant la catalyse hétérogène facilitée par les cations Co(II) [27].

La présence simultanée de ces cations et de peroxyde d'hydrogène dans la solution, sans exposition à la lumière, devrait théoriquement produire des radicaux hydroxyles.

La dégradation du NPX dans le mélange NPX- H_2O_2 (10^{-5} , 5.10^{-3}M) et NPX- $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$ (10^{-5} , 5.10^{-3}M , 1g/l) en l'absence de lumière est quasi nulle dans nos conditions expérimentales (**Figure III.46**), marquant une divergence notable par rapport aux résultats positifs obtenus précédemment avec le fer. Ce qui nous a amenés à décider d'explorer le processus sous irradiation.

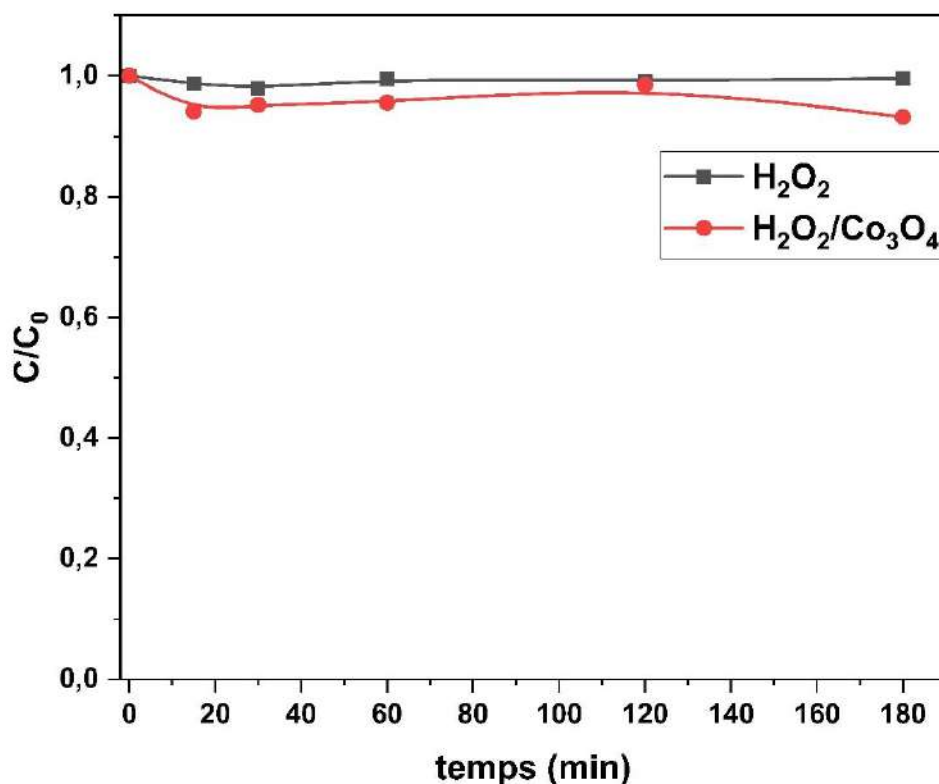


Figure III. 46 Disparition de NPX en présence de H_2O_2 et $H_2O_2-Co_3O_4$ ($5 \cdot 10^{-3} M$; $1 g/l$; $pH=5.2$) à l'abri de la lumière.

III.3.3 Etude du système combiné ($Co_3O_4-H_2O_2$) sous irradiation 365nm

Sous irradiation à 365 nm, une réaction remarquable a eu lieu dans le mélange NPX- H_2O_2 (10^{-5} , $5 \cdot 10^{-3} M$), causant la dégradation du NPX. En effet comme il est montré sur **Figure III.47** le NPX disparaît au cours d'une irradiation de 365 nm en présence de H_2O_2 ($5 \cdot 10^{-3} M$) où 90 % du NPX s'est dégradé après 180 minutes. Cependant, en combinaison avec l'oxyde de cobalt dans le système $H_2O_2-Co_3O_4$ ($5 \cdot 10^{-3} M$; $1 g/L$ à $pH=7$), la disparition du NPX était quasi nulle.

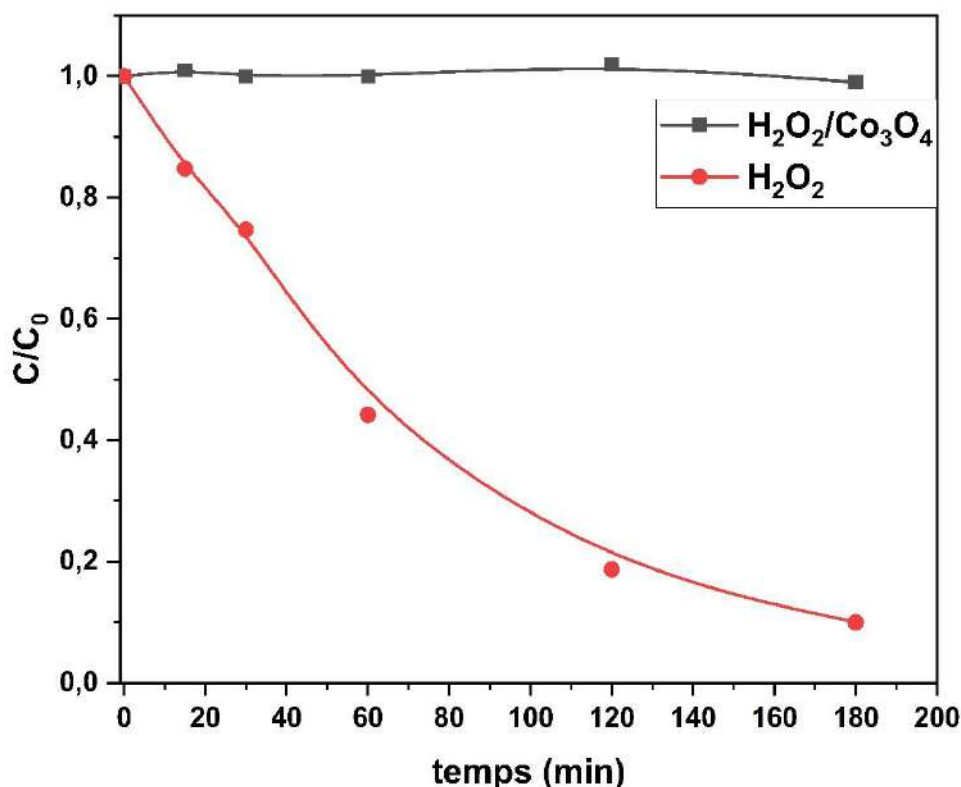


Figure III. 47 Disparition de NPX en présence de H_2O_2 et $H_2O_2-Co_3O_4$ ($5.10^{-3}M$; $1g/l$; $pH=5.2$) sous irradiation à $365nm$.

L'inefficacité de la dégradation observée lorsque H_2O_2 est combiné avec Co_3O_4 pourrait en effet être attribuée à l'adsorption de H_2O_2 sur la surface du catalyseur. Ces interactions pourraient altérer la réactivité attendue de H_2O_2 ou empêcher son engagement dans le processus de dégradation.

L'adsorption de H_2O_2 à la surface du catalyseur peut entraver son accessibilité au composé organique cible, limitant ainsi la génération d'espèces réactives nécessaires à une dégradation efficace. De même, elle pourrait conduire à la décomposition catalytique des molécules de H_2O_2 en H_2O et O_2 , réduisant ainsi leur capacité à subir les transformations nécessaires à une dégradation efficace. Tout cela peut interférer avec le mécanisme prévu de dégradation par H_2O_2 , ce qui entraîne l'inefficacité observée par rapport à H_2O_2 seul sous irradiation. Nos résultats s'alignent avec ceux de **Gamil et al. (2000)**, qui ont observé que le Co_3O_4 présente des propriétés catalytiques pour la décomposition de H_2O_2 en H_2O et O_2 . Le suivi de la décomposition du H_2O_2 a été réalisé en mesurant le volume d'oxygène libéré à intervalles réguliers jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint [28].

Etude spectrale

Nous avons analysé les variations spectrales en présence de H_2O_2 - Co_3O_4 liées aux changements observés lors du suivi de la concentration en NPX (**Figure III.48**)

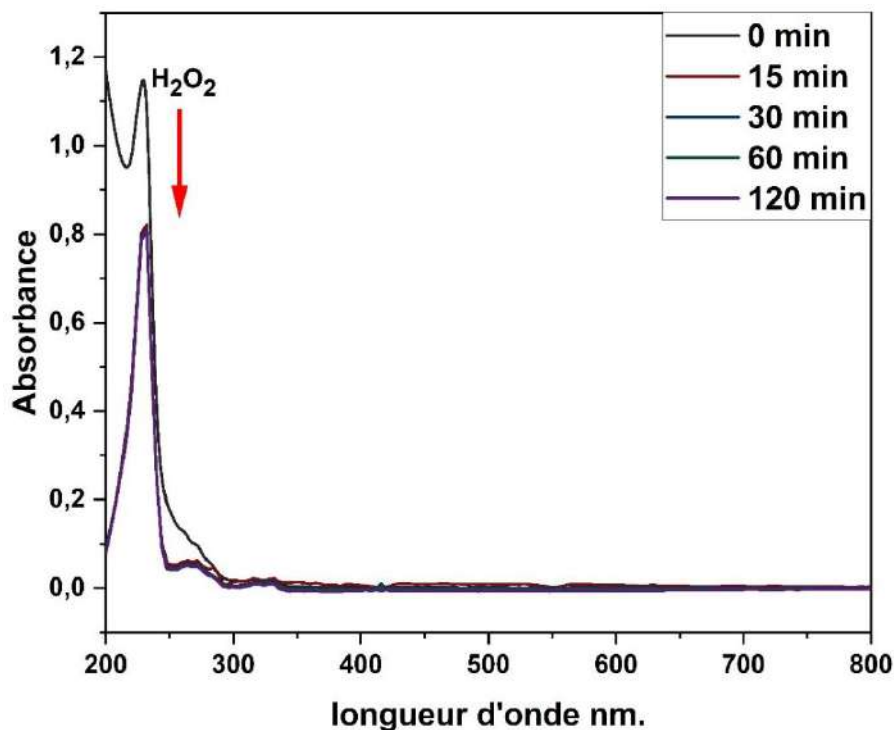


Figure III. 48 L'évolution spectrale du mélange H_2O_2 -NPX ($5 \cdot 10^{-3} \text{M}$; 10^{-5}M ; $\text{pH}=5.2$) sous irradiation 365nm.

L'évolution spectrale du NPX (10^{-5}M) a été suivie dans une solution aqueuse contenant H_2O_2 - Co_3O_4 ($5 \cdot 10^{-5} \text{M}$; 1g/l) dans des conditions pH libre ($\text{pH} = 5.2$) à température ambiante, la solution étant soumise à une irradiation UV à 365nm.

Le spectre UV-Visible présente des altérations notables après l'ajout de Co_3O_4 . Cependant, aucun changement n'a été noté au fur et à mesure que le mélange vieillit. On observe notamment une réduction significative de l'absorbance dans la plage spectrale (200-300 nm), correspondant à la disparition de H_2O_2 . **Etude analytique par HPLC**

L'examen des chromatogrammes de la **Figure III.49** révèle que le pic de NPX présente la même intensité tout au long du temps d'analyse. Alors que le pic de H_2O_2 apparent au temps 0 disparaît dès que le mélange réactionnel est effectué, ce qui confirme son adsorption instantanée sur la surface de Co_3O_4 .

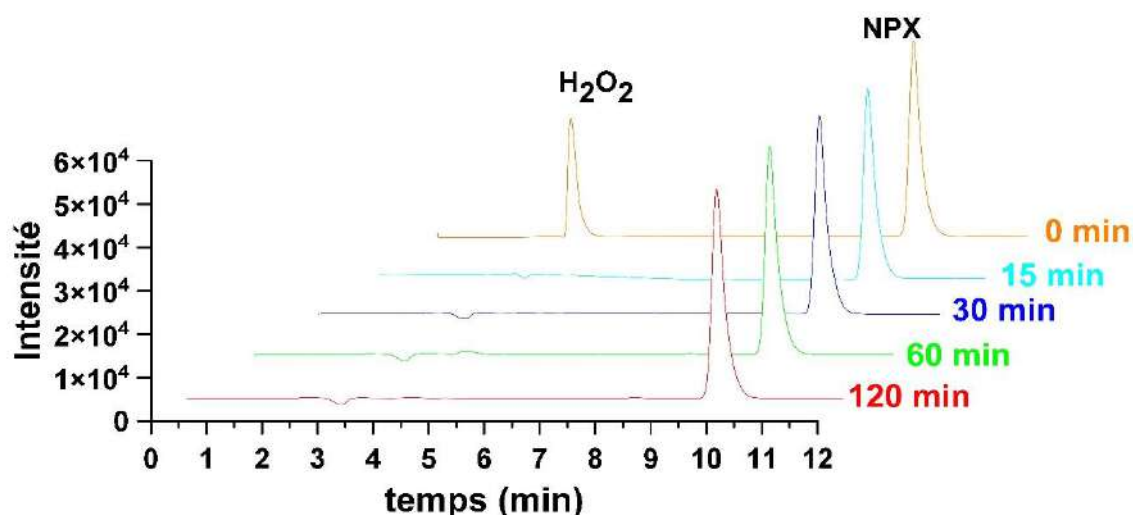


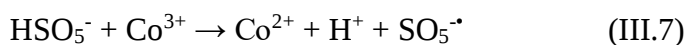
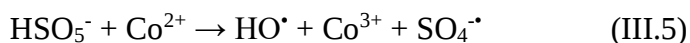
Figure III. 49 Chromatogrammes de la réaction du mélange NPX- H_2O_2 - Co_3O_4 (10^{-5}M ; 5.10^{-3}M ; 1g/L à $\text{pH} = 7$; $\lambda = 230\text{ nm}$; $\text{ACN}/\text{H}_2\text{O}$ 50/50 + 0,01% acide acétique) sous irradiation 365 nm.

Nous avons constaté que la dégradation du NPX dans le système simple (Co_3O_4 seul) était quasi nulle, la combinaison de Co_3O_4 et de H_2O_2 s'est avérée infructueuse, nous avons donc envisagé l'utilisation d'un autre oxydant (PMS) pour stimuler la cinétique de dégradation du substrat par Co_3O_4 , ce qui a conduit au système combiné (Co_3O_4 -PMS).

III.3.4 Etude du système combiné (Co_3O_4 -PMS) en absence de lumière

Bien que de divers catalyseurs métalliques aient été suggérés comme étant adéquats pour l'activation du PMS, L'espèce Co^{2+} est considérée comme étant l'activateur préféré [29], activant le PMS, même à un niveau de ppb [30]. L'espèce Co^{2+} peut être passée à la solution par lessivage ou dissolution de l'oxyde de Cobalt. La voie prédominante pour l'activation du PMS par Co_3O_4 semble être la suivante :

- une réaction d'initiation entre le PMS et le Co^{2+} à une vitesse de réaction similaire à celle rapportée dans la chimie de Fenton entre le peroxyde d'hydrogène et le Fe^{2+} .
- La deuxième étape est la réduction du Co^{3+} en Co^{2+} par sa réaction avec le PMS, cette étape est crucial dans le maintien de l'efficacité du système, compte tenu de la solubilité limitée du Co^{3+} . La coexistence de ces cations et du PMS en solution conduira à la génération de radicaux même en l'absence de lumière (Eqs.III.5, III.6). Outre les réactions 5, 6 et 7, certains auteurs ont proposé la formation d'un complexe Co^{2+} -PMS comme l'espèce active primaire plutôt que de radicaux libres [31].



L'étude du mélange NPX-PMS- Co_3O_4 (10^{-5} , 10^{-4}M , 1g/l) a été réalisée à l'obscurité et sous irradiation lumineuse à 365nm .

A l'obscurité, l'introduction de PMS a réduit de manière significative la concentration de NPX. Cependant, la dégradation du NPX a été renforcée par l'utilisation d'un système combiné (Co_3O_4 -PMS). Le suivi des concentrations de NPX a révélé que l'utilisation du PMS seul permettait d'obtenir un taux d'élimination de 65 % après 60 minutes. De manière remarquable, la combinaison de Co_3O_4 et de PMS a permis d'éliminer 90.7 % du NPX en seulement 15 minutes, ce qui démontre que Co_3O_4 active efficacement le PMS (**Figure III.50(A)**).

Vu l'importance de ce résultat, l'optimisation des paramètres expérimentaux a été réalisée. L'effet de la concentration du PMS dans le système combiné a été étudié (**Figure III.50(B)**). Les résultats montrent que l'utilisation d'une concentration élevée du PMS a considérablement amélioré la réaction thermique. Le suivi de la concentration du NPX a montré des taux d'élimination de 3,4 %, 31,6 % et 52,2 % après 60 minutes en utilisant des concentrations de PMS de 10^{-5} ; $2 \cdot 10^{-5}$; $5 \cdot 10^{-5}\text{M}$. En augmentant la concentration du PMS à 10^{-4}M , 90.7% du NPX a été éliminé après 15min.

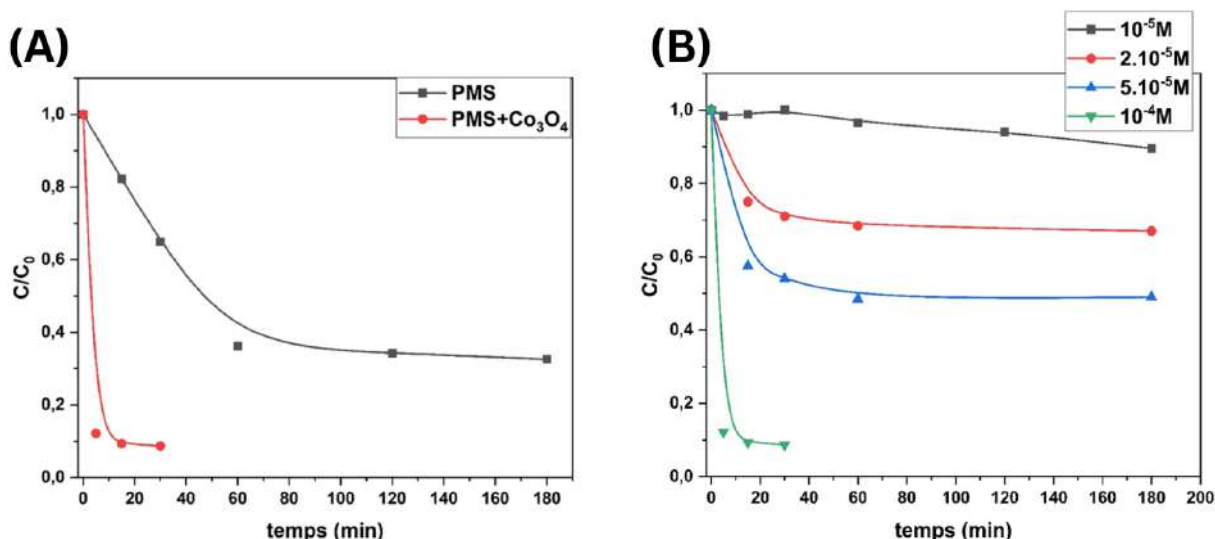


Figure III. 50 (A) Disparition du NPX par PMS et Co_3O_4 -PMS en absence de lumière (B) Disparition de NPX dans le système Co_3O_4 -PMS (1g/l ; 10^{-5}M – 10^{-4}M ; $\text{pH}=7-6.2$) en absence de lumière.

Effet de pH

En l'absence de lumière, le pH du milieu réactionnel a considérablement affecté le processus de dégradation pour le système combiné Co_3O_4 -PMS (**Figure III.51**). A un pH de 6,2, plus de 52% de la concentration initiale de NPX a été éliminée après 60 minutes. Le taux de dégradation a augmenté à des niveaux de pH plus acides et diminué à mesure que le pH augmentait. Ceci peut être dû à la solubilité limitée du Co^{2+} à des niveaux de pH élevés, ce qui est défavorable à l'activation du PMS, sachant que la principale force motrice derrière la dégradation du NPX était la réaction entre le Co^{2+} et le PMS. La réaction s'est produite rapidement, puis s'est brusquement arrêtée, atteignant un plateau. Il convient également de mentionner que le PMS est le facteur limitant de cette réaction. Une fois que le PMS est entièrement consommé, la réaction s'arrête quel que soit le niveau de pH, ce qui souligne le rôle central de la concentration en PMS dans ce processus de dégradation.

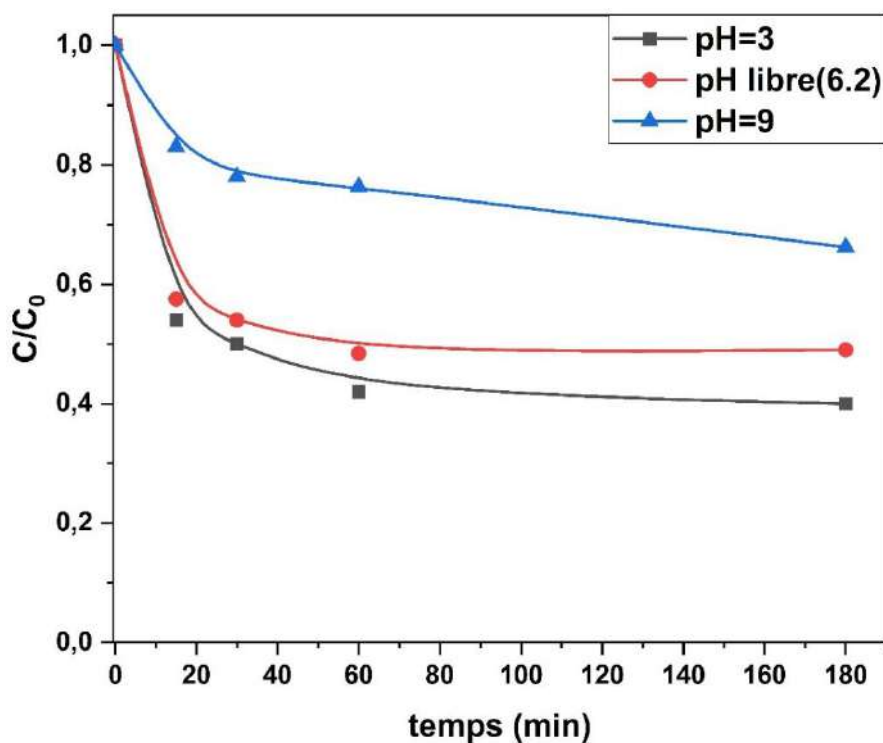


Figure III. 51 Disparition de NPX dans le système Co_3O_4 -PMS (1g/l ; $5 \cdot 10^{-5}\text{M}$; $\text{pH}=3-9$) en absence de lumière.

Mise en évidence des radicaux libres

Pour étudier la contribution des radicaux libres, notamment les $\text{SO}_4^{\cdot -}$ et les $\cdot\text{OH}$, nous avons réalisé la réaction thermique en introduisant dans le mélange des piègeurs de radicaux. Les résultats montrés dans la **Figure III.52** indiquent que l'addition des piègeurs des radicaux dans

la solution n'a entraîné aucun empêchement dans le processus de dégradation, cela indique que le processus n'est pas basé sur la génération des espèces radicalaires. Le mécanisme convenable dans ce cas-là est fondé sur d'autres espèces non radicalaires.

Bien que la plupart des chercheurs aient démontré que les radicaux $\text{SO}_4^{\cdot-}$ et $\cdot\text{OH}$ sont les espèces réactives générées par l'activation du PMS, qui réagissent ensuite avec les contaminants [32], quelques études ont présenté des preuves substantielles qui contredisent le rôle des radicaux libres en tant qu'espèces réactives primaires [33-35].

Hongchao et al. (2021) ont proposé la formation d'un complexe Co^{2+} —PMS [31]. Le complexe Co(II)-OOSO_3^- a été suggéré comme étant l'espèce active primaire plutôt que les radicaux libres. Cette espèce active de Co(II)-OOSO_3^- peut oxyder les substances organiques par un transfert d'un atome d'oxygène. Ceci est possible après avoir constaté que les piègeurs n'avaient aucun effet sur le processus, parce que ces piègeurs (*t*-BuOH et MeOH) ne peuvent pas être oxydés par ce mécanisme (transfert d'atome d'oxygène).

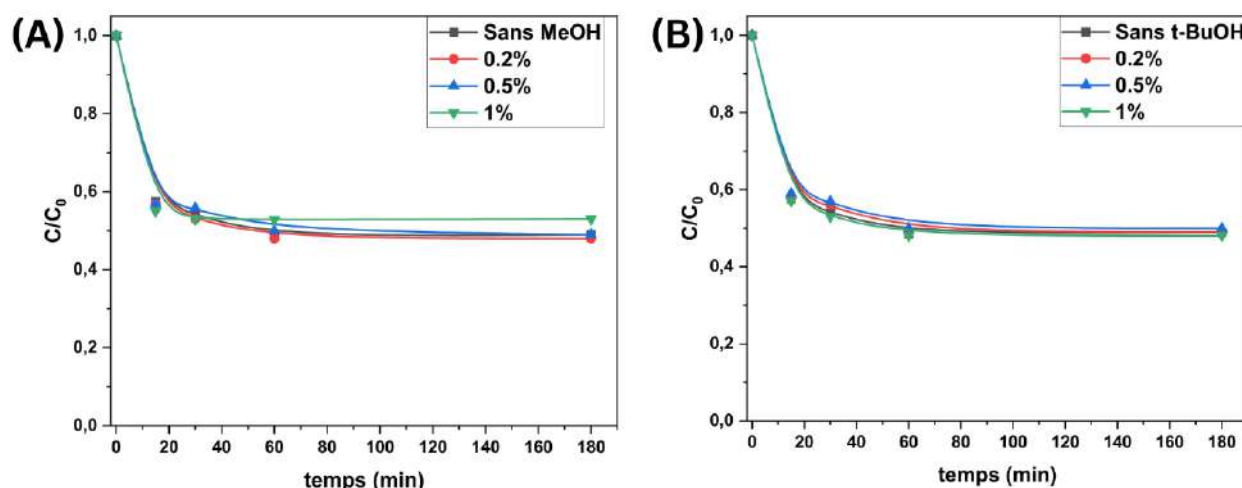
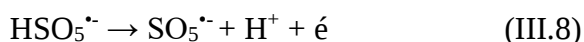
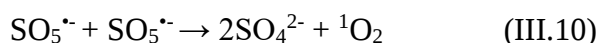
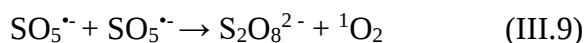


Figure III. 52 Disparition de NPX dans le milieu Co_3O_4 -PMS ($5 \times 10^{-5} \text{ M}$) à différentes concentrations de (A) MeOH et (B) *t*-BuOH, en absence de lumière.

Une autre espèce qui peut jouer un rôle essentiel est l'oxygène singlet $^1\text{O}_2$. L'oxygène singlet est doté d'avantages uniques tels qu'une demi-vie plus longue que celle des radicaux libres [36], une résistance élevée aux interférences des ions inorganiques [37], une plus grande sélectivité de la dégradation des polluants par rapport aux radicaux libres [38]. Plusieurs études ont suggéré que le $\text{SO}_5^{\cdot-}$ était la principale source de production de $^1\text{O}_2$ dans les POA qui impliquent le PMS [37, 39]. Le mécanisme de génération était proposé comme suit :





Pour étudier la contribution de ${}^1\text{O}_2$ dans la dégradation du NPX, l'azoture de sodium (NaN_3) est utilisé comme agent de piégeage, avec une constante de vitesse approximative de $10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ [40]. Cependant, ce piègeur n'est pas entièrement spécifique à une seule espèce, NaN_3 réagit avec les radicaux hydroxyles et sulfate à des constantes de vitesse d'environ 8.10^{10} et $3.10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, respectivement [41, 42]. Néanmoins, comme les expériences précédentes (**Figure III.52**) ont confirmé l'absence de radicaux ${}^{\cdot}\text{OH}$ et $\text{SO}_4^{\cdot-}$, nous pouvons utiliser l'azoture de sodium sans interférence.

Après avoir ajouté 1mmol de NaN_3 dans le milieu réactionnel, le taux d'élimination du NPX a diminué de 52 % à 16 %, ce qui prouve le rôle majeur de ${}^1\text{O}_2$ dans le processus de dégradation du NPX (**Figure III.53**)

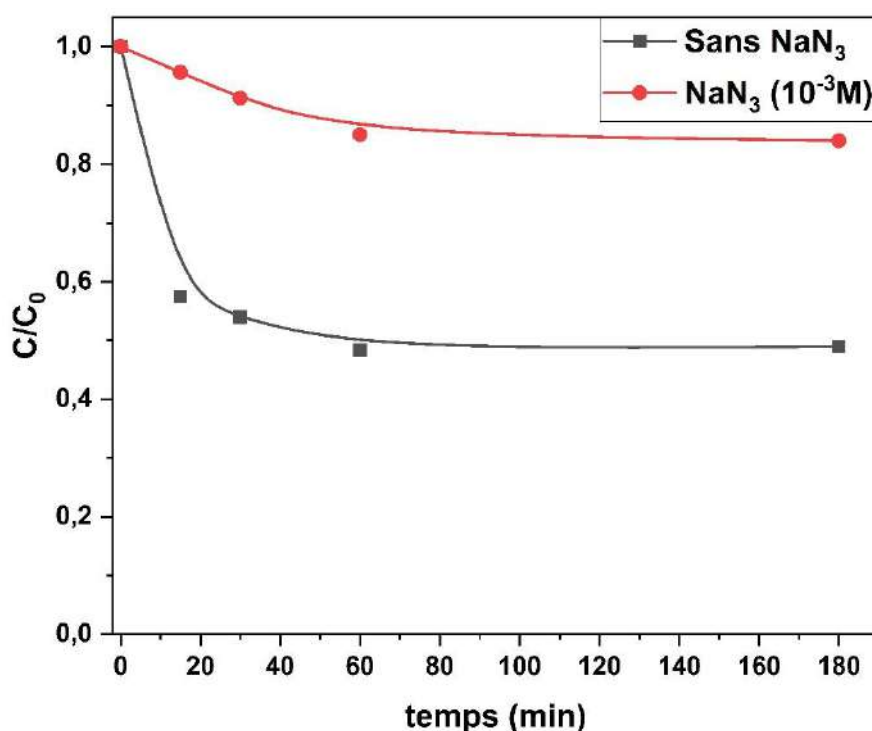


Figure III. 53 Disparition de NPX dans le milieu Co_3O_4 -PMS (5.10^{-5}M ; $\text{pH}=6.2$) en présence de NaN_3 (10^{-3}M) à l'abri de lumière.

Minéralisation du NPX par le système PMS-Co₃O₄

Le but principal des processus de traitement des eaux polluées est de décomposer les polluants organiques et leurs sous-produits en CO₂ et H₂O. Nous avons surveillé la minéralisation du NPX en fonction du temps d'irradiation, en utilisant la demande chimique en oxygène (DCO) comme paramètre de mesure (**Figure III.54**). Le processus de la photocatalyse hétérogène avec le système combiné PMS-Co₃O₄ a montré une capacité de minéralisation limitée du NPX.

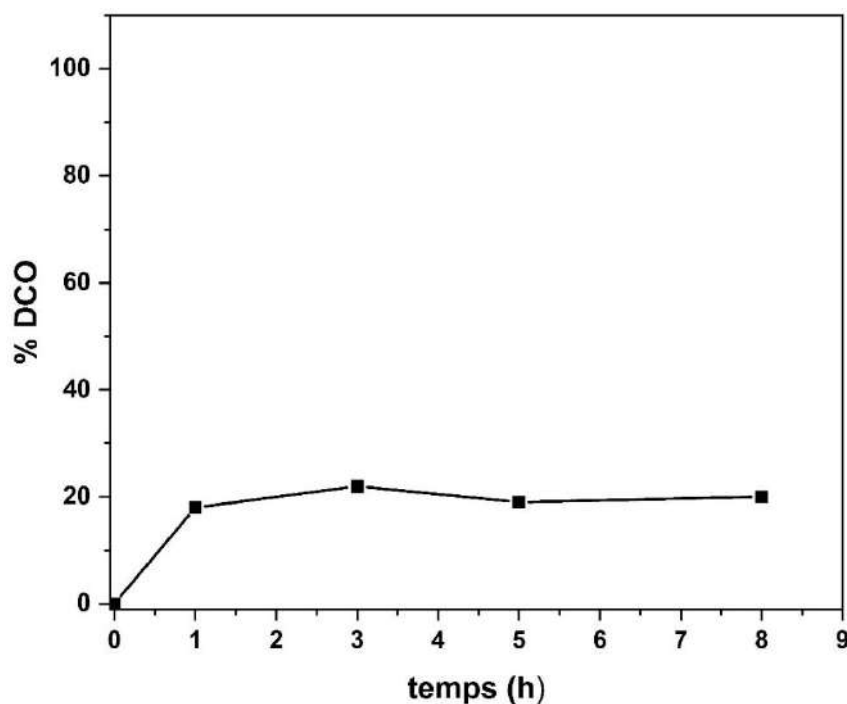


Figure III. 54 Pourcentage de minéralisation du NPX (10^{-5} M) en présence de PMS-Co₃O₄ (10^{-4} M ; 1g/L) en fonction du temps.

Bien que la concentration du NPX soit fortement réduite (90.7% dans 15 min) par le système PMS-Co₃O₄, la **Figure III.54** indique que le processus n'atteint qu'un faible taux de minéralisation de la charge organique présente dans la solution après 1 heure de traitement, puis se stabilise jusqu'à 8 heures. Le taux de minéralisation ne dépasse pas 20% après 8 heures de réaction. Ce résultat souligne la persistance des sous-produits de l'oxydation du NPX, comme cela a été démontré par **Fabiola et al. (2008)** [43]. Le taux de minéralisation se stabilise entre 1 heure et 8 heures car la réaction s'arrête en raison de la consommation totale du PMS. Cela a également été observé avec le suivi de la concentration du NPX (**Figure III.50**).

III.3.5 Etude du système combiné (Co_3O_4 -PMS) sous irradiation 365nm

Lorsque le système NPX- Co_3O_4 -PMS (10^{-5}M ; 1g/l ; 5.10^{-5}M) est exposé à une irradiation UVA à 365nm, la dégradation photocatalytique du NPX donne des résultats identiques à ceux de la réaction thermique (**Figure III.55**). Cette observation implique deux possibilités : soit l'oxyde de cobalt n'a pas été activé par la lumière UVA à 365nm, soit la recombinaison des électrons et des trous s'est produite à un rythme plus rapide qu'ils ne pouvaient être utilisés dans les réactions d'oxydoréduction à la surface du catalyseur. En outre, l'incorporation de Co_3O_4 dans le milieu réactionnel augmente considérablement la turbidité de la solution, ce qui entrave la pénétration de la lumière et l'absorption des photons par le PMS.

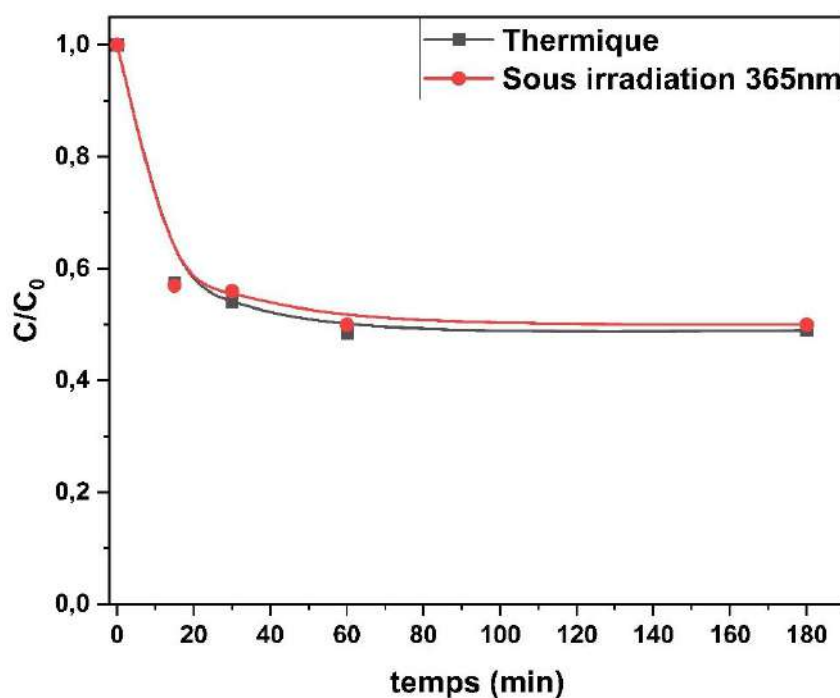


Figure III. 55 Disparition de NPX dans le système Co_3O_4 -PMS (1g/l ; 5.10^{-5}M ; $\text{pH}=6.2$) en absence et sous irradiation 365nm.

Conclusion

L'étude du mélange NPX- Co_3O_4 en solution aqueuse a été réalisée afin de mettre en évidence les capacités photocatalytiques de l'oxyde de cobalt.

En absence de lumière, lors de la mise en mélange du NPX avec Co_3O_4 , aucune interaction notable n'a été détectée pendant le vieillissement du mélange.

Sous irradiation UV à 365 nm, aucune transformation du NPX n'a été observée dans nos conditions expérimentales. De plus, les variations de pH n'ont pas eu d'impact sur le processus.

Le Co_3O_4 est donc considéré comme inefficace en tant que photocatalyseur pour des durées d'irradiation de 3 heures, ce qui signifie qu'il a une capacité limitée dans la photocatalyse, contrairement aux oxydes de fer déjà étudiés au niveau de notre laboratoire. Ceci montre des dissimilitudes comportementales, même si les propriétés chimiques sont voisines.

L'introduction d'un activateur de réaction comme H_2O_2 en présence de lumière s'est avérée inefficace, réduisant l'efficacité du H_2O_2 lorsqu'il est utilisé seul.

Contrairement au H_2O_2 , l'ajout du PMS a donné une interaction différente. En effet, en absence de lumière, la dégradation du NPX par le système combiné PMS- Co_3O_4 (10^{-4}M , 1g/l) a montré une efficacité notable, avec 90.7 % du NPX éliminée après 15 min. Cette réaction en absence de lumière a été optimisée en termes de (pH, concentration du PMS) et fait ressortir que :

- L'augmentation de la concentration du PMS améliore fortement la dégradation du NPX.
- La diminution de pH favorise le processus de dégradation.

L'aspect mécanistique a été étudié et montre l'implication de l'oxygène singlet $^1\text{O}_2$ dans la dégradation en tant qu'espèce majeure.

L'analyse de la minéralisation via la demande chimique en oxygène (DCO) révèle un taux relativement modéré, avec seulement 20% de la minéralisation atteinte après 8 heures.

Sous irradiation UV à 365 nm, le système combiné (PMS- Co_3O_4) n'a pas présenté d'amélioration notable par rapport aux expériences effectuées à l'abri de la lumière. Ceci montre l'inefficacité de tels systèmes dans l'élimination des polluants.

III.4 Etude du photocatalyseur g-C₃N₄

Récemment, certains semi-conducteurs contenant des métaux de transition (par exemple, Co, Cu, W, Ce et Fe) ont été utilisés comme photocatalyseurs pour la dégradation des polluants organiques et ont montré des propriétés photocatalytiques remarquables [44-51]. Cependant, les ions métalliques peuvent facilement s'échapper des catalyseurs pendant la photodégradation, entraînant un risque de toxicité et de polluants secondaires, ce qui limite leur utilisation pratique dans les applications de traitement de l'eau [52]. Par conséquent, il est intéressant de concevoir des photocatalyseurs sans métal comme alternative. Le nitrure de carbone graphitique (g-C₃N₄) a attiré une attention considérable en tant que photocatalyseur "sans métal" prometteur. Le g-C₃N₄ se présente généralement sous la forme d'une poudre jaune ou jaune clair. La texture de la poudre de g-C₃N₄ est généralement fine et peu agglomérée, ce qui la rend relativement facile à disperser dans l'eau. L'intérêt pour ce matériau semi-conducteur provient de ses propriétés attrayantes telles que sa stabilité chimique et thermique et sa recyclabilité, sa résistance à la photocorrosion, sa facilité de préparation, sa non-toxicité, son coût relativement faible, sa capacité d'absorption de la lumière visible avec une bande interdite modérée de ($E_g = \sim 2,6$ eV), et sa structure de bande appropriée. La bande de conduction hautement négative du g-C₃N₄ confère aux électrons photoinduits une forte capacité de réduction, accélérant remarquablement la génération de radicaux superoxydes ($O_2^{\bullet-}$) [53, 54]. Les matériaux à base de g-C₃N₄ ont fait l'objet d'études approfondies au cours des dernières années et les résultats démontrent un potentiel significatif pour une large gamme d'applications photocatalytiques.

Dans cette partie, nous nous concentrerons sur les propriétés photocatalytiques du g-C₃N₄ et son efficacité de dégradation du NPX, en optimisant les principaux facteurs influençant la dégradation. Le g-C₃N₄ particulière sera comparé dans la suite de cette étude avec le système combiné g-C₃N₄-PMS, le g-C₃N₄ en forme de feuille, et avec des composites à base de g-C₃N₄, en optimisant dans chaque cas les conditions expérimentales de ce processus.

III.4.1 Étude du mélange NPX-g-C₃N₄ en absence de lumière

Pour commencer, nous avons étudié l'adsorption du NPX sur le catalyseur. Pour cela un mélange NPX-g-C₃N₄ (10^{-5} M, 1g/l) a été suivi en fonction du temps de vieillissement à température ambiante et en absence de lumière (**Figure III.56**). Il est intéressant de noter qu'aucune diminution de la concentration de NPX n'a été observée, ce qui implique que le NPX ne s'adsorbe pas à la surface du g-C₃N₄. De même, les variations de pH n'ont aucune influence sur le processus d'adsorption. En effet, à des valeurs de pH comprises entre le pKa du NPX et le PZC de g-C₃N₄, le NPX devrait être sous sa forme anionique et la surface du g-C₃N₄ devrait

être chargée positivement (**Figure III.62**). L'attraction électrostatique serait donc favorisée. Cependant, nos résultats suggèrent que d'autres facteurs peuvent influencer le processus d'adsorption, car le changement de pH n'a pas eu d'influence.

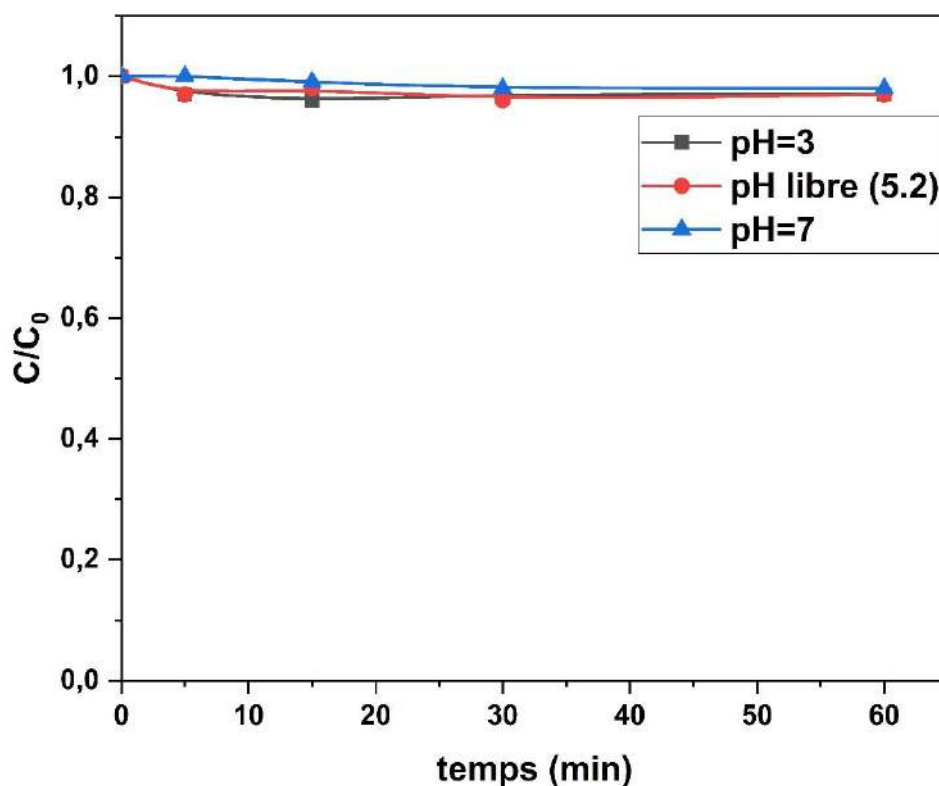


Figure III. 56 Disparition du NPX dans le mélange NPX-g-C₃N₄ (10^{-5} M ; 0.1 g/l ; pH=3.2 ; 5.2 et 7) en absence de lumière.

III.4.2 Étude du mélange NPX-g-C₃N₄ sous irradiation 365nm

L'évolution spectrale du NPX (10^{-5} M) sous irradiation à 365nm en présence de g-C₃N₄ (0.1 g/l) a été suivie à différents temps. La **Figure III.57** illustre des changements significatifs au fur et à mesure que le mélange évolue sous irradiation. Ces changements comprennent une réduction du pic caractéristique du NPX situé à 230nm et l'émergence de deux points isobestiques à 241 et 208 nm. Ces points indiquent la formation de nouveaux produits résultant de la dégradation photocatalytique du NPX.

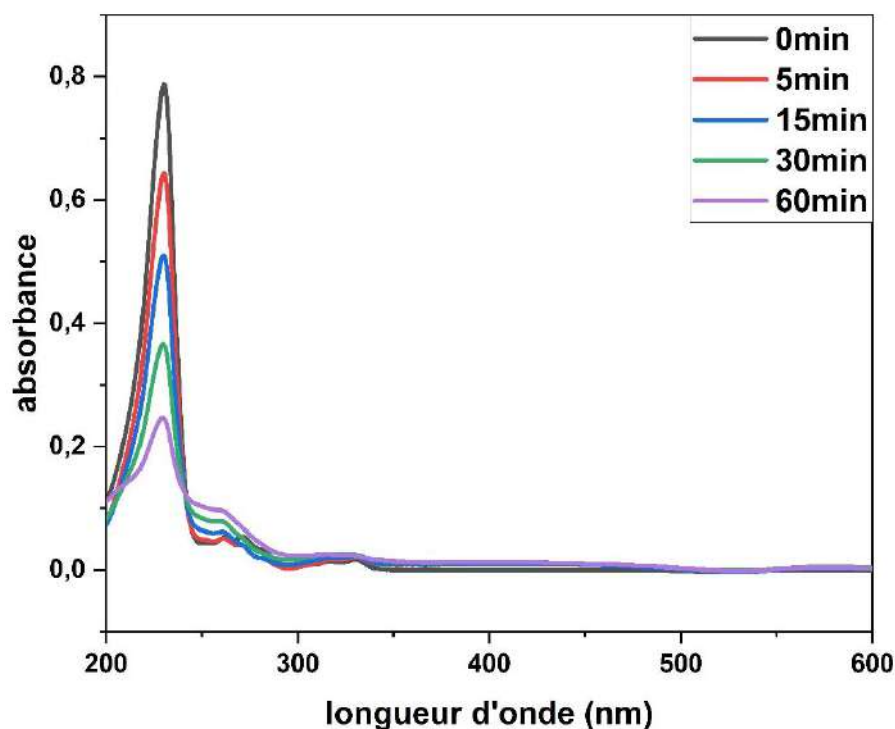


Figure III. 57 L'évolution spectrale du NPX en présence de $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (10^{-5}M ; 0.1g/l ; $\text{pH}=5.2$) sous irradiation 365nm .

La quantification de la disparition du NPX dans le mélange NPX- $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (10^{-5}M ; 0.1g/l) sous irradiation à 365 nm à différents moments a été réalisée par HPLC. Contrairement à l'expérience menée dans le noir, une diminution notable de la concentration de NPX a été observée en présence de lumière (**Figure III.58**). Après 60 min d'irradiation en présence de 0.1g/l de $g\text{-C}_3\text{N}_4$ particulaire, une élimination quasi-totale de NPX a été obtenue, avec une constante de vitesse apparente de $0.116 \pm 0.003\text{ min}^{-1}$. Notons que durant la photolyse effectuée sous irradiation à 365 nm , le NPX s'est avéré stable et aucune diminution de la concentration de NPX n'a eu lieu après une heure d'irradiation. Cela prouve que le $g\text{-C}_3\text{N}_4$ peut être utilisé en tant que photocatalyseur efficace pour l'élimination de ce genre de polluant.

L'irradiation du mélange a entraîné une réaction ayant pour conséquence la disparition du substrat et donnant naissance à des sous-produits dans le mélange réactionnels ces intermédiaires ont été suivis par HPLC.

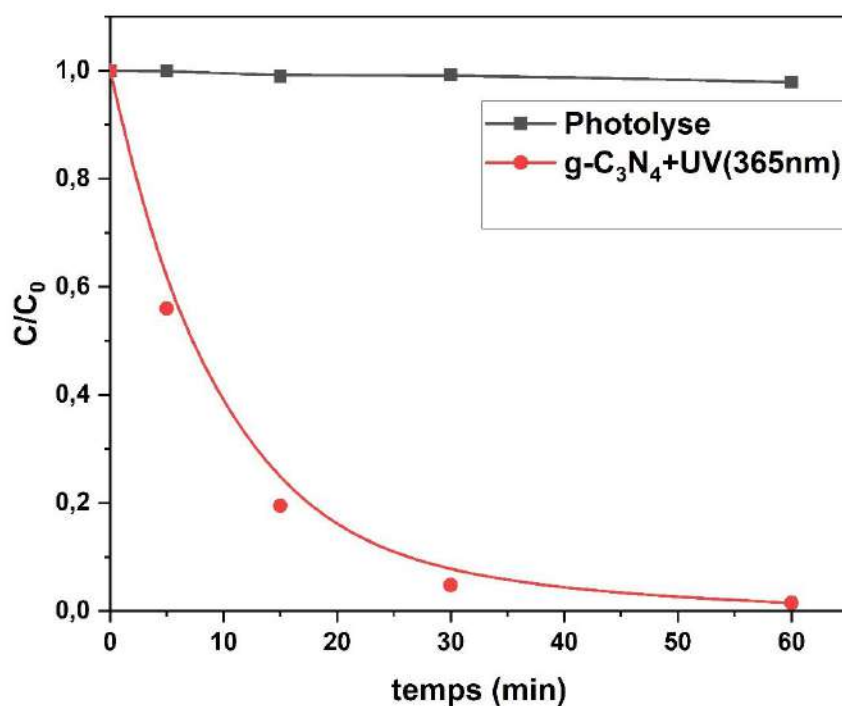


Figure III. 58 Disparition du NPX dans le mélange NPX- $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (10^{-5}M ; 0.1g/l ; $\text{pH}=5.2$) sous irradiation à 365 nm.

Etude analytique par HPLC

Les chromatogrammes présentés sur la **Figure III.59** montrent une forte diminution de l'intensité du pic du NPX avec un temps de rétention ($t_R = 9.8$ min), accompagnée de l'apparition de trois sous-produits aux temps de rétention respectifs de (8, 12 et 14 min).

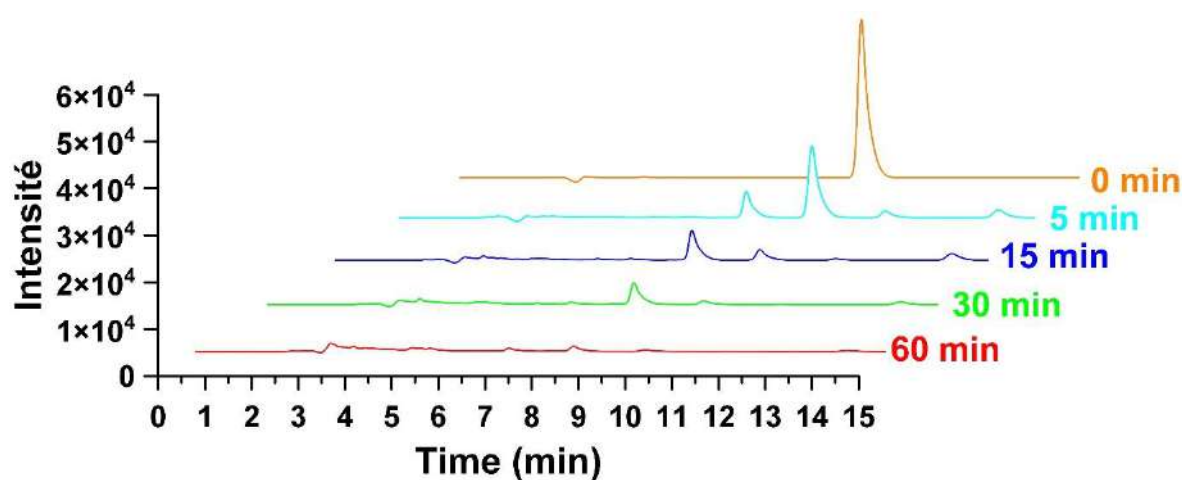


Figure III. 59 Chromatogrammes de la dégradation photocatalytique à 365 nm en présence de $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (10^{-5}M ; 1g/L à $\text{pH} = 5.2$; $\lambda = 230\text{ nm}$; $\text{ACN}/\text{H}_2\text{O}$ 50/50 + 0,01% acide acétique) à différents temps.

III.4.2.1 Etude paramétrique

Pour optimiser les paramètres susceptibles d'influencer la réaction, à savoir la concentration du catalyseur, le pH de la solution et la concentration du NPX, des expériences ont été menées à cette fin.

Influence de la concentration de $g\text{-C}_3\text{N}_4$

La cinétique de la dégradation photocatalytique du NPX (10^{-5} M ; pH = 5.2) a été examinée en ajustant la concentration de $g\text{-C}_3\text{N}_4$ entre 0,1 et 0,5 g/L. Les résultats présentés sur la **Figure III.60** montrent que la vitesse de dégradation augmentent en augmentant la concentration de $g\text{-C}_3\text{N}_4$ de 0,1 à 0,5 g/L. Ceci est dû à la présence de sites actifs supplémentaires [55], qui induit davantage de molécules d'oxygène dissoutes et de molécules d'eau pouvant participer à des réactions d'oxydoréduction à la surface du catalyseur. Ceci entraîne une abondance d'espèces radicalaires réactives et favorise la dégradation du NPX.

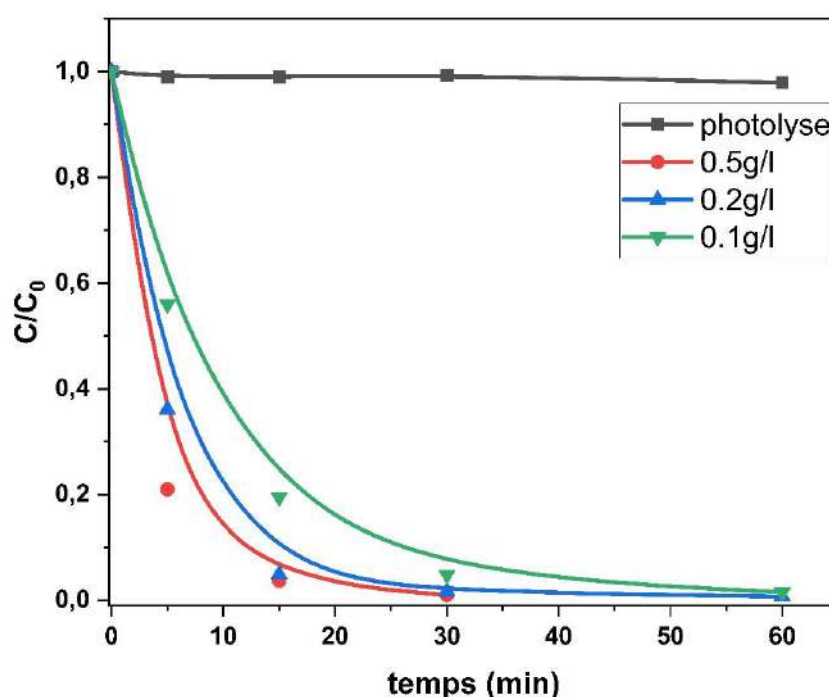


Figure III. 60 Disparition du NPX en présence de $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (0.1-0.5g/l ; pH=5.2) sous irradiation à 365 nm.

Influence de la concentration du NPX

L'effet de la concentration de NPX sur le processus de dégradation est illustré sur la **Figure III.61**. Les résultats montrent que la constante de vitesse diminue de $0,116 \pm 0,003$ à $0,102 \pm 0,003 \text{ min}^{-1}$ lorsque la concentration de NPX augmente de 10^{-5}M à $5 \cdot 10^{-5}\text{M}$. Il est

essentiel de souligner que si la concentration de NPX est la principale variable étudiée, tous les autres paramètres clés restent constants au cours de la réaction. Ces facteurs constants comprennent l'intensité de l'irradiation, la quantité de catalyseur, et donc la quantité de radicaux libres générés. Leur maintien constant assure que tout changement observé dans la constante de vitesse peut être attribué en toute confiance aux variations de la concentration de NPX.

La concentration plus élevée de NPX dans le mélange réactionnel entraîne une augmentation du nombre de molécules cibles disponibles pour la réaction. Cette augmentation de réactifs contribue naturellement à une diminution de la constante de vitesse, car les espèces réactives rencontrent davantage de molécules cibles (NPX et ses sous-produits). **Priti et al (2012)** ont rapporté un comportement similaire : une diminution de l'efficacité accompagnant une augmentation de la concentration de polluant [56].

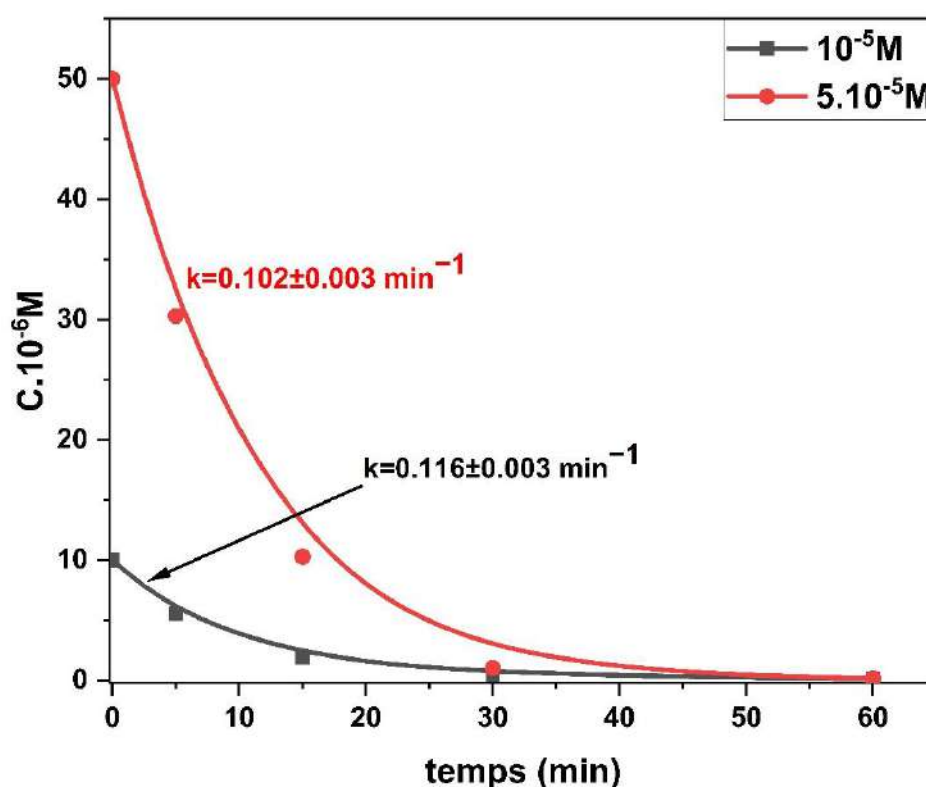


Figure III. 61 Disparition de différentes concentrations de NPX en présence de $g\text{-C}_3\text{N}_4$ à (0.1g/l ; pH=5.2) sous irradiation à 365 nm.

Effet de pH

L'effet de pH a été également étudié sur un intervalle entre 3.2-9. **Le tableau III.5** regroupe les paramètres cinétiques décrivant le processus photocatalytique. Il ressort de cette étude que l'efficacité la plus élevée est observée entre pH 3.2 et 4, qui sont inférieurs au pKa du NPX

(4,1) [57], ce qui indique une interaction favorable entre le NPX sous sa forme moléculaire et le catalyseur, conduisant à une dégradation supérieure. Cependant, à des pH supérieurs à 4.6, correspondant au point de charge zéro (PCZ) du g-C₃N₄, la surface chargée négativement du catalyseur a induit une répulsion des molécules de NPX chargées négativement (**Figure III.62**) [58], ce qui a réduit l'efficacité de l'élimination.

Bien que le NPX et le g-C₃N₄ aient des charges opposées dans des milieux alcalins, la forte concentration de groupements ⁻OH à la surface du catalyseur peut affecter l'accessibilité des molécules de NPX aux trous positifs. Il a été rapporté que les trous positifs du g-C₃N₄ peuvent provoquer une réaction d'oxydation des groupements ⁻OH pour former de l'O₂ [59]. Étant donné que les trous positifs sont parmi les espèces réactives, cela pourrait donc réduire l'efficacité de dégradation.

Tableau III.5 Paramètres cinétiques de la disparition du NPX en présence du g-C₃N₄ (10⁻⁵M, 0.1g/l) à différents pH.

pH	3.2	4	5,2	7	9
K (min ⁻¹)	0,336	0,282	0,116	0,071	0.074
R ²	0.999	0.996	0.999	0.998	0.997
T _{1/2}	2,98	3,55	8,61	14.02	13.42

Malgré la diminution de la vitesse de dégradation lorsqu'on atteint des valeurs de pH alcalines, le catalyseur a conservé son efficacité, atteignant plus de 97 % de dégradation de NPX (pH = 9), ce qui met en évidence son efficacité dans une large plage de pH.

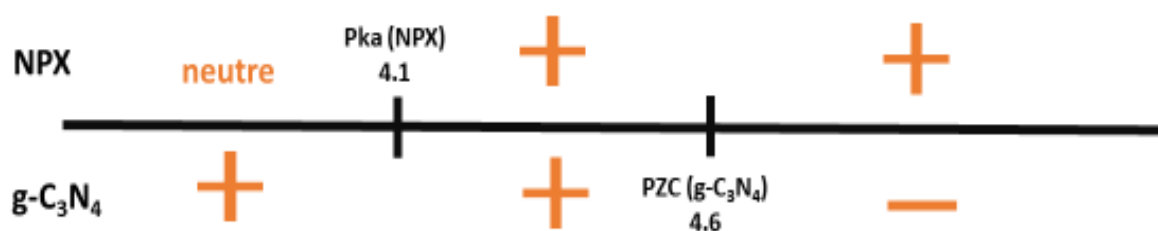


Figure III. 62 Illustration des charges de la surface de g-C₃N₄ et du NPX en fonction du pH.

III.4.2.2 Etude mécanistique

Dans une seconde étape, l'aspect mécanistique montrant les espèces ayant un rôle à jouer dans le processus photocatalytique a été abordé.

La présence d'oxygène dans les systèmes photocatalytiques est avantageuse en raison de ses propriétés en tant qu'oxydant et accepteur d'électrons [60]. Pour étudier son effet, l'oxygène dissous a été éliminé de la solution contenant NPX-g-C₃N₄ (10⁻⁵M, 0.1g/l) par une procédure de purge à l'azote gazeux. Les résultats expérimentaux de la **Figure III.63** confirment que le processus photocatalytique peut se dérouler en absence d'oxygène, mais avec une cadence plus lente en raison de l'absence d'espèces réactives de l'oxygène telles que les radicaux superoxydes O₂^{•-} et l'oxygène singulet ¹O₂. On examinant l'allure de la courbe en milieu désoxygéné on peut dire que le palier observé au début de réaction montre l'importance d'oxygène, mais après 10 min le processus photocatalytique est assuré par les trous positifs comme il sera démontré par la suite.

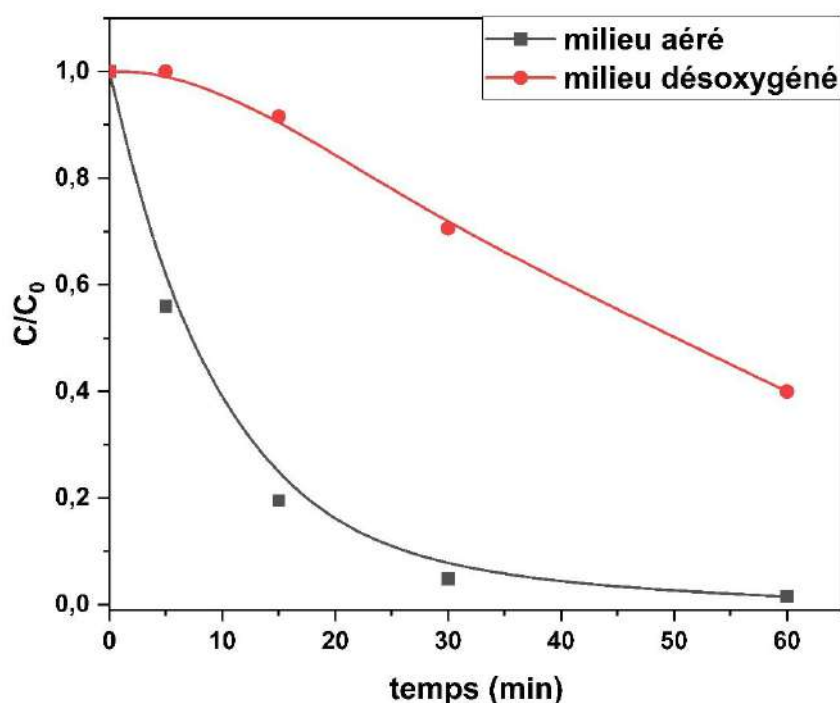


Figure III. 63 Disparition du NPX en présence de g-C₃N₄ (10⁻⁵M ; 0.1g/l ; pH=5.2) dans un milieu aéré/désoxygéné sous irradiation à 365 nm.

Mise en évidence des radicaux libres

Pour déterminer les espèces impliquées dans le processus photochimique du mélange NPX-g-C₃N₄ (10⁻⁵M, 1g/l), cinq expériences ont été réalisées, en mettant le piègeur adéquat (**Figure III.64**).

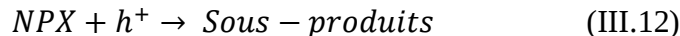
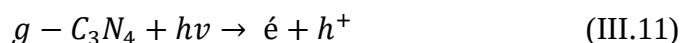
La présence de tert-butanol n'a pas eu d'impact perceptible sur le processus de dégradation, ce qui suggère que les radicaux hydroxyles (•OH) ne participent pas à la réaction. Cette conclusion est renforcée par le fait que le potentiel de la bande de valence du g-C₃N₄ (1,35 eV par rapport

à l'ENH) est moins positif que l'énergie requise pour la génération de radicaux hydroxyles à partir de $H_2O/\cdot OH$ (2,72 eV par rapport à la NHE) et de $\cdot OH / \cdot OH$ (+2,40 eV par rapport à l'ENH). Cette disparité indique que les trous photogénérés dans la bande de valence du g- C_3N_4 ne peuvent pas oxyder efficacement H_2O ou $\cdot OH$ pour former des radicaux $\cdot OH$.

En revanche, l'introduction de TEA, de p-BQ et de NaN_3 a conduit à une diminution notable de l'efficacité de dégradation du NPX, avec des pourcentages passant respectivement à 20,7 %, 59,5 % et 89,6 %, par rapport à la valeur initiale de 98,5 %.

L' $AgNO_3$ a accéléré la cinétique de la dégradation photocatalytique par le piégeage des électrons dans la bande de conduction empêchant alors la recombinaison des paires électron-trou photogénérées. En effet, selon la littérature les cations Ag^+ piègent les électrons beaucoup plus efficacement que les molécules d'oxygène [61, 62]. **Veronica et al. (2001)** ont constaté que l'ajout d' Ag^+ dissous à une suspension de TiO_2 doublait son efficacité photocatalytique pour la dégradation du saccharose en milieu aqueux [63].

Le processus de dégradation du NPX est décrit par les réactions suivantes : (Eqs.III.11-15)



Les taux de contributions de ces espèces sont regroupés dans le **Tableau III.6**.

Tableau III.6 taux de contribution des espèces oxydantes dans la dégradation du NPX.

espèce	$\cdot OH$	$O_2^{\bullet-}$	1O_2	h^+
Taux de contribution	0%	39%	8.9%	77.8%

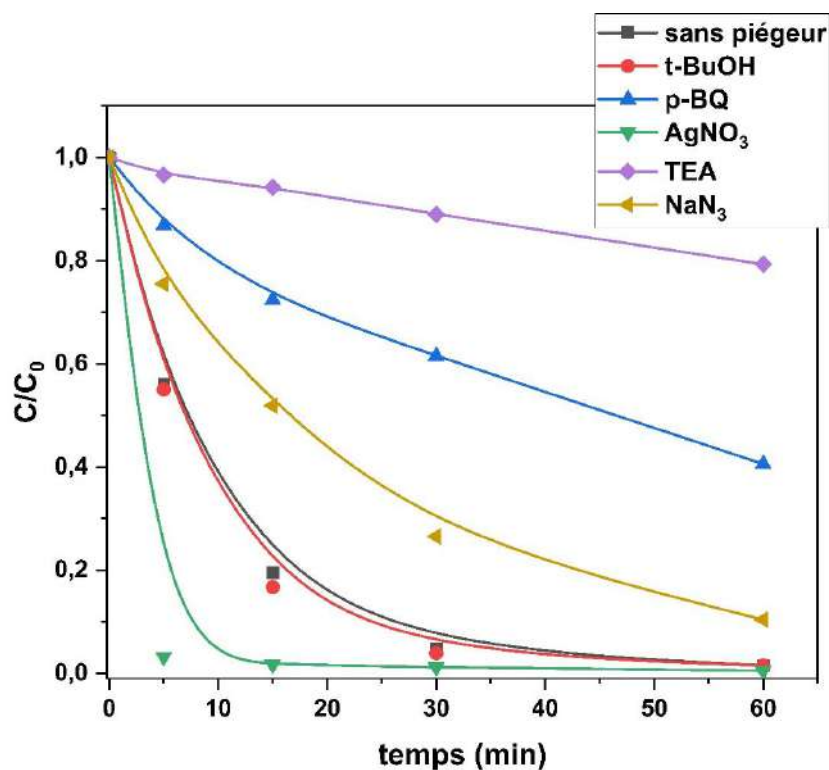


Figure III. 64 Disparition du NPX en présence de $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (10^{-5}M ; 0.1g/l ; $\text{pH}=5.2$) en présence de divers piègeurs sous irradiation à 365 nm.

Effet de la source d'irradiation

On a étudié la dégradation du NPX en présence de $g\text{-C}_3\text{N}_4$ sous différentes sources d'irradiation, étant donné que la longueur d'onde d'irradiation peut avoir une influence tant sur l'aspect cinétique que mécanistique en termes d'orientation de la réaction. (**Figure III.65**).

Les résultats montrent que la lumière solaire simulée (Suntest) avec un spectre d'émission (300-800 nm) a présenté une meilleure efficacité de dégradation par rapport à la lampe UV monochromatique de 365 nm. Cela indique que la lumière émise par le Suntest peut activer le catalyseur plus efficacement, grâce à son spectre d'émission plus large. En outre, chacune des deux sources a montré un abattement significatif du NPX par rapport à la lampe UV polychromatique de 365 nm. Cela est dû à l'intensité d'irradiation plus faible émise par cette dernière. Le flux de photons plus faible émis par la lampe polychromatique UV 365 nm se traduit par moins de photons disponibles pour le processus photocatalytique, ce qui entraîne une vitesse de réaction relativement plus lente par rapport aux autres sources ayant des intensités lumineuses plus élevées. Ceci est en accord avec les résultats de **Falah H Hussein (2012)**. Qui a montré que le taux de dégradation photocatalytique est directement proportionnel à l'intensité lumineuse [64].

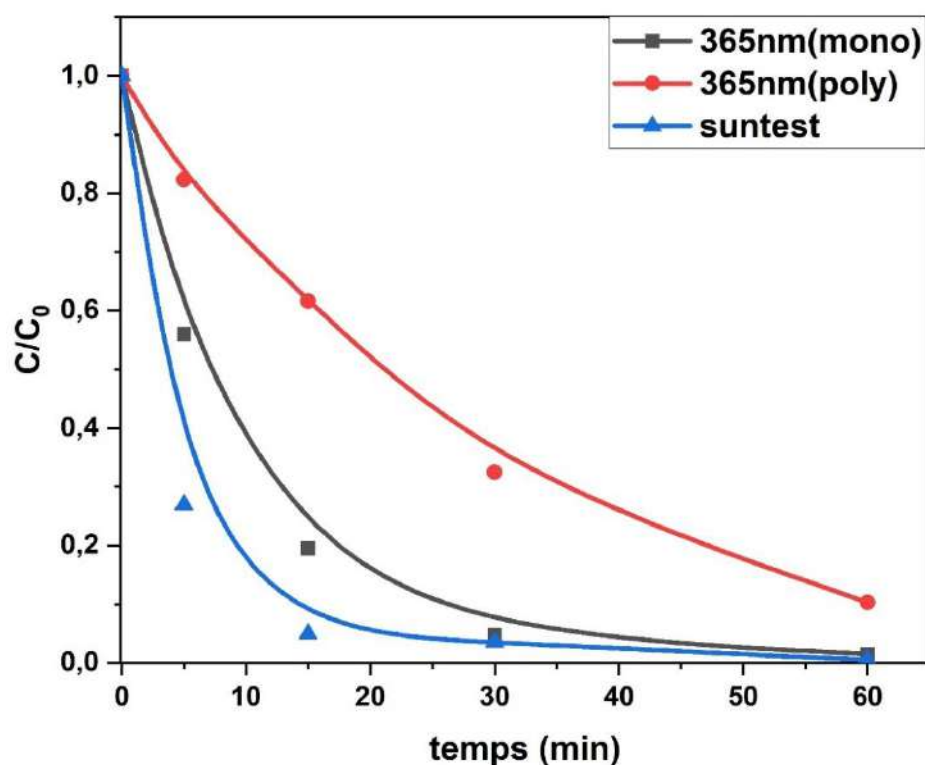


Figure III. 65 Disparition du NPX en présence de $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (10^{-5}M ; 0.1g/l ; $\text{pH}=5.2$) sous différents sources d'irradiation.

Minéralisation du NPX par $g\text{-C}_3\text{N}_4$ particulaire sous irradiation 365nm

Le $g\text{-C}_3\text{N}_4$ particulaire montre une efficacité impressionnante, avec une dégradation quasi-totale du NPX par le $g\text{-C}_3\text{N}_4$ sous irradiation UV en 60 minutes. Cependant, pour s'assurer de l'élimination de tous les sous-produits, nous devons effectuer un test de minéralisation via la mesure de la DCO. Les résultats présentés dans la **Figure III.66** montrent que le procédé atteint un taux acceptable de minéralisation de la charge organique contenue dans la solution après une durée de traitement de 8 heures. Un rendement de minéralisation de 72 % est atteint durant le temps de réaction. Ce résultat met en évidence l'efficacité du procédé, et avec une durée plus longue, nous pourrions atteindre une minéralisation complète des sous-produits récalcitrants.

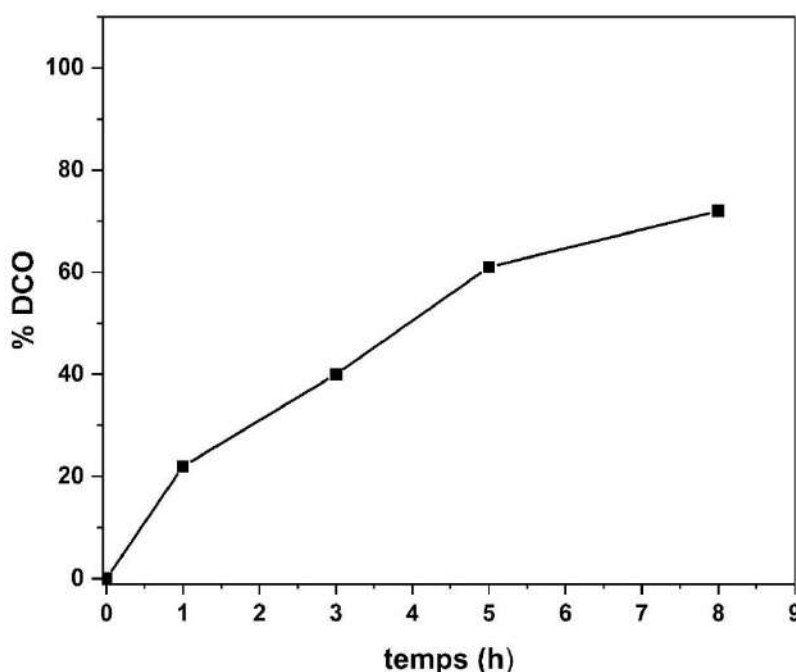


Figure III. 66 Pourcentage de minéralisation du NPX dans le mélange NPX-BCN ($10^{-5}M$, $0.1g/L$) en fonction du temps d'irradiation à 365nm.

III.4.2.3 Stabilité du g-C₃N₄ particulière 'BCN'

En dehors de l'efficacité photocatalytique, la durabilité et la capacité d'être recyclé et réutilisé sont cruciales pour les photocatalyseurs dans les applications pratiques. On a donc évalué la stabilité de g-C₃N₄ à l'aide de tests cycliques pour la photodégradation du NPX sous irradiation de lumière UV à 365nm. Comme le montre la **Figure III.67** le g-C₃N₄ présente toujours une efficacité de dégradation photocatalytique très élevée après quatre cycles de réutilisation. En effet, le taux de la dégradation photocatalytique du NPX est resté supérieure à 98 % pour la quatrième série d'essais.

Pour confirmer nos propos, des analyses de DRX et FTIR ont été réalisées. Aucun changement notable dans le diagramme DRX et l'analyse FTIR n'a été observé après l'expérience photocatalytique (**Figure III.68**). La légère baisse de l'efficacité de dégradation peut être attribuée à l'incomplétude inhérente à la collecte du catalyseur [65]. Ces résultats suggèrent que le g-C₃N₄ présente une efficacité de dégradation photocatalytique élevée et une photostabilité exceptionnelle.

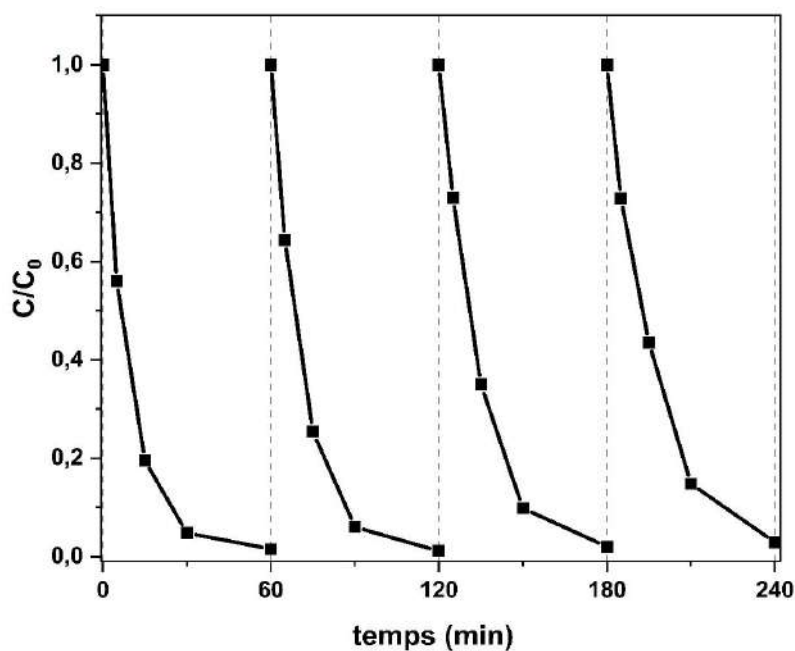


Figure III. 67 Test de réutilisation de BCN pour la dégradation du NPX sous irradiation à 365 nm.

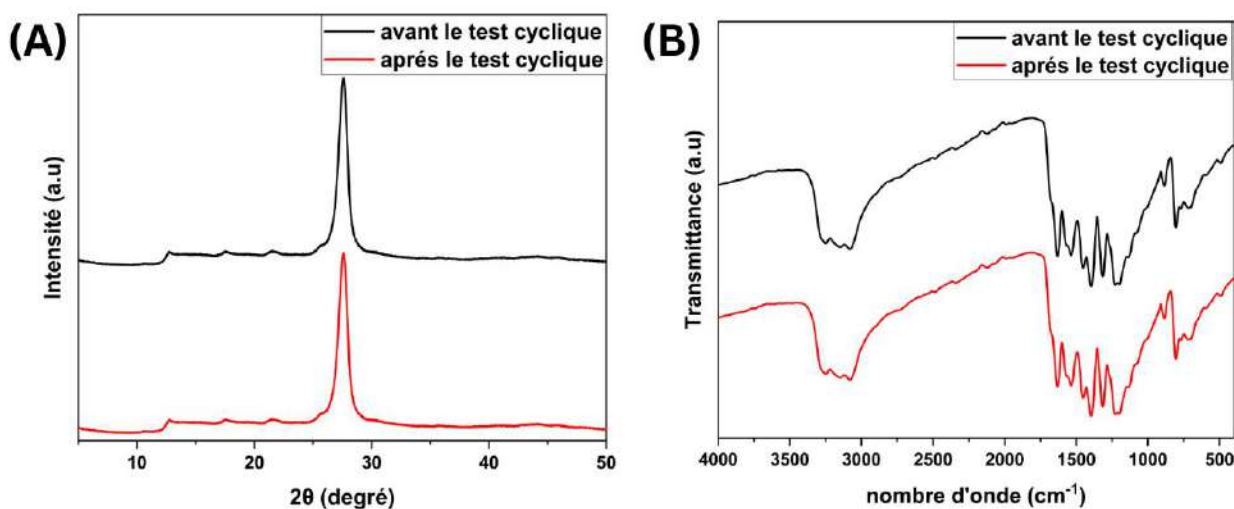


Figure III. 68 (A) Diagrammes DRX du BCN avant et après 4 cycles ; (B) spectres FTIR du BCN avant et après 4 cycles.

Conclusion

Le mélange NPX-g-C₃N₄ en solution aqueuse en phase hétérogène a été étudié sous irradiation lumineuse à 365nm pour mettre en évidence les capacités photocatalytiques de g-C₃N₄.

En absence de lumière, le suivi du mélange NPX-g-C₃N₄ (10⁻⁵M, 0.1g/l) montre que le NPX ne s'adsorbe pas à la surface de g-C₃N₄, quel que soit le pH du milieu.

Sous irradiation à 365nm, le mélange NPX-g-C₃N₄ (10⁻⁵M, 0.1g/l) a été suivi par spectrophotomètre UV-visible et HPLC. Le suivi du substrat a montré une dégradation importante du NPX, avec taux d'élimination de 98% en 1 heure. Cette réaction suit une cinétique de premier ordre, avec une constante de vitesse apparente de $k=0,116\pm0,003 \text{ min}^{-1}$.

L'optimisation des paramètres de réaction a montré que :

- La vitesse de disparition du NPX s'accélère avec l'augmentation de la concentration en g-C₃N₄.
- La dégradation optimale a été obtenue à un pH de 3,2.
- L'augmentation de la concentration de NPX réduit sa vitesse d'élimination.

L'étude mécanistique a porté sur l'effet de l'oxygène dissout et la mise en évidence des espèces oxydantes. En milieu désoxygéné, la réaction photochimique est partiellement inhibée. En outre, l'espèce principale contribuant à la dégradation du NPX par ce processus a été identifiée d'être le trou positif (h^+), avec une contribution secondaire des espèces 1O_2 et $O_2^{\bullet-}$.

L'influence de la source d'irradiation a été étudiée et montre que l'utilisation d'une source avec une intensité plus élevée ou d'un spectre d'émission plus large conduit à une dégradation plus efficace.

Le g-C₃N₄ permet non seulement d'atteindre des taux de dégradation élevés du NPX, mais aussi d'assurer une minéralisation significative du polluant, presque 72% de la DCO étant atteinte après 8 heures.

La stabilité élevée du g-C₃N₄ a été démontrée par le maintien de son efficacité au cours de quatre cycles de réutilisation.

III.5 Méthodes d'amélioration de l'efficacité photocatalytique du g-C₃N₄

Bien que les bonnes performances du g-C₃N₄ lui confèrent un brillant avenir dans les applications photocatalytiques, comme indiqué ci-dessus, le taux de recombinaison des paires électron-trou élevé limite son application pratique. À ce jour, des efforts considérables ont été déployés pour améliorer l'efficacité de ce matériau. Ces méthodes comprennent le dopage avec des ions métalliques ou non métalliques, l'incorporant des groupes fonctionnels et la modification de la morphologie [66, 67].

Dans ce qui suit, trois méthodes ont été choisies à savoir la modification de la morphologie, l'utilisation d'un oxydant, et la construction des composites, afin de booster ces propriétés photocatalytiques et améliorer la cinétique de dégradation.

III.5.1 Modification de la morphologie du g-C₃N₄

Dans cette section, nous nous sommes concentrés sur la modification de la morphologie du g-C₃N₄, en soulignant l'importance de la forme et de la taille des particules et leur impact sur l'efficacité de la dégradation photocatalytique. Cette modification a été accomplie par exfoliation thermique de particules de g-C₃N₄. Nous avons évalué l'activité photocatalytique du g-C₃N₄ en forme de feuille et l'avons comparé aux résultats obtenus avec le g-C₃N₄ particulaire.

L'efficacité photocatalytique a été évaluée par la dégradation du NPX en solution aqueuse différents systèmes en présence de g-C₃N₄ particulaire (bulk g-C₃N₄ : BCN) et en forme de feuille (Sheet-like g-C₃N₄ : SCN), sous irradiation UVA (365 nm).

- **Etude du mélange NPX-SCN en absence de la lumière**

Dans un premier temps, l'adsorption de NPX sur les catalyseurs a été étudiée (**Figure III.69**). Il a été constaté qu'aucun des catalyseurs ne présentait une adsorption significative de NPX. Donc la contribution de l'adsorption dans l'élimination du NPX peut être ignorée.

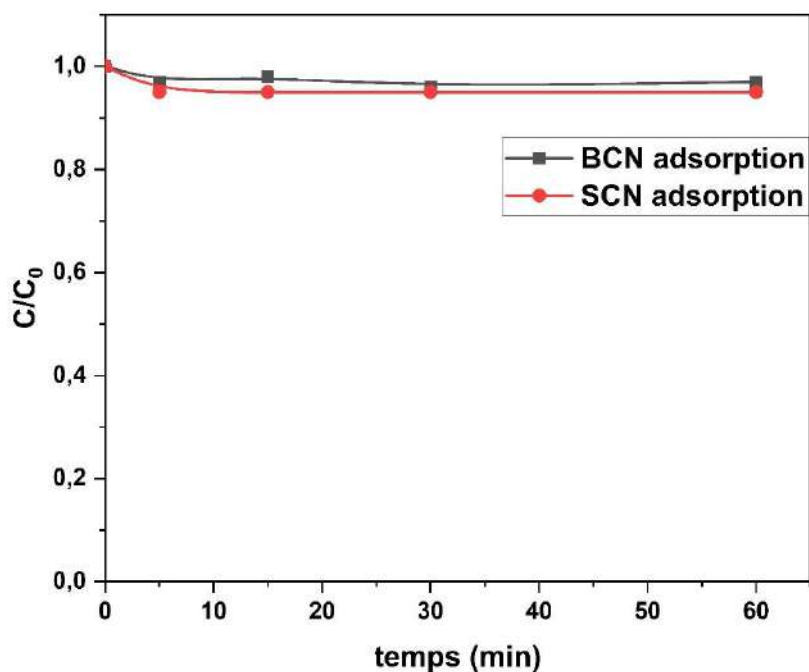


Figure III. 69 Disparition du NPX en présence de BCN et SCN ($10^{-5}M$; $0.1g/l$; $pH=5.7$) à l'abri de la lumière.

- Etude du mélange NPX-SCN sous irradiation à 365nm

Etude spectrale

Le mélange NPX-SCN ($10^{-5}M$, $0.1g/l$) a été irradié dans les mêmes conditions que BCN en suivant la même méthodologie.

L'évolution spectrale du mélange présenté sur la **Figure III.70**, montre des changements significatifs de l'absorbance au cours de l'irradiation. Notamment, une diminution marquée de l'absorbance de la bande caractéristique du NPX autour de 230nm. Contrairement aux résultats obtenus avec BCN, la bande du NPX disparaît complètement dans le cas du SCN, avec deux nouvelles bandes émergeant à 210 et 240 nm. En outre, les points isobestiques observés dans ce cas sont différents de ceux observés lors de l'utilisation du BCN. Ceci reflète des transformations différentes du NPX en passant de la forme particulaire à la forme feuille.

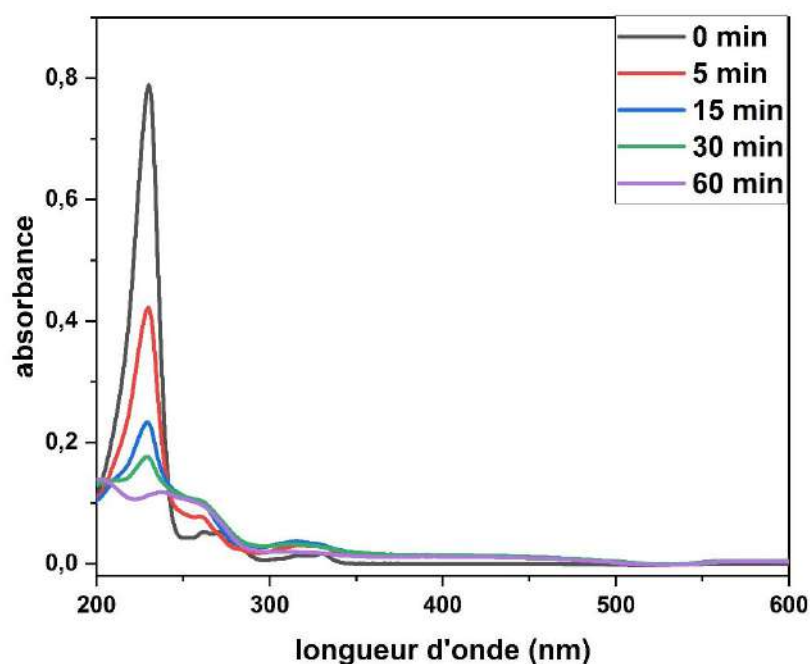


Figure III. 70 L'évolution spectrale du NPX en présence de SCN ($10^{-5}M$; $0.1g/l$; $pH=5.7$) sous irradiation 365nm.

Une étude cinétique de la disparition du NPX en présence des deux formes (particulaire et feuille) a été réalisée pour mettre en évidence la performance de chaque morphologie. Pour cela, le mélange NPX-g-C₃N₄ (10^{-5} mol/L, $0,1g/l$, $pH=5,7$) a été contrôlé à différents moments sous irradiation à 365nm. Il ressort à travers la **Figure III.71**, que les deux catalyseurs en forme de feuille (SCN) et le g-C₃N₄ particulaire (BCN) ont montré une grande efficacité pour la dégradation du NPX, où plus de 98% du polluant a été éliminé après 60 minutes d'irradiation UV. Cependant, la constante de vitesse de pseudo-premier ordre du SCN pour la dégradation du NPX a été environ 3 fois plus grande que celle du BCN. Ceci montre de façon univoque l'amélioration de l'activité photocatalytique en passant de BCN à SCN. Cette amélioration est attribuée à la surface spécifique étendue et à l'amélioration de la séparation des porteurs de charge photo-générés grâce à la présence de lacunes d'azote dans la structure du g-C₃N₄ exfolié (Voir Chapitre II. analyse EDS). **Ding (2018)** a proposé que les lacunes d'azote peuvent augmenter la surface spécifique, renforcer l'absorption optique et améliorer la séparation des porteurs de charges, ce qui est favorable aux propriétés catalytiques du g-C₃N₄ [68].

De plus, le décalage de la bande de conduction du SCN vers des potentiels plus négatifs pourrait faciliter thermodynamiquement le transfert des électrons photogénérés à l'O₂ dissous dans la phase aqueuse favorisant ainsi la génération d'O₂^{•-}.

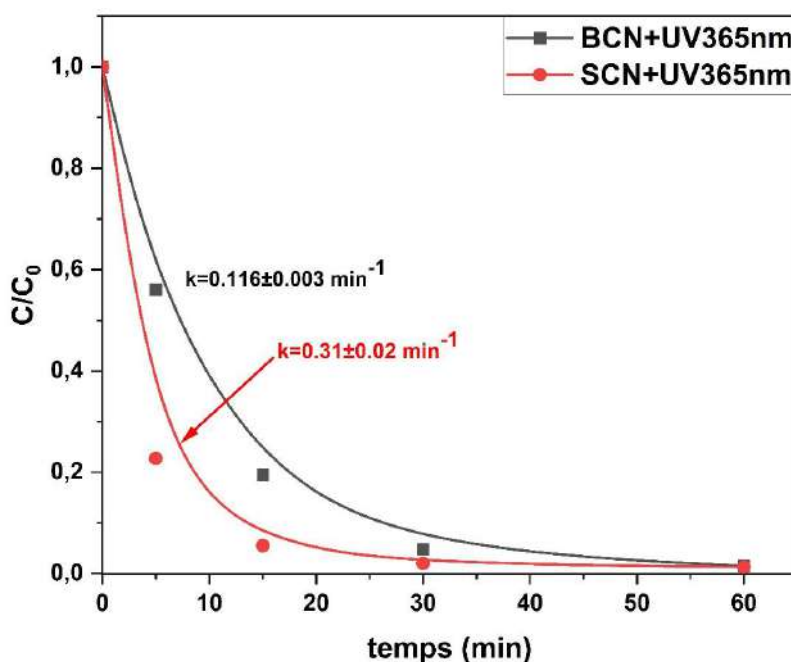


Figure III. 71 Disparition du NPX par différents processus : adsorption, photolyse, photocatalyse en présence de BCN et SCN ($10^{-5}M$; $0.1g/l$; $pH=5.7$).

Etude analytique par HPLC

L'analyse des chromatogrammes de la **Figure III.72** Montre que l'intensité du pic de NPX diminue au cours de la période d'analyse, accompagnée de l'émergence de trois pics correspondant à trois sous-produits de NPX. L'intensité de ces sous-produits diminue également au fur et à mesure de l'expérience, suggérant ainsi leur dégradation. Il est important de mentionner que les sous-produits émergents sont les mêmes que ceux observés en utilisant le BCN. De plus, plusieurs pics mal séparés à faible intensité sont apparus à des t_R (2-3min).

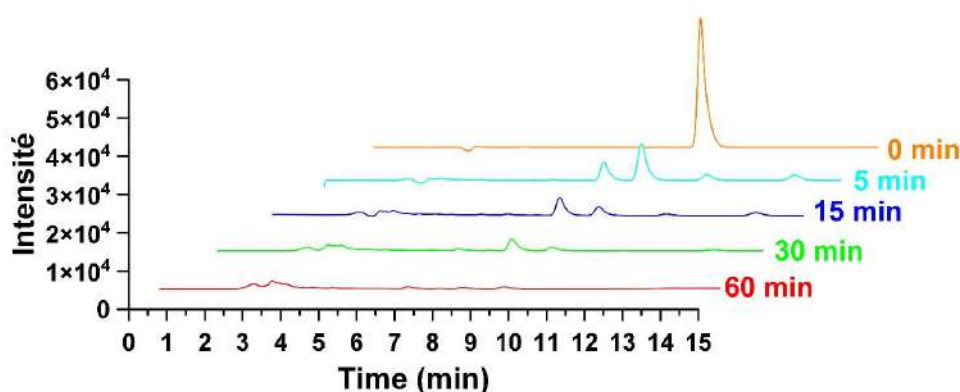


Figure III. 72 Chromatogrammes de la dégradation photocatalytique du NPX dans le mélange NPX-SCN ($10^{-5}M$; $1g/L$ à $pH = 5.7$; $\lambda = 230\text{ nm}$; ACN/ H_2O 50/50 + 0,01% acide acétique) sous irradiation 365 nm.

III.5.1.1 Etude paramétrique

L'influence de la dose du catalyseur a été également étudiée pour cette morphologie et montre, dans les mêmes conditions expérimentales, à travers la **Figure III.73 (A)** que l'activité photocatalytique a augmenté avec l'augmentation de la concentration du catalyseur de 0,05 à 0,1 g/L, avec les valeurs de constante de vitesse respectives étant ($0,106 \pm 0,009 \text{ min}^{-1}$) et ($0,31 \pm 0,02 \text{ min}^{-1}$). Ceci est dû à la présence d'un surplus de sites actifs accessibles [55]. Par ailleurs, une augmentation supplémentaire à 0,2 g/L n'a pas entraîné d'amélioration de l'efficacité de la dégradation. Ceci est attribué à la turbidité de la solution causée par la concentration plus élevée du photocatalyseur, qui a une incidence sur le flux photonique, ainsi diminuant la performance photocatalytique dans une certaine mesure[69].

L'effet de la concentration de NPX sur le taux de dégradation a été également étudié lorsque la concentration de NPX augmente de 10^{-5} M à 5.10^{-5} M . Les résultats illustrés sur la **Figure III.73 (B)** indiquent une diminution de la constante de vitesse, qui passe de $0,31 \pm 0,02$ à $0,128 \pm 0,008 \text{ min}^{-1}$. Ceci est dû au fait qu'une concentration plus élevée de NPX augmente le nombre de molécules cibles alors que toutes les autres variables (l'intensité d'irradiation, la charge de catalyseur et la quantité de radicaux libres produits) sont maintenues constantes pendant le processus[70].

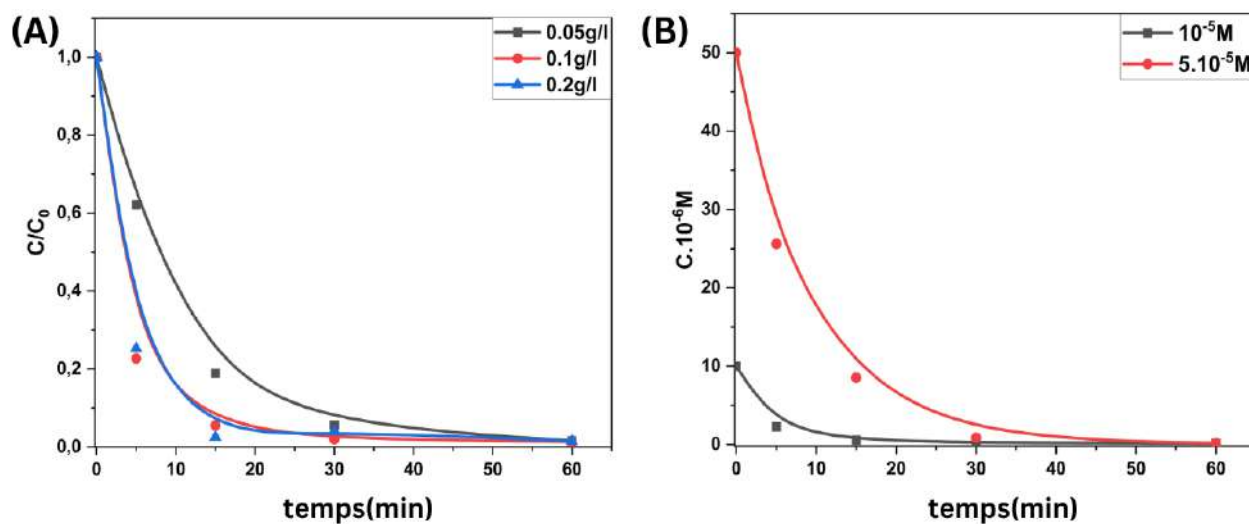


Figure III. 73 Disparition du NPX en présence de SCN (0.05-0.2g/l) ; (B) à différentes concentration de NPX (10^{-5} ; 5.10^{-5} M ; pH=5.7) sous irradiation à 365 nm.

L'influence du pH sur la dégradation du NPX en présence de SCN est interprétée en termes de constantes cinétiques présentées sur le **Tableau III.7**.

Tableau III.7 Paramètres cinétiques de disparition du NPX en présence de SCN ($10^{-5}M$; $0.1g/l$) à différentes valeurs de pH (3,2-9).

pH	3.2	4	5,2	7	9
K (min^{-1})	0,447	0,33	0,31	0,184	0,128
R ²	0.999	0.999	0.998	0.998	0.997
T _{1/2} (min)	2,23	3,02	3,19	5.44	7.8

En examinant les valeurs obtenues, il ressort que la dégradation présente un profil distinct en fonction du pH. Tout comme le g-C₃N₄ particulaire (BCN), à des pHs inférieures au pKa du NPX (4,15) [57], le processus de dégradation s'est avéré plus efficace. Cette observation suggère une interaction plus favorable entre le NPX sous sa forme moléculaire et le catalyseur, ce qui se traduit par une performance de dégradation supérieure. Cependant, lorsque les valeurs de pH ont dépassé 5, ce qui est supérieure au point de charge zéro (PZC) du SCN, la surface du catalyseur a acquis une charge négative, ce qui a entraîné l'apparition de forces répulsives entre les molécules de NPX chargées négativement et la surface du catalyseur. Cette répulsion électrostatique a ensuite contribué à une réduction de l'efficacité d'élimination avec l'augmentation des valeurs de pH [58]. Il est essentiel de souligner que même lorsque les niveaux de pH s'approchent des conditions alcalines (pH > 9), plus de 97 % de la dégradation du NPX est encore réalisée. Ce résultat montre l'efficacité du catalyseur et son utilisation potentielle dans une large gamme de valeurs de pH.

III.5.1.2 Etude mécanistique

L'influence de l'oxygène dissous dans le système photocatalytique a été étudiée de la même manière que précédemment. On a purgé avec de l'azote gazeux pour éliminer l'oxygène dissous. Les résultats expérimentaux illustrés dans la **Figure III.74** montrent que la cinétique de la dégradation a une allure similaire à celle obtenue en milieu aéré avec une cadence plus lente. Ceci est due à l'absence d'espèces réactives de l'oxygène telles que les radicaux superoxydes O₂^{•-} et l'oxygène singulet ¹O₂. Malgré cela, il faut noter que le processus photocatalytique peut encore avoir lieu en l'absence d'oxygène. Notamment grâce à d'autres espèces telles que h⁺.

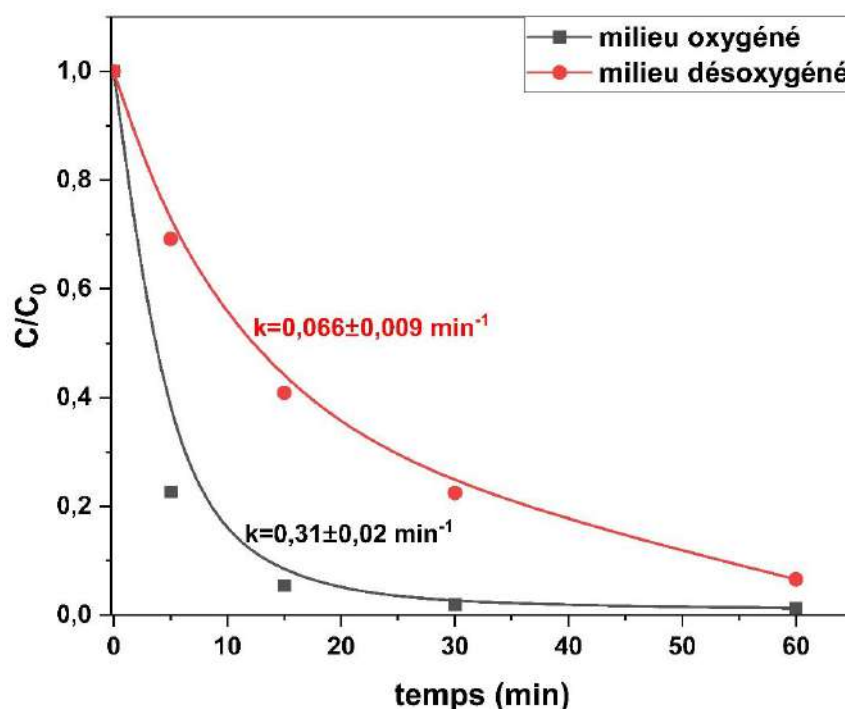


Figure III. 74 Disparition du NPX en présence de SCN ($10^{-5}M$; 0.1g/l) dans un milieu aéré/désoxygéné sous irradiation à 365 nm.

Mise en évidence des radicaux libres

Les espèces réactives impliquées dans la dégradation ont été déterminées de la même façon que BCN (**Figure III.75**). Il ressort que le processus de dégradation n'a pas été affecté par la présence de tert-butanol, ce qui suggère que les radicaux hydroxyles ($\cdot OH$) ne sont pas impliqués dans la réaction. En effet, le potentiel de la bande de valence du SCN (1,46 eV par rapport à la ENH) est moins positif que le potentiel nécessaire à la formation de radicaux hydroxyles à partir de $H_2O/\cdot OH$ (2,72 eV par rapport à la NHE) ainsi que de $\cdot OH/\cdot OH$ (+2,40 eV par rapport à la ENH) [71, 72]. En revanche, après l'ajout de TEA, de p-BQ et de NaN_3 , le taux de dégradation du NPX est passé de 98 % à 10 %, 66,4 % et 87,5 %, respectivement après 30 min. Ce qui montre que les trous h^+ photogénérés et les radicaux superoxydes $O_2^{\cdot -}$ sont les espèces réactives prédominantes. De même, on peut déduire que l'oxygène singulet 1O_2 a joué un rôle secondaire. Notons que l'oxygène singulet, qui représente l'état excité de l'oxygène triplet, peut être généré soit directement par transfert d'énergie [73], soit par l'oxydation de $O_2^{\cdot -}$ en 1O_2 [74].

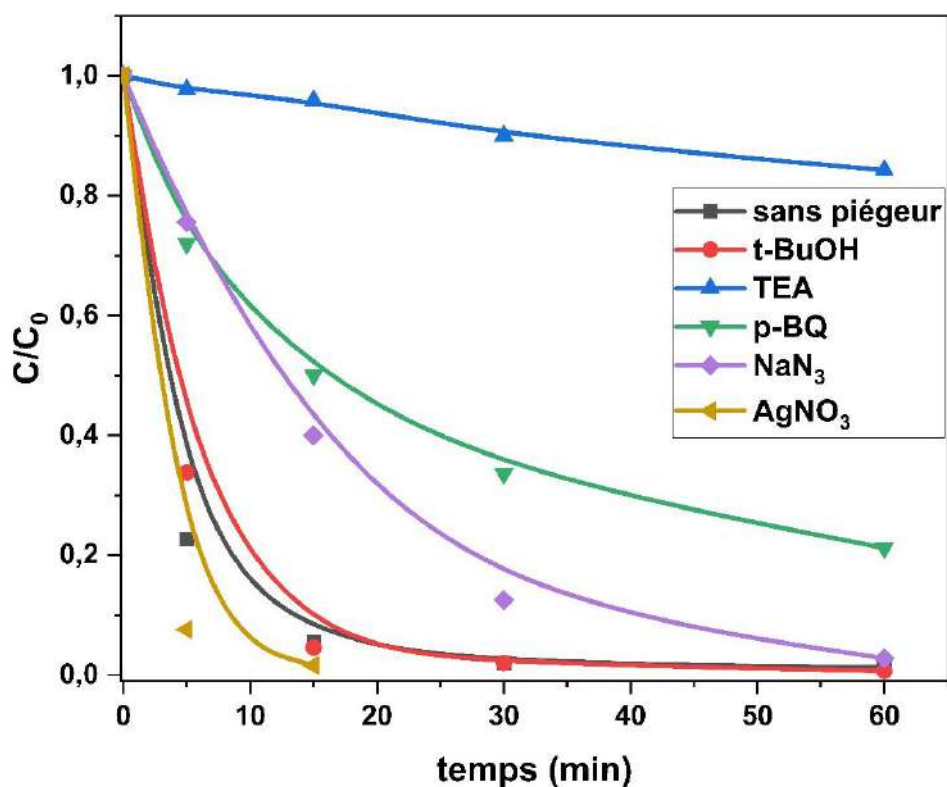


Figure III. 75 Disparition du NPX en présence de SCN ($10^{-5}M$; $0.1g/l$; $pH=5.7$) en présence de divers piègeurs sous irradiation à 365 nm.

L'ajout d' $AgNO_3$ a considérablement amélioré l'efficacité photocatalytique, le mélange est devenu gris rapidement, révélant la photoréduction d' Ag^+ (**Figure III.76**) [75]. La capture d'un électron par Ag^+ dans la bande de conduction empêche la recombinaison des paires électron-trou photogénérées, ce qui conduit à une amplification du nombre de trous dans la bande de valence, ce qui améliore l'efficacité photocatalytique. En outre, l'amélioration de la dégradation pourrait également être attribuée à l'effet de résonance plasmonique de surface résultant de la formation de NP d'Ag. Cet effet confère au matériau des propriétés exceptionnelles de diffusion et d'absorption de lumière [76, 77].

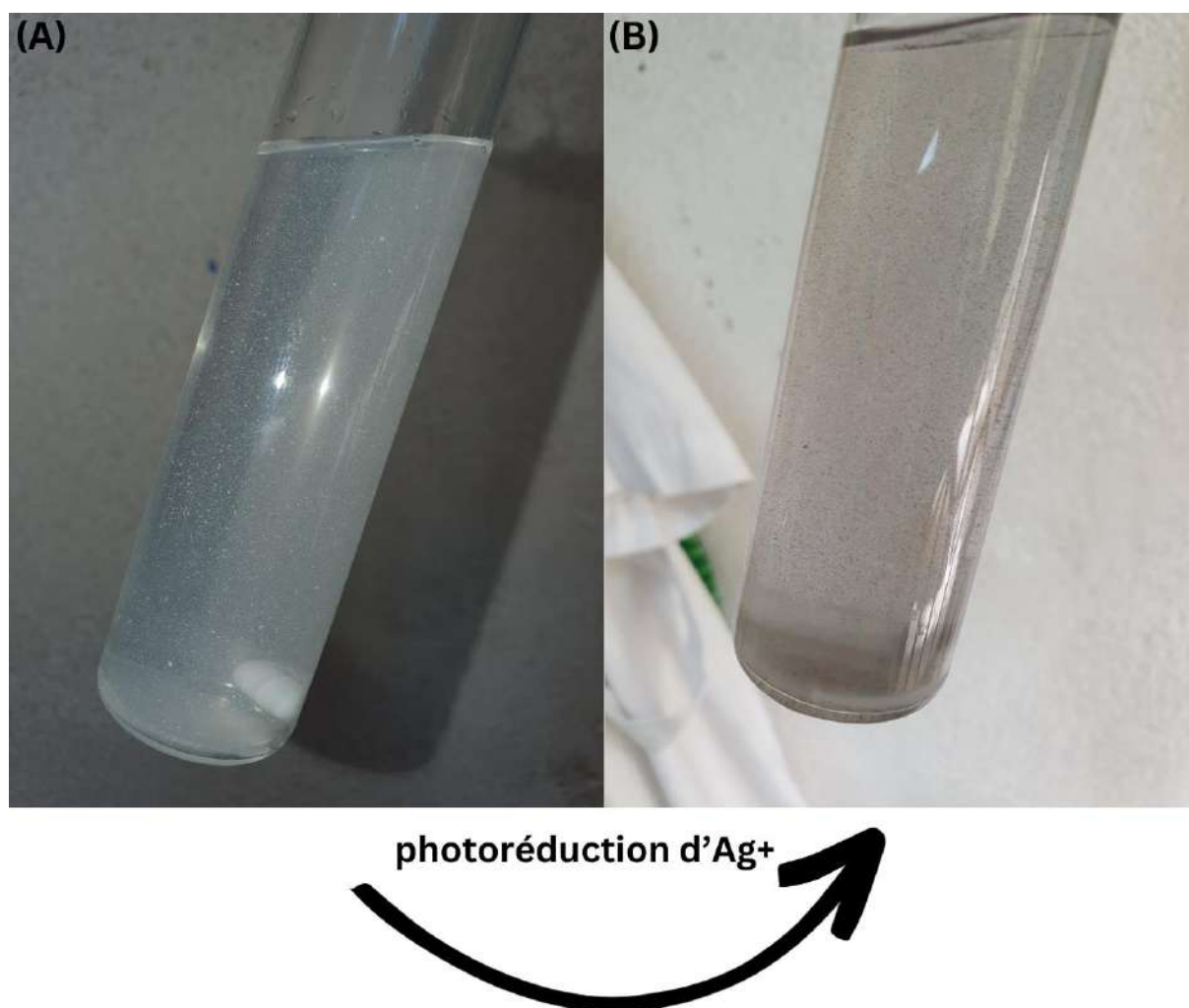


Figure III. 76 Altération de la couleur résultant de la photoréduction des cations d'argent durant le processus photocatalytique.

Effet de la source d'irradiation

L'évolution de la dégradation du NPX en présence de SCN dans différentes conditions d'irradiation a été étudiée (**Figure III.77**). Les résultats montrent que la lumière solaire simulée à λ (300-800 nm) n'a pas montré d'avantage en termes d'efficacité de dégradation par rapport à la lampe UV monochromatique de 365 nm, malgré le spectre d'émission plus large offert par le suntest. Contrairement au BCN qui s'est mieux activé sous la lumière solaire simulée (suntest) par rapport aux lampes UV. Cela peut être attribué au décalage vers le bleu observé dans le spectre d'absorption du SCN, offrant une plus grande absorption de la lumière à des courtes longueurs d'onde. Donc, toutes les sources mentionnées ci-dessus peuvent activer efficacement le catalyseur SCN, car le spectre d'absorption du catalyseur et les spectres d'émission des sources de rayonnement se chevauchent. Cependant, chacune de ces deux sources a présenté un

abattement significatif du NPX par rapport à la lampe polychromatique UV 365 nm. Cette cohérence s'aligne sur le flux de photons plus faible émis par cette dernière, car une intensité lumineuse plus élevée peut fournir plus de photons pour la réaction photocatalytique, ce qui entraîne une augmentation des taux de réaction [78]. Par conséquent, le flux de photons plus faible émis par la lampe polychromatique UV 365 nm se traduit par moins de photons disponibles pour le processus photocatalytique, ce qui conduit à une réaction plus lente par rapport aux autres sources d'irradiation.

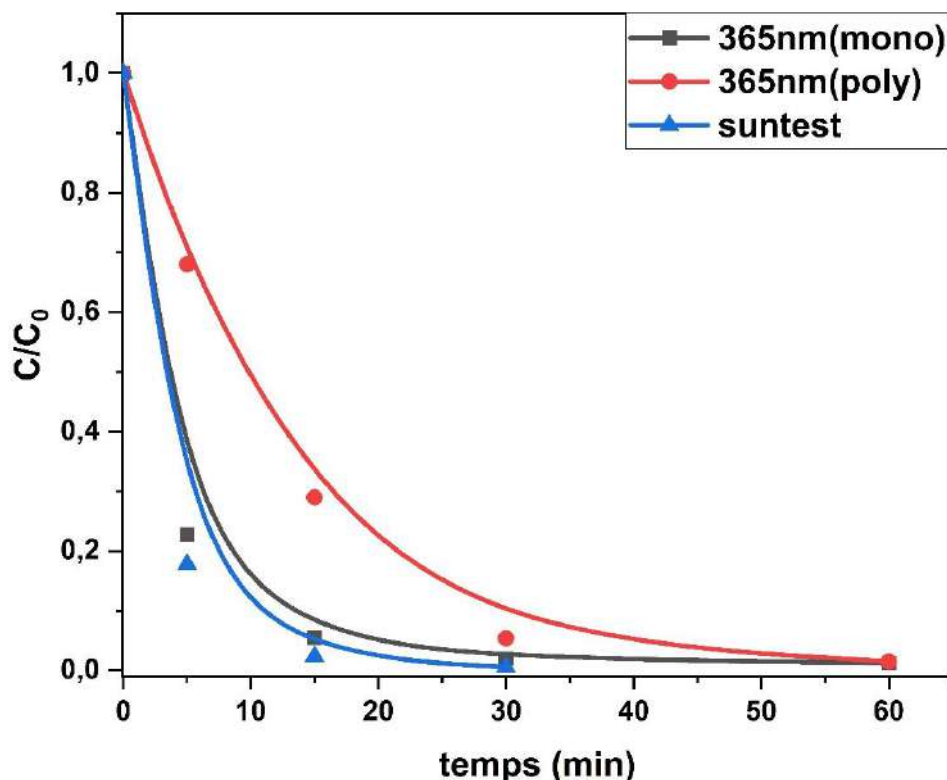


Figure III. 77 Disparition du NPX en présence de SCN ($10^{-5}M$; $0.1g/l$; $pH=5.7$) sous différents sources d'irradiation.

III.5.1.3 Minéralisation du NPX par g- C_3N_4 (SCN) sous irradiation 365nm

L'objectif principal de notre étude étant de réaliser une minéralisation totale du polluant. Ainsi, des mesures de DCO ont été également réalisées sur ces échantillons. La **Figure III.78** illustre l'évolution du taux de minéralisation du NPX dans le mélange NPX-SCN ($10^{-5}M$, $0.1g/l$) en fonction de la durée d'irradiation.

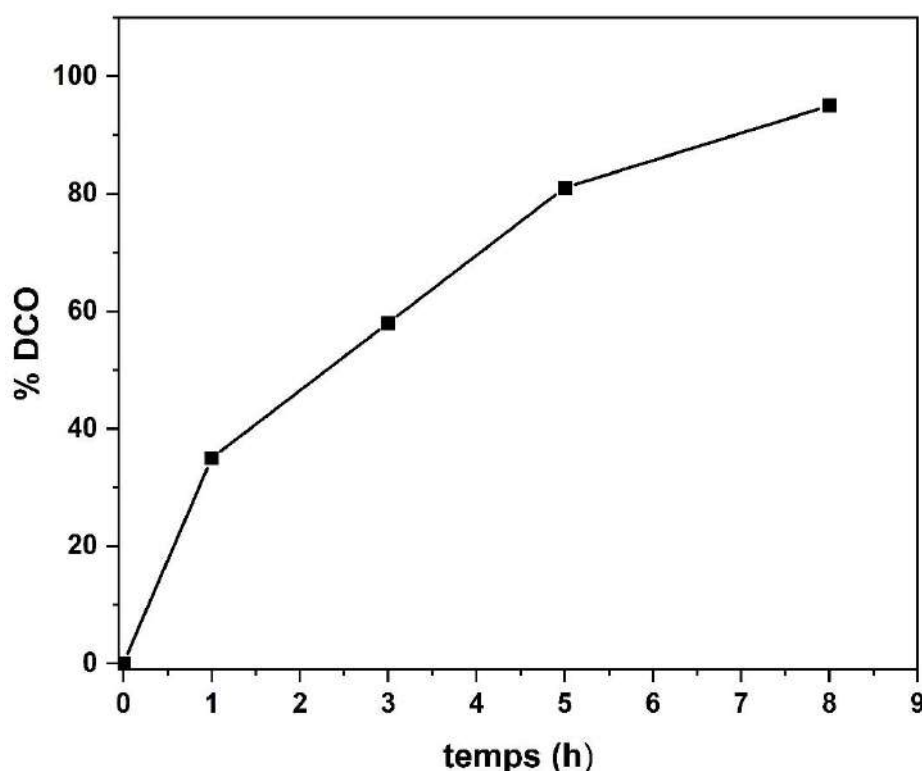


Figure III. 78 Pourcentage de minéralisation du NPX (10^{-5} M) en présence de SCN (0.1g/L) en fonction du temps d'irradiation 365nm.

SCN présente une dégradation plus efficace avec un taux de minéralisation impressionnant de 95% après 8h de temps de réaction. Cette efficacité améliorée peut être attribuée à la surface spécifique étendue et aux propriétés électroniques plus favorables du SCN, qui facilitent son interaction avec le NPX et ses sous-produits. Ces résultats soulignent l'importance de la morphologie du $g\text{-C}_3\text{N}_4$ dans l'optimisation de la dégradation photocatalytique des polluants persistants.

III.5.1.4 Stabilité du photocatalyseur

La stabilité du catalyseur a été étudiée de la même manière que le $g\text{-C}_3\text{N}_4$ particulaire, et les résultats sont présentés sur la **Figure III.79**. Après chaque essaie, le catalyseur a été récupéré, lavé, séché, et réutilisé. Après quatre cycles de réutilisation, le SCN présente toujours d'excellentes performances photocatalytiques. L'efficacité de la dégradation photocatalytique du NPX est restée supérieure à 99 % dans les 60 minutes pour la quatrième série d'essais.

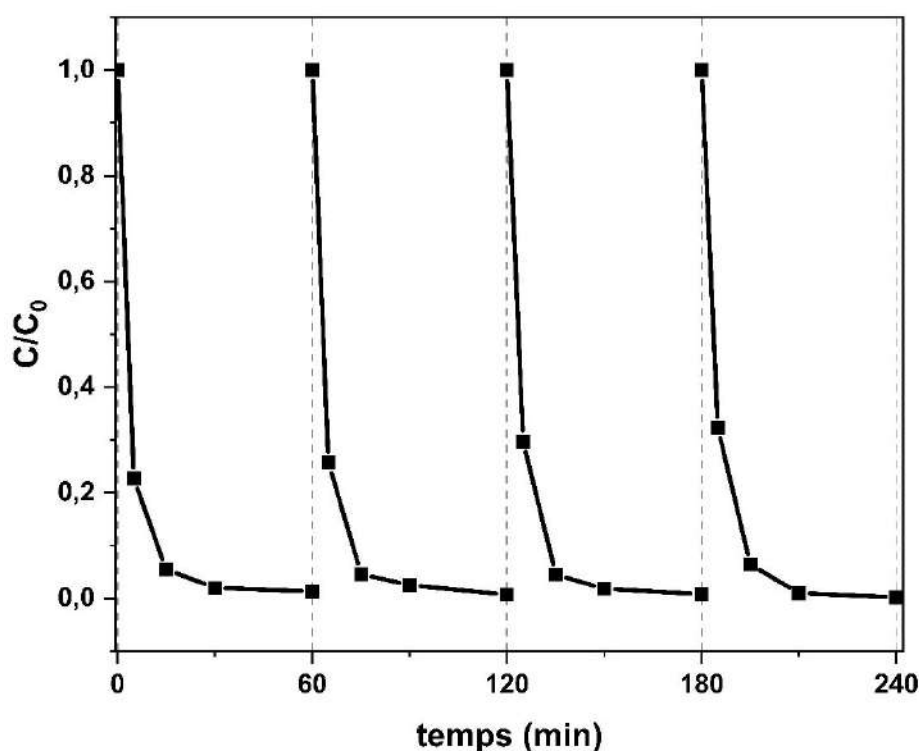


Figure III. 79 Test de réutilisation de SCN pour la dégradation du NPX sous irradiation à 365 nm.

En outre, il n'y a pas eu de changements notables dans le schéma XRD et l'analyse FTIR après l'expérience photocatalytique (**Figure III.80**). Ces résultats mettent en évidence la photostabilité et la résistance à la photocorrosion du SCN, soulignant ses performances considérables en tant que photocatalyseur.

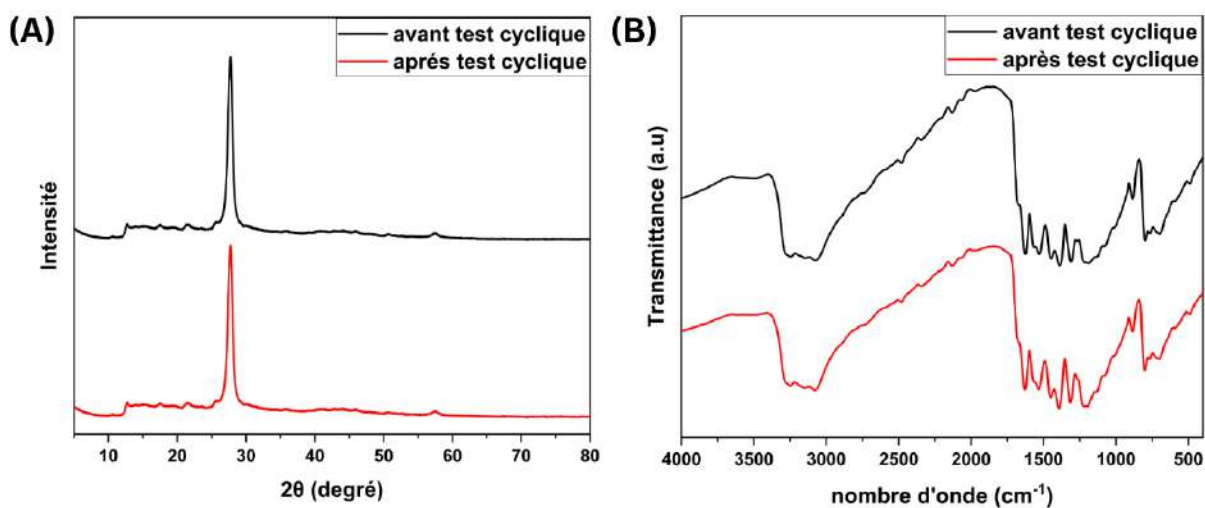


Figure III. 80 (A) Diagrammes DRX du SCN avant et après 4 cycles ; (B) spectres FTIR du SCN avant et après 4 cycles.

III.5.2 Dégradation photocatalytique du NPX par le système combiné PMS-g-C₃N₄

L'objectif de cette partie est d'étudier l'efficacité de la dégradation photocatalytique de g-C₃N₄ en tant que photocatalyseur et activateur de monopersulfate (PMS) pour la dégradation du NPX en milieu aqueux. L'étape préliminaire consiste à étudier les mélanges NPX-PMS-g-C₃N₄ en solution aqueuse dans l'obscurité et à température ambiante, afin de se rendre compte de la capacité du g-C₃N₄ à activer le PMS à l'obscurité. Sous irradiation UVA à 365nm, le système PMS-g-C₃N₄-UVA a été étudié et comparé par la suite au système simple g-C₃N₄-UVA et au système PMS-UVA. Lorsque le PMS et le g-C₃N₄ sont combinés, les limites de chacun peuvent être surmontées et un effet synergique peut se produire [79]. Grâce à sa bande de conduction hautement négative, qui confère aux électrons photogénérés une forte capacité de réduction, le g-C₃N₄ peut activer efficacement le PMS. D'autre part, le PMS peut servir de piègeur d'électrons dans la bande de conduction sur la surface du catalyseur, ce qui inhibe la recombinaison des porteurs de charge et améliore encore son activité photocatalytique [80].

Comme nous l'avons constaté dans nos expériences précédentes, le Peroxymonosulfate (PMS) présente une capacité d'auto-décomposition dans l'eau, produisant des radicaux sulfate et hydroxyle, même à l'obscurité et en l'absence d'un catalyseur. Bien que ce processus de décomposition se produise à une vitesse relativement lente, son impact reste perceptible sur la dégradation du NPX.

Lors de la mise en mélange des constituants, une réaction est alors observée en absence de lumière. En effet, la cinétique de disparition du NPX dans le mélange NPX-PMS-g-C₃N₄ (10⁻⁵M, 10⁻⁴M, 1g/l) est plus faible que celle observée pour le PMS seul (**Figure III.81**). Cette observation implique que l'auto-décomposition du PMS est intrinsèquement plus efficace que l'activité catalytique non photoinduite du g-C₃N₄. L'efficacité limitée du g-C₃N₄ dans l'activation du PMS à l'obscurité a été rapportée par **Ming et al (2022)**. Ils ont constaté que l'ajout d'un groupe énonol au g-C₃N₄ augmentait de manière significative l'élimination du bisphénol A de 7 % à 34 % par le système PMS/g-C₃N₃ à l'obscurité, ce qui indique le rôle de l'énonol dans l'amélioration de l'activation du PMS pour l'élimination de la pollution. Ils ont montré que cette modification améliore l'absorption du PMS en altérant la structure et la charge du catalyseur [81].

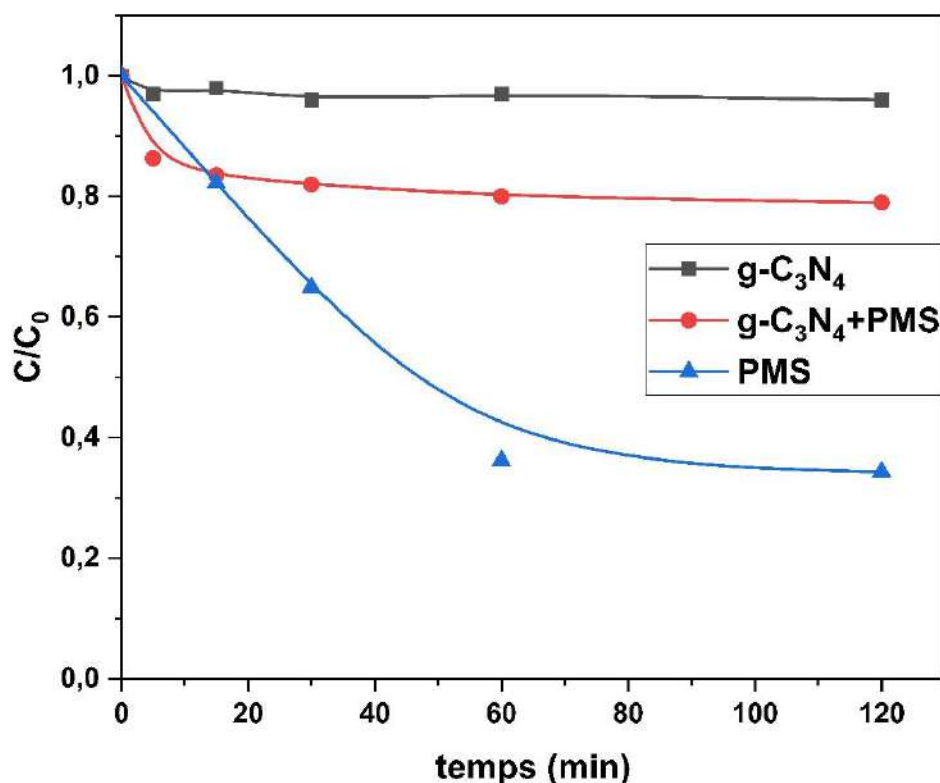
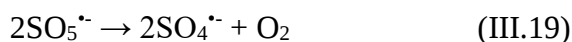
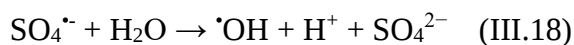
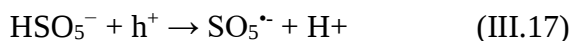
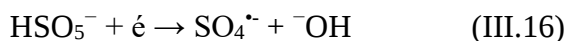
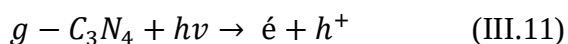


Figure III. 81 Disparition du NPX dans les systèmes : PMS, g-C₃N₄, PMS-g-C₃N₄ (10⁻⁴M ; 0.1g/l ; pH : 4.1 ; 5.2 ; 4.9) à l'abri de la lumière.

III.5.2.1 Système PMS/g-C₃N₄ sous irradiation 365 nm

Le mécanisme d'activation du PMS par le g-C₃N₄ a été proposé par *Guan et al (2020)* comme suit :

Après l'activation du catalyseur par absorption de la lumière, le PMS est décomposé par les sites actifs à la surface du g-C₃N₄ via une voie de transfert d'électrons, formant du SO₄^{•-} (Eq.III.16) et du SO₅^{•-} (Eq.III.17). Ensuite, le SO₄^{•-} peut réagir avec H₂O pour générer [•]OH (Eq.III.18), tandis que SO₅^{•-} peut s'auto-réagir pour générer SO₄^{•-} (Eq.III.19), ce qui entraîne la dégradation du polluant [82].



Dans notre cas, le système PMS/g-C₃N₄ a été étudié sous irradiation UV à 365 nm pour un mélange NPX-PMS-g-C₃N₄ (10⁻⁵ M, 2.10⁻⁵M, 0.1g/l). Les résultats reportés sur la **Figure III.82** montrent une meilleure activité photocatalytique pour la dégradation du NPX. En effet, un taux d'élimination obtenu dans ce cas de l'ordre de 99.6%, comparé à celui obtenu avec g-C₃N₄ seul (80.5%). Notons que le PMS seul a contribué au processus avec un taux de 29.5% et ce après 15 min d'irradiation.

Cet effet est attribué à la génération accrue des paires électron-trou par le g-C₃N₄, ce qui entraîne des réactions d'oxydoréduction à sa surface [83]. En présence de PMS, ces électrons photoexcités peuvent réduire le PMS pour produire des radicaux sulfates (SO₄^{•-}) et des radicaux hydroxyles ([•]OH). Il est intéressant de noter que la disparition complète du NPX a été réalisée en 20 minutes dans le processus UVA-PMS-g-C₃N₄ en utilisant une concentration de 2.10⁻⁵M en PMS.

Pour évaluer l'effet synergique entre le PMS et le g-C₃N₄ dans le système combiné, la constante de vitesse pour chaque système a été calculée à partir de la cinétique du premier ordre. La constante du processus UVA-PMS/g-C₃N₄ était de 0.49±0.01 min⁻¹, soit 3,7 fois plus élevée que la somme des valeurs des processus UVA/g-C₃N₄ (0.116±0.003 min⁻¹) et PMS/g-C₃N₄ (0.015±0.002 min⁻¹). Ces résultats ont confirmé que g-C₃N₄ présentait une synergie significative pour la dégradation du NPX en présence de PMS et sous irradiation à 365nm.

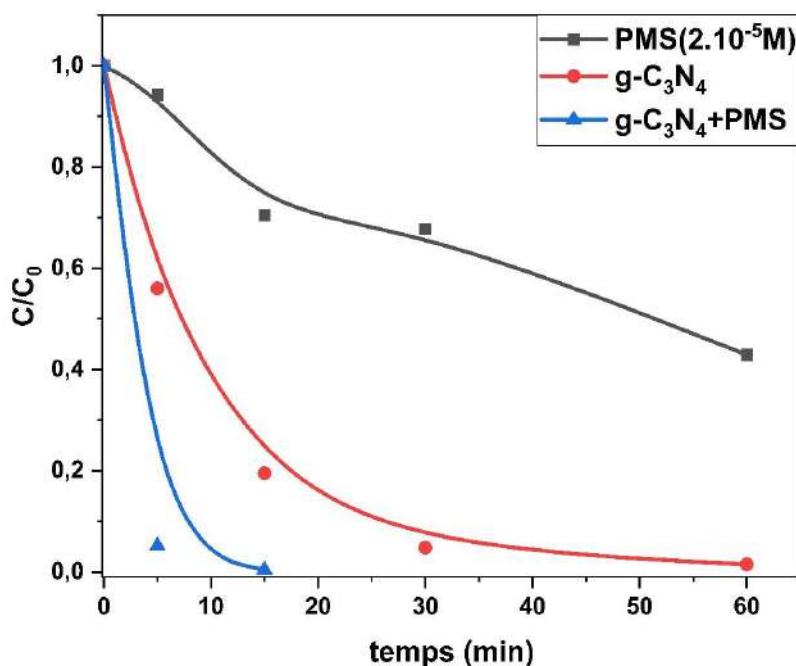


Figure III. 82 Disparition du NPX dans les systèmes : PMS, g-C₃N₄, PMS-g-C₃N₄ (10⁻⁴M ; 0.1g/l ; pH : 4.6—5.2) sous irradiation 365nm.

Etude analytique par HPLC

La **Figure III.83**, montre une diminution de l'intensité du pic de NPX, accompagnée par l'apparition de trois pics correspondant à trois sous-produits de NPX, dont l'intensité diminue également au fur et à mesure de l'expérience, conduisant à une minéralisation du carbone organique. Notons que les pics observés ici sont les mêmes que ceux observés en utilisant le g-C₃N₄ seul.

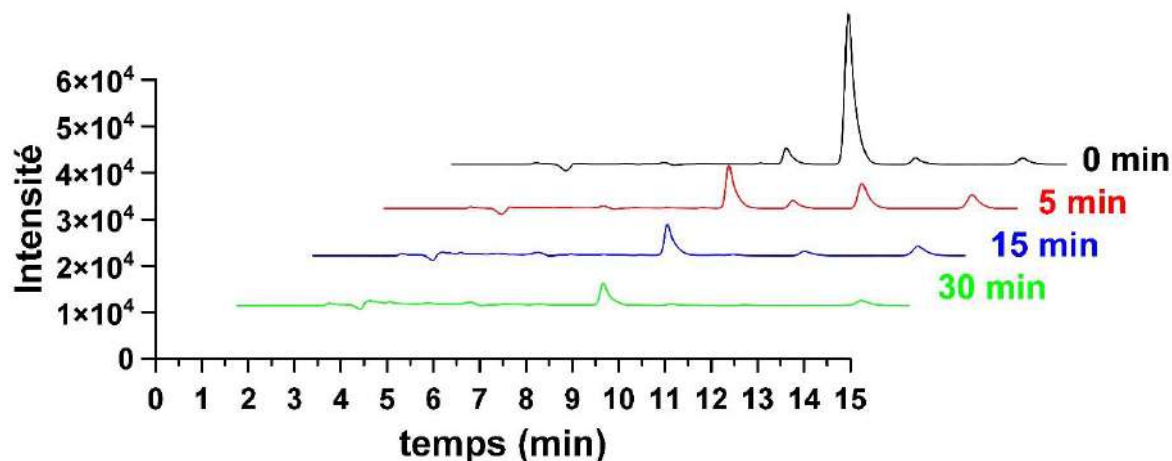


Figure III. 83 Chromatogrammes enregistrés lors de la dégradation photocatalytique du NPX dans le système PMS-g-C₃N₄ ($2.10^{-5}M$; $1g/L$ à $pH = 4$; $\lambda = 230 nm$; ACN/H₂O 50/50 + 0,01% acide acétique) sous irradiation 365 nm.

Etude paramétrique

Pour optimiser les conditions expérimentales du processus, les facteurs ayant un impact sur la dégradation du NPX par le système PMS/g-C₃N₄ sous irradiation UVA 365nm tels que la concentration initiale du PMS et le pH du milieu réactionnelle, ont été examinés.

Effet de la concentration du PMS

L'élimination du NPX par le processus (PMS/g-C₃N₄) en fonction de différentes concentrations de PMS ($10^{-5}M$; $2.10^{-5}M$) montre que la dégradation du NPX s'est accélérée lorsque la concentration de PMS est passée de 0 à $2.10^{-5}M$. Les constantes de vitesse sont présentées sur le

Tableau III.8

Tableau III.8 Disparition du NPX en présence de PMS/g-C₃N₄ (0-2.10⁻⁵M ; 0.1g/l)

PMS (M)	0	10 ⁻⁵	2.10 ⁻⁵
K (min ⁻¹)	0.116	0.272	0.491
R ²	0.999	0.999	0.997

Le suivi de la concentration de NPX a révélé un taux d'élimination de 99.6 % après 15 minutes pour une concentration de PMS de 2.10⁻⁵ M.

Effet de pH

L'effet du pH sur la disparition du NPX est illustré dans le **Tableau III.9**. Les solutions dont les pH initiaux (pH=3,2 et 4) présentaient des performances optimales pour la dégradation du NPX, tandis que les conditions neutres étaient défavorables à la réaction.

Lorsque le pH initial de la solution est dépassé 4, l'efficacité de la dégradation a continuellement diminué, ce qui indique que les milieux acides favorisent davantage l'activation du PMS. Bien que la spéciation du PMS reste la même dans toute la gamme de pH étudiée, les milieux acides favorisent la formation d'une forte liaison Hydrogène entre H⁺ et la liaison O-O du PMS, tandis que les conditions fortement alcalines entraînent la formation de l'oxydant SO₅⁻² par déprotonation du PMS (le pKa de HSO₅⁻ est de 9,4).

En outre, le point de charge zéro (PZC) pour g-C₃N₄ était de 4,6, indiquant une surface de g-C₃N₄ chargée négativement lorsque le pH de la solution est supérieur à 4,6. Dans ce cas, la surface de g-C₃N₄ chargée négativement bloque l'adsorption de HSO₅⁻ en raison de la répulsion électrostatique, ce qui affecte l'activation de HSO₅⁻ et la production d'espèces réactives de l'oxygène (ERO) [84], entraînant une efficacité de dégradation moindre.

Tableau III.9 Paramètres cinétiques de disparition du NPX en présence de PMS/g-C₃N₄ (10⁻⁵M ; 0.1g/l) à différentes valeurs de pH (3,2-7).

pH	3.2	4	5	7
K (min ⁻¹)	0,605	0,663	0,272	0,126
R ²	0.999	0.999	0.999	0.998
T _{1/2}	1,65	1,51	3,67	7.96

Mise en évidence des radicaux libres

Pour déterminer la source des espèces réactives contribuant à la dégradation du NPX, deux expériences distinctes ont été menées en utilisant différentes concentrations de PMS, tout en introduisant les mêmes piègeurs des radicaux dans chaque cas (**Figure III.84**).

Dans le cadre du système (A) UVA/PMS/g-C₃N₄, avec une concentration de PMS de (10^{-5} M), La présence de tert-butanol ainsi que du méthanol ont eu un impact quasi nul sur le processus de dégradation, suggérant ainsi que les radicaux hydroxyles et les radicaux sulfates ne participent pas à la réaction.

En revanche, l'introduction de TEA, utilisé comme piègeur des trous (h^+), a diminué le taux de la réaction de 98.5 à 20.7 %, ce qui montre leur contribution prédominante aux processus photocatalytiques.

L'oxygène par ses espèces oxydantes ($O_2^{\cdot-}$ et 1O_2) a été également étudié par l'introduction de du p-BQ et de NaN₃, ce qui a entraîné une baisse de l'efficacité de dégradation à 59,4 % et 89,6 %, respectivement, par rapport à la valeur initiale de 98,5 %. Ainsi la contribution de l'anion radical superoxyde est plus importante que l'oxygène singulet.

Il convient de noter que cette tendance est identique à celle observée pour le g-C₃N₄ seul, ce qui indique que les espèces réactives (ROS) résultent principalement de l'activation du g-C₃N₄ par la lumière UVA. Dans ce cas, l'amélioration du processus peut être attribuée principalement à la capacité du monopersulfate (PMS) à capter les électrons de la bande de conduction de g-C₃N₄, empêchant ainsi la recombinaison et permettant à plus d'électrons d'être disponibles dans la bande de valence.

Dans le cadre du système (B) UVA/PMS/g-C₃N₄, avec une concentration de PMS plus élevée (2.10^{-5} M), l'introduction du méthanol entravait le processus de dégradation, indiquant ainsi un rôle accru des radicaux sulfates dans ce cas. Les radicaux $SO_4^{\cdot-}$ provenaient de l'activation du PMS à la surface du catalyseur [81]. Avec l'augmentation de la concentration de PMS la trajectoire de dégradation a commencé à s'orienter davantage vers celle induite par le monopersulfate. Malgré la contribution plus prononcée de ces espèces suite à l'augmentation de la concentration de PMS, l'espèce h^+ suivie par les $O_2^{\cdot-}$, restent les principaux contributeurs à la dégradation du NPX.

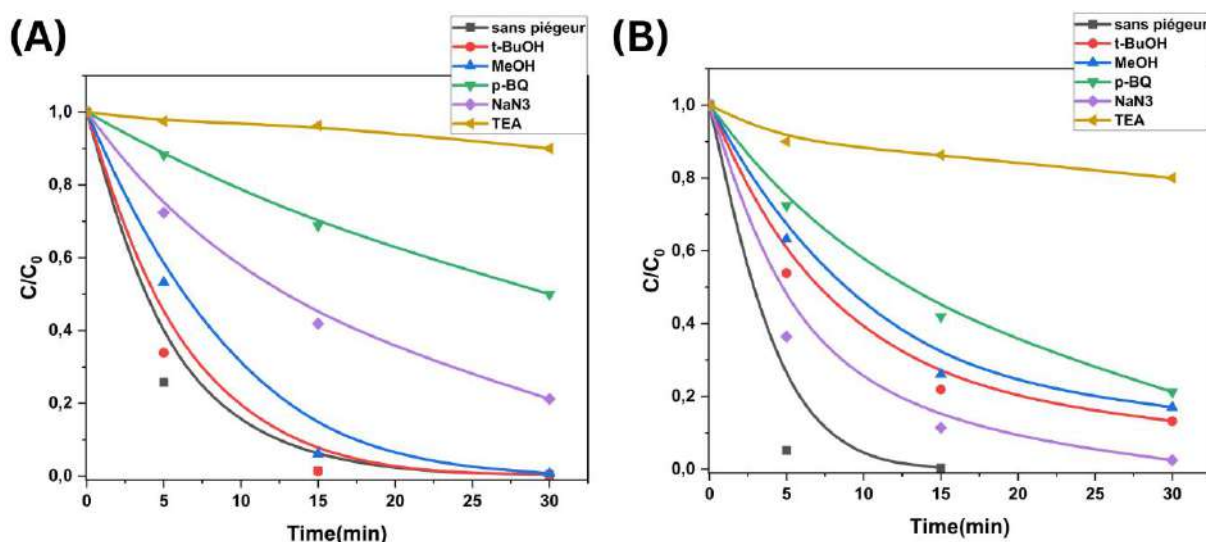


Figure III. 84 Disparition du NPX dans le milieu PMS/g- C_3N_4 , A : ($10^{-5}M$; $0.1g/l$) ; B : ($2.10^{-5}M$; $0.1g/l$) en présence de divers piègeurs sous irradiation à 365 nm.

Minéralisation du NPX par le système (g- C_3N_4 -PMS) sous irradiation 365nm

Des mesures de DCO ont été réalisées sur les échantillons prélevés pendant la photodégradation d'une solution de NPX ($10^{-5}M$) en présence du PMS ($2.10^{-5}M$) et d'une suspension de g- C_3N_4 particulaire (BCN) à une concentration de $0.1g/L$. D'après la **Figure III.85** il ressort que :

Le système combiné g- C_3N_4 -PMS présente une dégradation efficace avec un taux de minéralisation élevé de 91% après 8h de temps de réaction. Cette efficacité optimisée est due à l'effet synergique entre le g- C_3N_4 et le PMS, qui stimule la génération des espèces réactives d'oxygène tels que les $SO_4^{\cdot-}$ et $O_2^{\cdot-}$, accélérant ainsi la minéralisation du NPX. Ces résultats démontrent l'efficacité du g- C_3N_4 en tant que catalyseur et activateur du PMS.

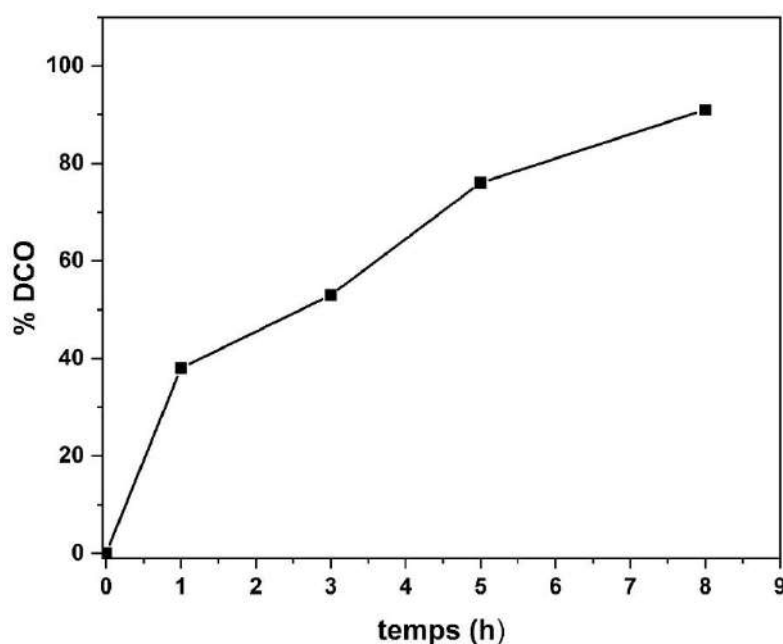


Figure III. 85 Variation du pourcentage de minéralisation du NPX (10^{-5} M) en présence de BCN-PMS (0.1g/L ; 2.10^{-5} M) en fonction du temps d'irradiation 365nm.

III.5.2.2 Comparaison de l'effet synergique des deux morphologies de g-C₃N₄ vis-à-vis du PMS

L'étude cherche à dévoiler les interactions qui améliorent les performances photocatalytiques, offrant ainsi un aperçu de la conception de systèmes photocatalytiques combinés plus efficaces.

Pour cela nous nous proposons d'analyser le comportement ayant lieu entre le PMS et chacune des deux morphologies de g-C₃N₄ (BCN et SCN), lorsqu'ils sont exposés à une irradiation UV de 365 nm.

Sous une irradiation UVA de 365 nm, les systèmes combinés PMS/g-C₃N₄ à différentes morphologies ont été comparés en termes cinétique pour les mêmes mélanges et mêmes conditions opératoires. Il ressort à travers la **Figure III.86** que les deux morphologies ont montré un effet synergique positif. En effet, une activité photocatalytique accrue pour la dégradation du NPX est observée.

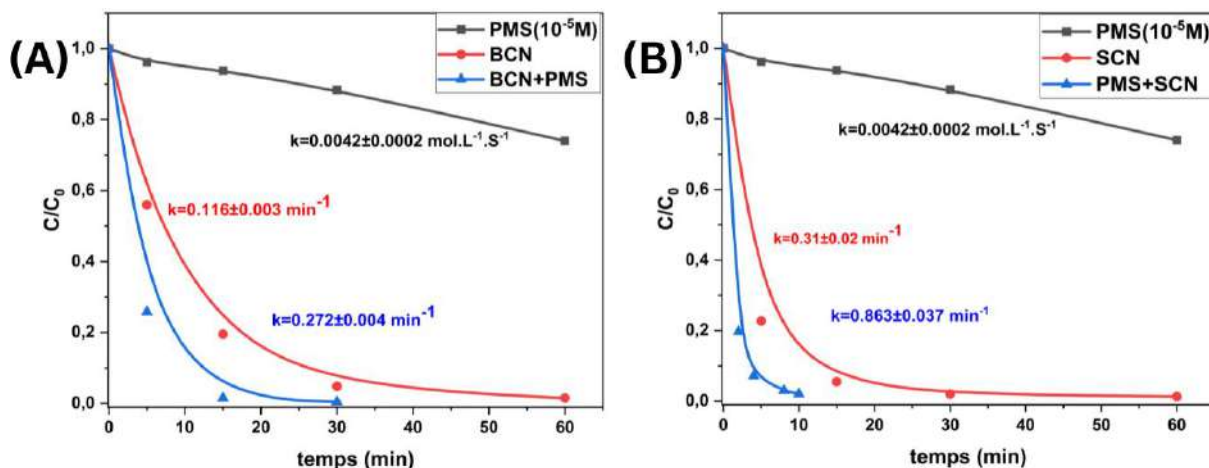


Figure III. 86 Disparition du NPX par le système (A) : BCN-PMS ; (B) : SCN-PMS (0.1g/l ; $10^{-5}M$) sous irradiation 365nm.

Une évaluation des effets synergiques lors de la combinaison de différentes morphologies de g-C₃N₄ et du PMS est effectuée en utilisant les constantes de vitesse pour calculer un facteur synergique (Eq.III.20) [85].

$$S_{\text{PMS-Catalyseur-UV}} = \frac{K_{\text{PMS-catalyseur-UV}}}{K_{\text{PMS-UV}} + K_{\text{catalyseur-UV}}} \quad (\text{III.20})$$

S : facteur de synergie

$K_{\text{PMS-catalyseur-UV}}$: constante de vitesse du système combine.

$K_{\text{catalyseur-UV}}$: constante de vitesse du système catalyseur-UV.

$K_{\text{PMS-UV}}$: constante de vitesse du système PMS-UV.

Les facteurs de synergie, qui quantifient les effets complémentaires entre le PMS et les différentes morphologies de g-C₃N₄, ont été déterminés comme étant respectivement de 2,26 pour BCN (g-C₃N₄ particulaire) et de 2,75 pour SCN (g-C₃N₄ en forme de feuille). Cette différence suggère une synergie plus importante entre le PMS et le SCN. La synergie supérieure observée avec le SCN peut être attribuée à son potentiel de bande de conduction plus négatif (-1.18 eV) par rapport à celui du BCN (-0.89 eV). Cela favorise thermodynamiquement les processus de transfert d'électrons [81]. Cette caractéristique de la structure électronique du SCN en fait un meilleur activateur pour le PMS dans les réactions photocatalytiques, améliorant ainsi l'efficacité globale du système.

III.5.3 Construction d'hétérojonctions à base de g-C₃N₄

Dans une tentative d'améliorer les capacités photocatalytiques des matériaux étudiés dans ce travail, nous avons pensé à construire des hétérojonctions à base de ces matériaux.

Nous avons commencé par étudier le Co₃O₄/g-C₃N₄. Malgré le potentiel considérable de l'oxyde de cobalt (Co₃O₄) en tant que co-catalyseur aux propriétés électroniques intéressantes [86], l'effet synergique avec le g-C₃N₄ n'a malheureusement pas donné les résultats attendus. Ce résultat a donné lieu à un examen des facteurs contribuant à l'efficacité photocatalytique limitée observée dans le système Co₃O₄/g-C₃N₄.

Les connaissances acquises grâce à l'étude de Co₃O₄/g-C₃N₄ soulignent la complexité de la conception de photocatalyseurs composites efficaces, ainsi que les limites de cet oxyde en termes d'activité photocatalytique dans nos conditions expérimentales. Cette expérience a contribué à la compréhension de la faisabilité des hétérojonctions et nous a permis de prédire la réalisabilité éventuelle de deux catalyseurs avant d'envisager une nouvelle association pour une nouvelle hétérojonction. Le changement d'orientation vers le phosphate d'argent (Ag₃PO₄) pour former un composite a été motivé par sa structure de bande favorable, son excellente activité photocatalytique et sa synergie potentielle avec le g-C₃N₄.

Cette partie fournit une étude complète de la performance photocatalytique du composite Ag₃PO₄/g-C₃N₄. Les paramètres influençant le processus ont été également examinés.

III.5.4 Etude du composite Co₃O₄/g-C₃N₄

L'exploration du matériau composite Co₃O₄/g-C₃N₄ est le résultat d'un examen préliminaire approfondi de chaque composant individuel. Bien que l'efficacité photocatalytique du Co₃O₄ soit faible, il a été utilisé comme co-catalyseur pour construire des hétérojonctions dans plusieurs travaux de recherche et a montré un fort potentiel dans la dégradation photocatalytique des polluants organiques [87-89].

Après avoir étudié les propriétés de Co₃O₄ et de g-C₃N₄ individuellement, l'initiative d'étudier les effets synergiques qui pourraient résulter de leur présence combinée. La décision de synthétiser et de tester le matériau composite a été motivée par la perspective de découvrir les interactions entre ces deux matériaux et les fonctionnalités améliorées qui pourraient résulter de leur association.

La dégradation photocatalytique du NPX en solution aqueuse sous irradiation 365 nm a été étudiée afin d'évaluer la performance de la dégradation photocatalytique des catalyseurs

synthétisé, en variant dans chaque cas la teneur d'oxyde de cobalt dans le composite (1%-10%). Dans ce cas également nous avons considéré les mêmes conditions. La **Figure III.87** Révèle qu'aucun des composites n'a atteint une efficacité de dégradation du NPX supérieure à celle du g-C₃N₄ seul, et qu'en fait l'ajout de Co₃O₄ inhibe légèrement le processus de dégradation.

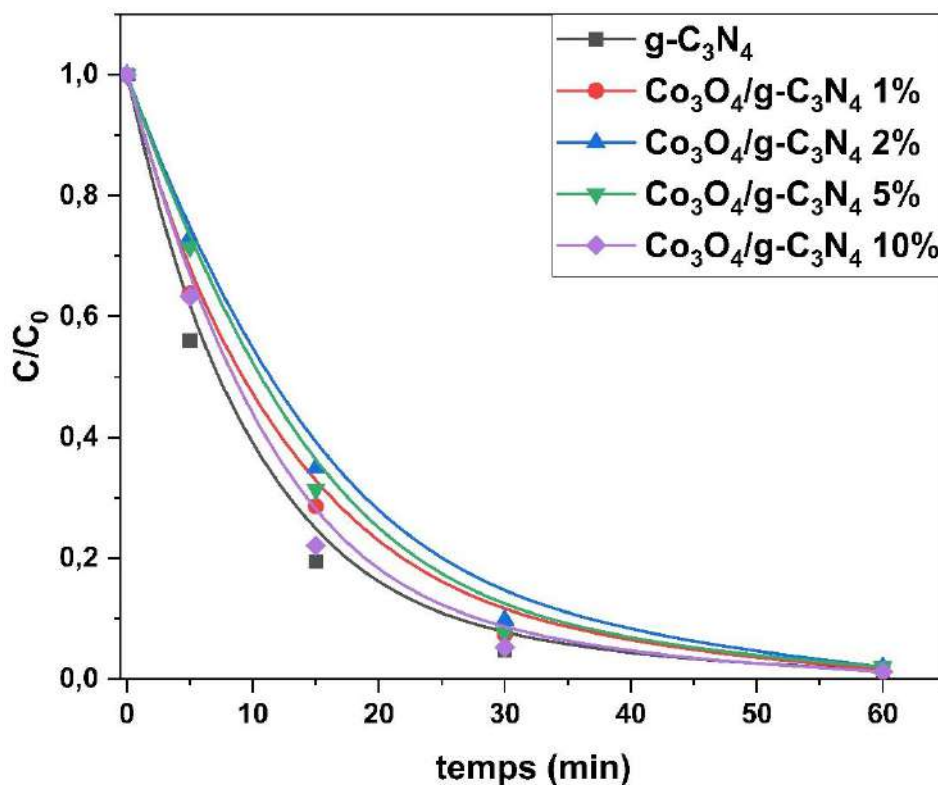


Figure III. 87 Disparition du NPX en présence de Co/CN ($10^{-5}M$; $0.1g/l$; $pH=5.3$) à différent quantité de Co₃O₄.

Plusieurs facteurs ont été identifiés comme contribuant potentiellement à la performance sous-optimale de Co₃O₄/g-C₃N₄.

Tout d'abord, le mauvais alignement des niveaux d'énergie et des niveaux de fermi entre Co₃O₄ et g-C₃N₄ a entravé l'efficacité du transfert et de la séparation des charges, diminuant ainsi l'activité photocatalytique globale.

En outre, il peut être très difficile pour les électrons dans le Co₃O₄ d'être transférés vers le CB du g-C₃N₄, et pour les trous positifs dans le g-C₃N₄ d'être transférés continuellement vers VB de Co₃O₄ en raison de la forte répulsion électrostatique entre e^-e^- ou h^+h^+ [90].

Lors du contact entre des semi-conducteurs de type p (Co₃O₄) et de type n (g-C₃N₄), la formation d'une hétérojonction p-n, entraînée par les différences de niveaux de Fermi, déclenche la création d'un champ électrique interne. Ce champ sert de force électrostatique

régulant le transfert de charge. Lorsque les électrons du semi-conducteur de type n migrent vers le semi-conducteur de type p, une région de déplétion se forme près de la jonction. Simultanément, la migration des électrons tend à aligner les niveaux de Fermi des deux semi-conducteurs, assurant ainsi l'équilibre (**Figure III.88**) [91].

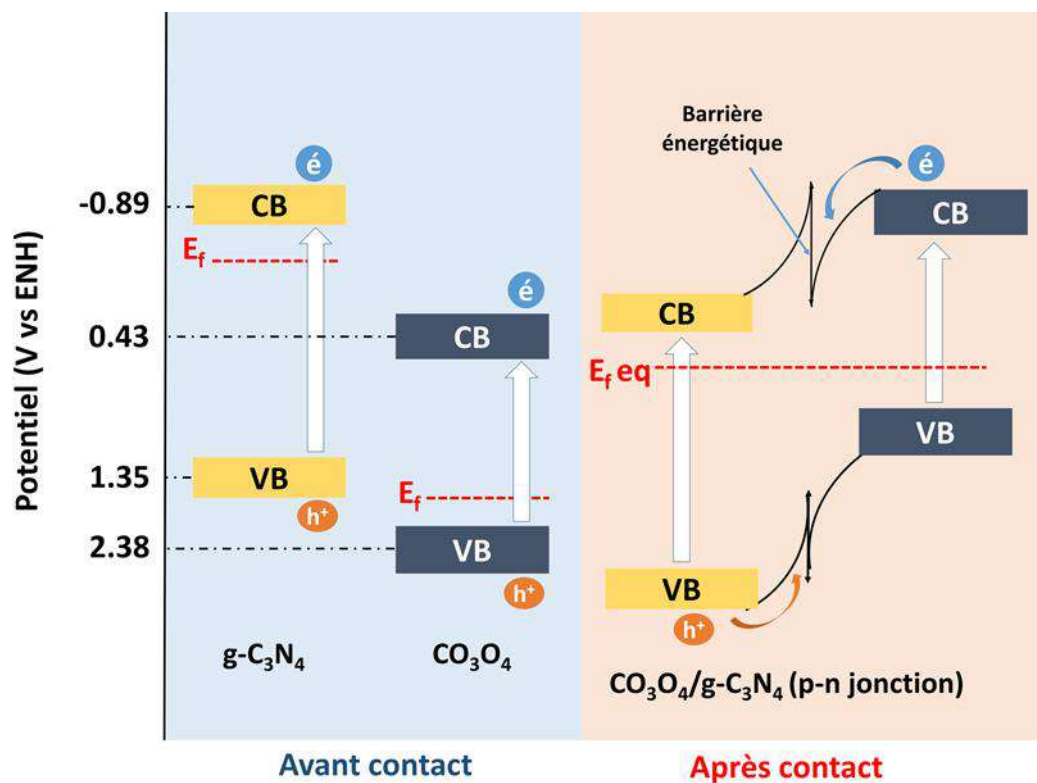


Figure III. 88 Mécanisme de transfert de charges à l'interface.

À la suite de leur contact et à l'alignement des niveaux de Fermi, les bandes des deux semi-conducteurs courbent, à cause de la différence importante entre ces derniers la courbure des bandes est trop prononcée, elle peut créer une barrière énergétique à l'interface des deux semi-conducteurs. Cette barrière peut effectivement empêcher les porteurs de charge (électrons ou trous) de traverser l'interface [92]. Par conséquent, il est hautement souhaitable de construire un nouveau système photocatalytique avec un meilleur alignement des bandes pour résoudre ces problèmes.

III.5.5 Etude du composite $Ag_3PO_4/g-C_3N_4$

Les composites $Ag_3PO_4/g-C_3N_4$ ont été synthétisés par assemblage électrostatique et précipitation en solution selon une procédure en deux étapes. Le composite $g-C_3N_4/Ag_3PO_4$ présente une activité élevée pour la dégradation photocatalytique du NPX. Des preuves expérimentales indiquent une amélioration impressionnante de l'activité photocatalytique,

grâce à la séparation des charges au sein du composite. Nous visons ici à étudier l'influence de la variation de la quantité d'Ag₃PO₄ dans le matériau composite, ainsi que la photostabilité de ce composite.

Après la préparation du mélange NPX-catalyseur (10⁻⁵ M, 0.1g/L, pH = 5.4), il a été exposé à une irradiation directe à 365 nm, la concentration de NPX étant surveillée à différents intervalles de temps. L'abattement du NPX en fonction du temps d'irradiation en présence de différents photocatalyseurs est présenté sur la **Figure III.89**

Les performances photocatalytiques des photocatalyseurs uniques Ag₃PO₄ et g-C₃N₄ ont été mesurées dans les mêmes conditions et ont montré des efficacités de photodégradation de 88 % et 98,5 %, respectivement, après 60 min de temps de réaction. Cependant, les composites Ag₃PO₄/g-C₃N₄, ont montré une dégradation photocatalytique plus efficace que l'Ag₃PO₄ seul ou le g-C₃N₄ seul. Avec l'augmentation de la teneur en Ag₃PO₄ dans le composite de 10% à 20%, l'activité photocatalytique du composite diminue. En particulier, le composite à 10% d'Ag₃PO₄ présente la meilleure efficacité de photodégradation du NPX, soit 98,6 % en 6 minutes seulement. Les constantes de vitesse apparentes étaient de 0.116±0.002 ; 0.021±0.002 ; 0.21±0.03 ; et 0.761±0.011 min⁻¹, pour g-C₃N₄, Ag₃PO₄, AgP/CN 20% et 10%, respectivement. La quantité appropriée d'Ag₃PO₄ ancrés à la surface de g-C₃N₄ pourrait améliorer le transfert des charges photoinduites et limiter la recombinaison des paires électron-trou photogénérées [93]. Cependant, une quantité excessive d'Ag₃PO₄ déposée sur le g-C₃N₄ pourrait réduire le nombre de sites actifs exposés et inhiber le transfert des porteurs de charge photogénérés [94], diminuant ainsi l'efficacité de la photodégradation du NPX. En outre, la conductivité relativement élevée et la capacité de rétention d'électrons de l'Ag facilitent le transfert de charges provenant des deux matériaux [95].

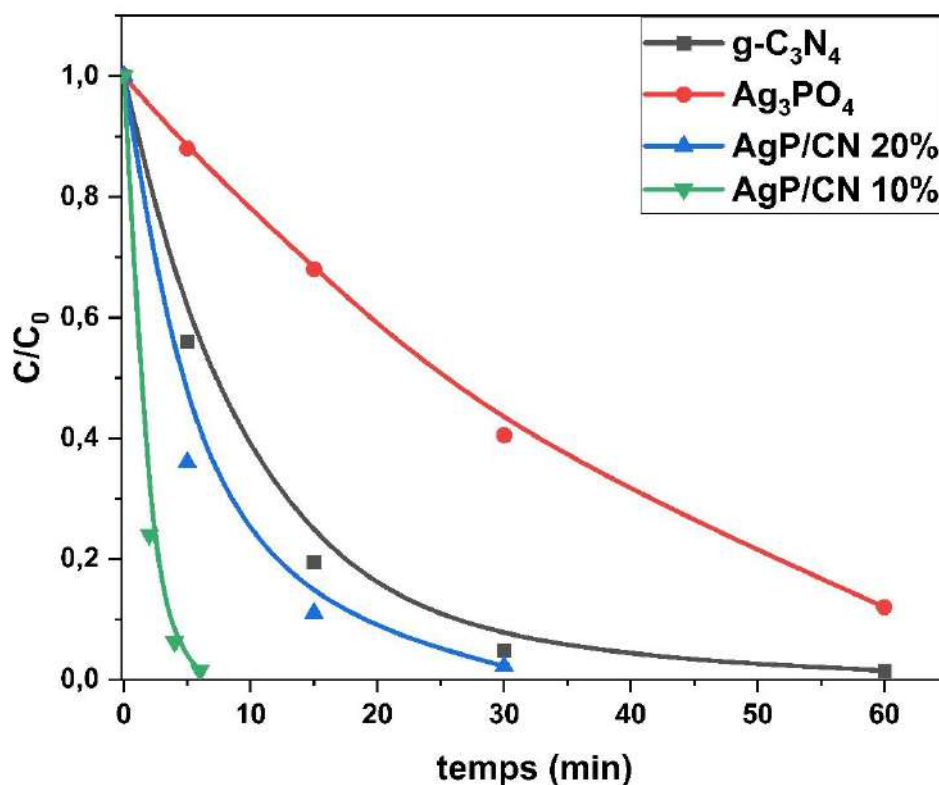


Figure III. 89 Disparition du NPX en présence de divers catalyseurs (10^{-5}M ; 0.1g/l ; $\text{pH}=5.4$) sous irradiation à 365 nm .

III.5.5.1 Etude paramétrique

Effet de la concentration du NPX

L'impact de la concentration de NPX sur la cinétique de la photodégradation a été étudié, en utilisant une concentration initiale d'AgP/CN 10% de 0.1g/L à pH libre (5.4). Différentes concentrations de NPX (10^{-5} M et 5.10^{-5} M) ont été utilisées dans l'étude. L'analyse de la disparition du NPX a démontré une cinétique cohérente, avec un taux d'élimination plus élevé et une constante de vitesse plus importante observée à la plus faible concentration de substrat. Les paramètres cinétiques sont présentés dans le **tableau III.10**.

Tableau III. 10 Paramètres cinétiques de disparition de différentes concentration du NPX en présence de $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ (10^{-5}M ; 0.1g/l)

[NPX]	10^{-5}M	5.10^{-5}M
K (min^{-1})	0.716 ± 0.011	0.118 ± 0.013
R ²	0.999	0.999
T _{1/2} (min)	1,39	8,49

Ces résultats peuvent être facilement élucidés par l'observation que lorsque les molécules de substrat sont présentes en faibles quantités, la compétition entre elles pour la dégradation diminue naturellement [56]. En outre, il est essentiel de tenir compte de la concurrence provenant des sous-produits, qui sera naturellement moindre lorsque la concentration de NPX est plus faible.

Effet de pH

La **Figure III.90** illustre l'impact du pH sur la dégradation du NPX en présence d'Ag/CN 10%. Contrairement aux catalyseurs étudiés précédemment, où les performances optimales ont été observées dans des conditions acides, le pH 3.2 semble ici être moins avantageux qu'un pH neutre. Le phénomène observé ne peut être attribué à la charge de la surface du catalyseur, étant donné que le point de charge zéro (PZC) du catalyseur est de 5,5, et que l'efficacité n'a pas été affectée aux pH de 5.2 et 4. Cette baisse d'efficacité à pH de 3.2 peut être attribuée à une dissolution partielle du catalyseur à ce pH acide.

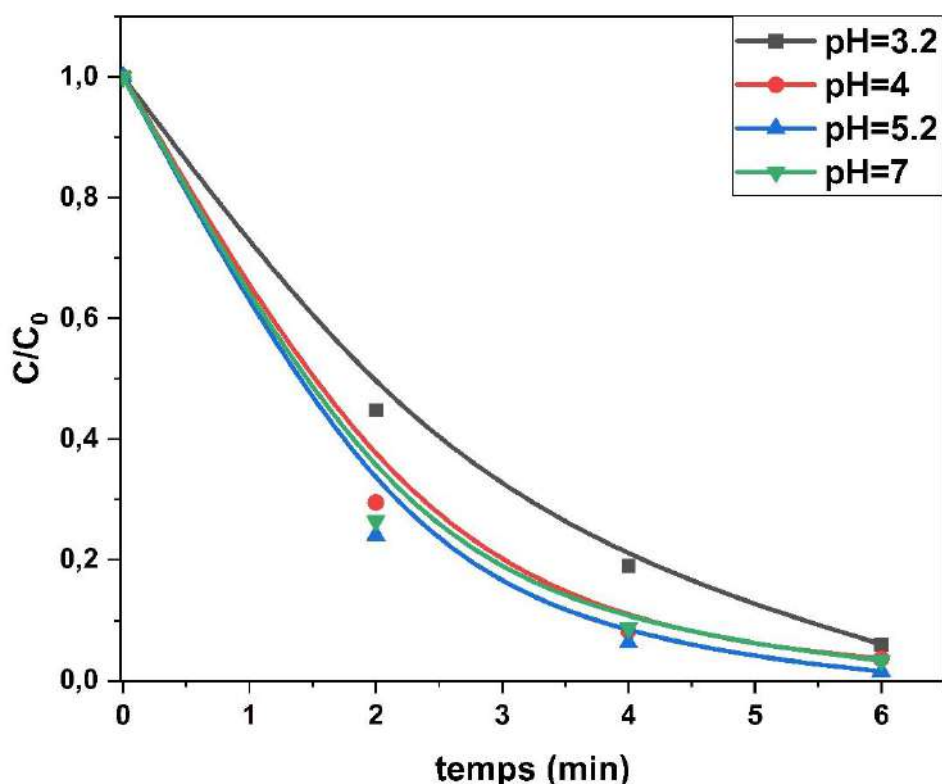


Figure III. 90 Disparition du NPX en présence de AgP/CN 10% ($10^{-5}M$; 0.1g/l) à différentes valeurs de pH (3,2-7) sous irradiation à 365 nm.

III.5.5.2 Etude mécanistique

L'impact de l'oxygène dissous a été étudié de la même façon de précédemment. Les résultats expérimentaux présentés sur la **Figure III.91** valident l'existence d'une dégradation photocatalytique même en l'absence d'oxygène. Ceci peut être attribué à la dominance de h^+ comme espèce primaire dans la dégradation photocatalytique du NPX. Néanmoins, l'efficacité a diminué en raison de l'absence d'espèces réactives de l'oxygène, telles que les radicaux superoxydes et l'oxygène singulet.

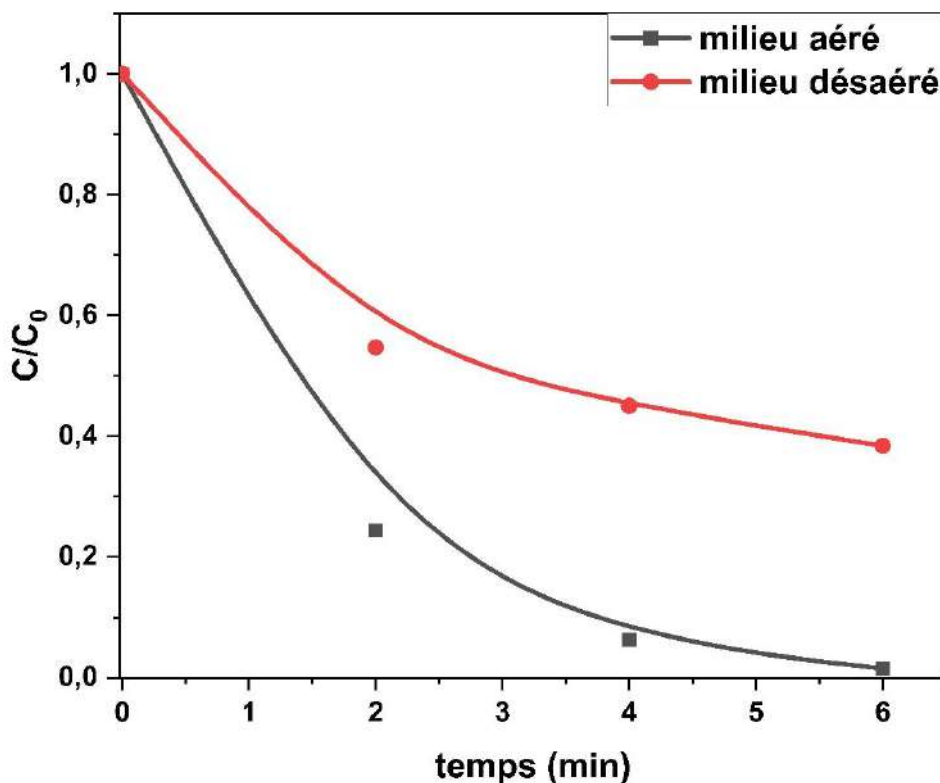


Figure III. 91 Disparition du NPX en présence de AgP/CN 10% ($10^{-5}M$; 0.1g/l) dans un milieu aéré/désoxygéné sous irradiation à 365 nm.

Mise en évidence des radicaux libres

Comme nous l'avons fait précédemment. Quatre expériences de piégeage (**Figure III.92**) ont été menées pour identifier les espèces réactives dans le processus de dégradation. La présence de tert-butanol n'a pas affecté la dégradation, ce qui exclut l'implication des radicaux hydroxyles ($\cdot OH$). Les trous photogénérés (h^+) et les radicaux superoxydes ($O_2^{\cdot -}$) semblent être les principales espèces contribuant à la dégradation, à parts égales dans le processus. L'oxygène singulet (1O_2) joue un rôle secondaire, comme le montre la diminution de l'efficacité de la dégradation du NPX de 98,6% à 17,9 % ; 22,8% et 61,1% lorsque de la TEA, du p-BQ et du NaN_3 ont été respectivement ajoutés.

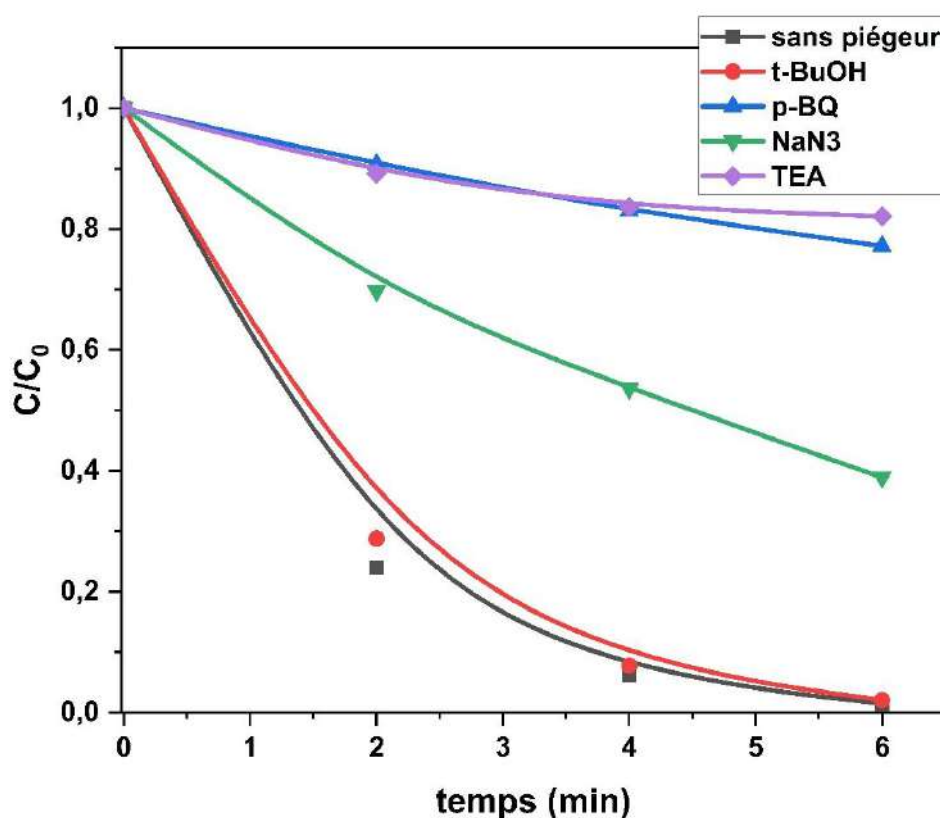


Figure III. 92 Disparition du NPX en présence de AgP/CN 10% ($10^{-5}M$; 0.1g/l) en présence de divers piègeurs sous irradiation à 365 nm.

Effet de la source d'irradiation

L'effet de la source d'irradiation sur l'efficacité de la dégradation du NPX en présence d'AgP/CN 10% a été examiné en utilisant la lumière solaire simulée, des lampes UVA monochromatique et polychromatique de 365 nm (**Figure III.93**). Il a été observé que l'abattement du NPX était plus rapide lors de l'utilisation du suntest et de la lampe monochromatique. Cela est attribué aux intensités d'irradiation plus importante émises par ces deux dernières par rapport à la lampe polychromatique. Une intensité plus élevée signifie plus de photons disponibles pour le processus photocatalytique.

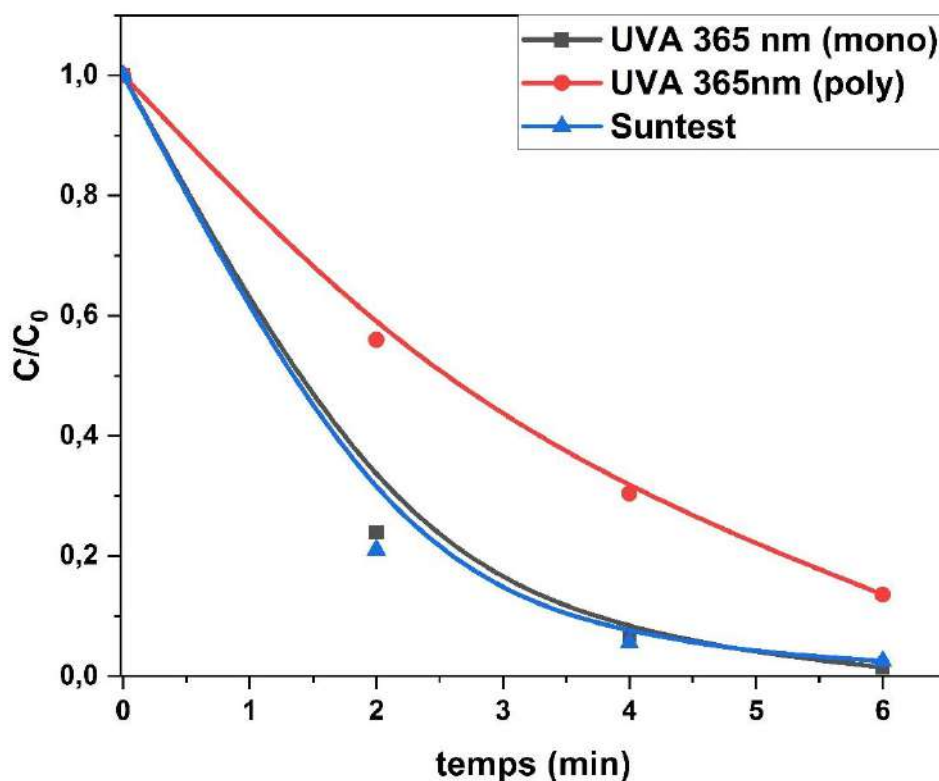


Figure III. 93 Disparition du NPX en présence de AgP/CN 10% (10^{-5} M ; 0.1g/l ; pH=5.4) sous différents sources d'irradiation.

III.5.5.3 Etude de la minéralisation du NPX

En nous basant sur la même méthode de notre étude précédente, nous avons étendu notre analyse pour étudier l'impact d'un catalyseur différent sur le processus de minéralisation. À cette fin, des évaluations de la DCO ont été effectuées sur une série d'échantillons prélevés pendant la photodégradation d'une solution de NPX (concentration de 10^{-5} M), en utilisant cette fois le composite $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 10% comme catalyseur à une concentration de 0,1 g/l. L'objectif était d'évaluer l'efficacité de ce catalyseur dans la minéralisation du NPX en le comparant aux capacités de minéralisation du $\text{g-C}_3\text{N}_4$, en particulier les variantes 'BCN' et 'SCN', afin de faciliter le processus de minéralisation du NPX. Les résultats, illustrant le pourcentage de minéralisation du NPX sur différentes périodes d'irradiation, sont présentés dans la **Figure III.94**.

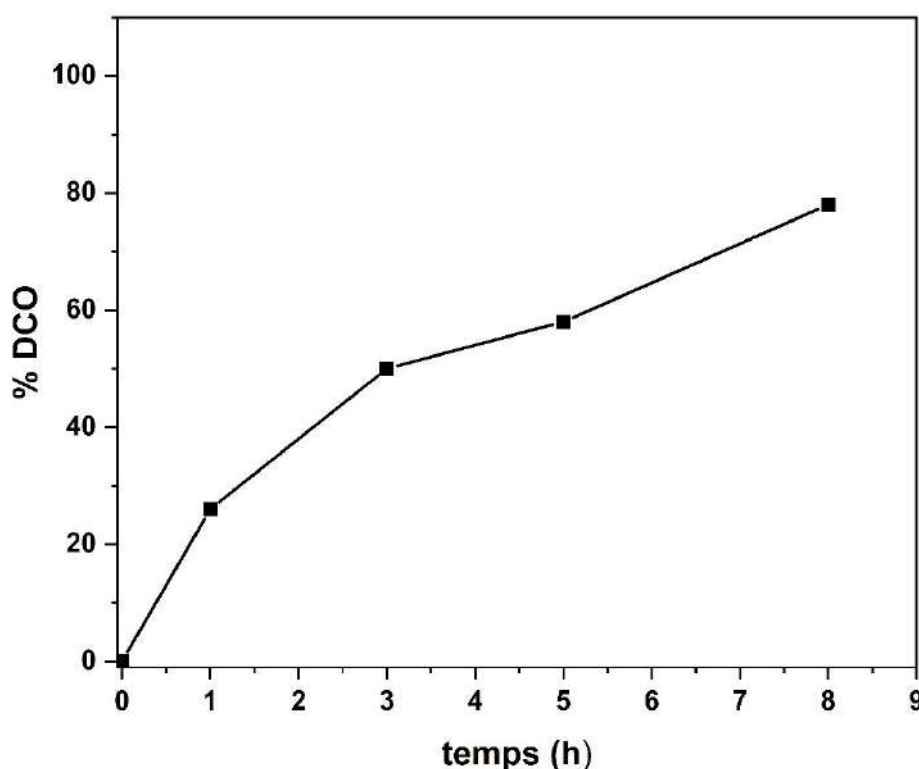


Figure III. 94 Variation du pourcentage de minéralisation du NPX (10^{-5} M) en présence d'Ag/CN 10% (0.1g/L) en fonction du temps d'irradiation 365nm.

Le composite AgP/CN 10% présente un taux de minéralisation du NPX satisfaisant, atteignant 78% en 8h, ce qui dépasse légèrement les résultats obtenus par les particules de g-C₃N₄. Cependant, la performance n'était pas aussi élevée que prévu. Bien que le composite AgP/CN 10% ait fait preuve d'une efficacité supérieure dans la dégradation du NPX par rapport aux autres catalyseurs étudiés, le SCN se distingue par ses capacités exceptionnelles de minéralisation. La supériorité de SCN dans la minéralisation pourrait être attribuée à ses caractéristiques intrinsèques qui facilitent les réactions d'oxydation complète.

Le composite AgP/CN 10% parvient parfaitement à produire les espèces réactives nécessaires à la dégradation du NPX, en particulier les trous positifs, qui sont abondants dans le cas-ci en raison de la capture des électrons par Ag⁺ et de l'inhibition de la recombinaison. Cependant, ce mécanisme pourrait limiter la disponibilité des électrons pour l'O₂ dissous, réduisant ainsi la formation des radicaux O₂^{•-} essentiels pour décomposer les composés intermédiaires qui ne peuvent pas être oxydés par les trous positifs. Cette limitation peut entraîner une diminution de la minéralisation car les trous h⁺ possèdent un potentiel spécifique et pourraient ne pas être thermodynamiquement capables d'oxyder d'autres sous-produits récalcitrants aussi efficacement qu'ils le font avec le NPX. En outre, la réduction potentielle des ions Ag⁺ en argent

métallique sous exposition photonique pourrait modifier les caractéristiques de surface du catalyseur [76], influençant ainsi son potentiel de minéralisation.

III.5.5.4 Stabilité du photocatalyseur

La stabilité du catalyseur a été évaluée à l'aide de tests cycliques pour la photodégradation du NPX sous irradiation de lumière UV à 365nm (**Figure III.95**). Contrairement à un photocatalyseur à semi-conducteur unique, la stabilité d'un photocatalyseur composite est principalement déterminée par la stabilité de chaque composant dans le système composite ainsi que par la durabilité de l'interaction entre chaque composant [66]. En tant que matériau semi-conducteur polymère organique, le g-C₃N₄ présente une stabilité extrêmement élevée et peut exister de manière stable dans des solutions acides ou alcalines fortes à température ambiante. Pour ce système photocatalytique composite, la durabilité de l'interaction synergique entre les composants joue également un rôle clé dans la performance photocatalytique durable et efficace. Bien qu'après 4 cycles, plus de 72% de la concentration initiale de NPX puisse encore être éliminée en 6 min, la manière de renforcer davantage l'interaction entre les deux composants du système composite afin de maintenir son efficacité pour une application pratique doit faire l'objet d'études complémentaires.

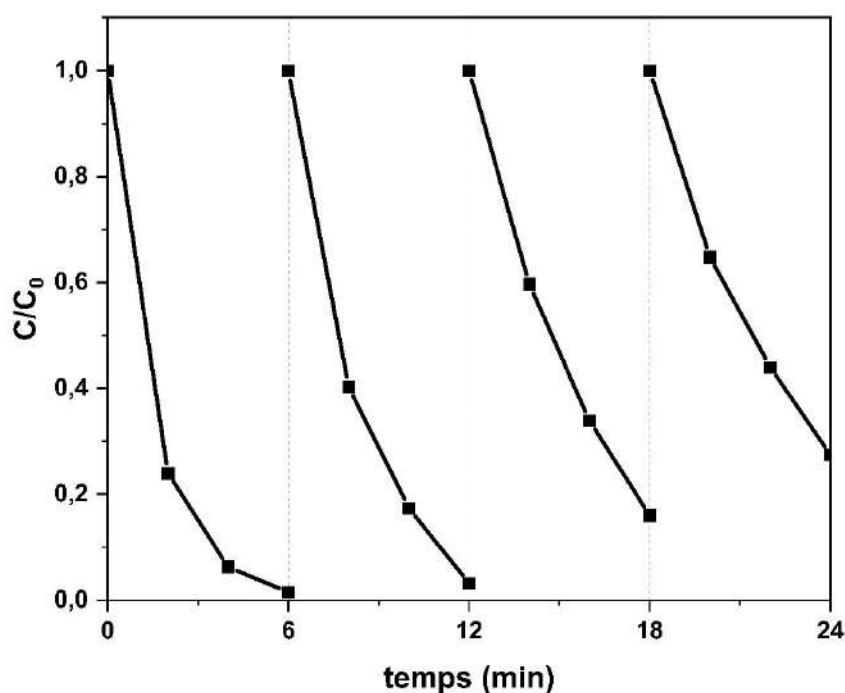


Figure III. 95 Test de réutilisation d'AgP/CN 10% pour la dégradation du NPX sous irradiation à 365 nm.

Malgré la baisse de l'efficacité du catalyseur après quatre cycles, il n'y a pas eu d'altérations perceptibles dans le diagramme DRX et l'analyse FTIR après l'expérience photocatalytique (**Figure III.96**). La réduction de l'efficacité de la dégradation est probablement due à une interaction moins stricte entre les deux catalyseurs. Ces résultats indiquent que si l'Ag/CN 10% présente une efficacité de dégradation photocatalytique extrêmement élevée, il présente une photostabilité de moindre qualité.

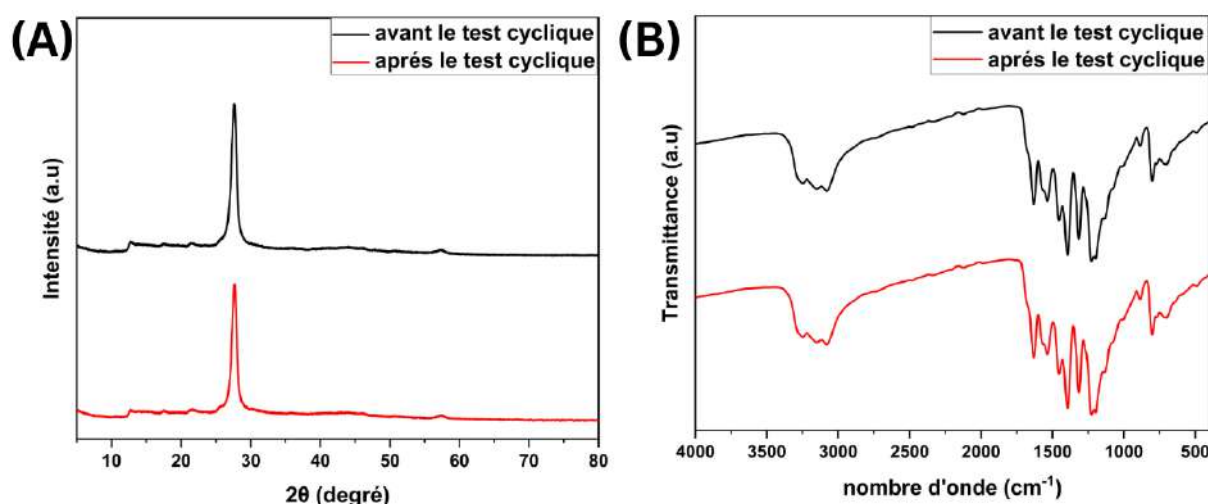


Figure III. 96 (A) Diagrammes DRX d'AgP/CN 10% avant et après 4 cycles ; (B) spectres FTIR du SCN avant et après 4 cycles.

Conclusion

Dans cette partie, trois méthodes ont été explorées pour améliorer les propriétés photocatalytiques du g-C₃N₄. A savoir la modification de la morphologie, l'activation du PMS et la construction d'hétérojonction. Chacune de ces méthodes a contribué de manière particulière à l'amélioration des performances du g-C₃N₄.

Grâce à l'exfoliation thermique du g-C₃N₄ particulière (BCN), une structure à faible densité, en forme de feuille (SCN) a été obtenue. Cette forme présente une efficacité de dégradation améliorée, avec une constante de vitesse trois fois plus importante que celle de BCN. Cela est dû à la surface spécifique étendue et à la formation des lacunes d'azote. Outre cela, l'exfoliation a eu un impact sur le potentiel de la bande de conduction, le rendant hautement négatif, ce qui a favorisé la réduction de l'O₂ dissous et la génération des O₂^{•-}.

Le SCN aussi bien que BCN ont montré un comportement dépendant du pH, avec une meilleure dégradation à des pH acides. L'étude par HPLC et l'étude mécanistique montre que les sous-produits et les espèces réactives issus de la dégradation avec SCN ou BCN sont similaires.

L'étude de la minéralisation a montré que SCN est plus efficace que BCN. En effet, le taux de minéralisation a atteint 95 % de la DCO en 8 heures.

La méthode d'amélioration utilisant un oxydant chimique tel que PMS a permis de faire ressortir les conclusions suivantes :

- L'ajout du PMS a amélioré l'efficacité de dégradation en passant d'une concentration de 10^{-5} à 10^{-4} M. De plus, les milieux acides favorisent la dégradation.
- Une réorientation de la voie de dégradation a été observée en augmentant la concentration du PMS, où le rôle du $\cdot\text{OH}$ et du $\text{SO}_4^{\cdot-}$ est devenu plus important, tandis que la contribution de $\text{O}_2^{\cdot-}$ et de $^1\text{O}_2$ a légèrement diminué.
- En comparant la forme particulaire et la forme feuille, il ressort une synergie significative pour la dégradation du NPX sous irradiation à 365 nm. Cette dernière est plus importante dans le cas de SCN.

Dans une troisième étape la construction d'un composite $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ n'a malheureusement pas amélioré les performances de ce matériau. En effet, la différence observée aux niveaux de Fermi a rendu impossible la séparation des porteurs des charges, empêchant ainsi l'amélioration du processus photochimique.

De plus, la construction du composite $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ s'est distinguée par une cinétique plus rapide et plus efficace dans la dégradation du NPX, grâce à une meilleure séparation des charges, étant donné que les deux matériaux constituant les composites sont de type n. Ce type d'hétérojonction n-n a permis de faciliter la séparation des charges par rapprochement des niveaux de Fermi.

L'étude cinétique a montré que :

- Le NPX disparaît rapidement en présence d' $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$, avec une dégradation de 98,6 % en 6 minutes.
- Les milieux modérément acides à neutres étaient plus favorables que les milieux acides
- Le Suntest et la lampe monochromatique, utilisés comme source d'irradiation, ont induit une dégradation du substrat plus importante que la lampe polychromatique.

L'étude mécanistique a montré que :

- L'oxygène dissout a un rôle important dans la réaction photocatalytique.
- Les espèces h^+ et $\text{O}_2^{\cdot-}$ ont été identifiés comme contribuant majeurs.
- La minéralisation quant à elle n'a pas montré une amélioration significative

Cette étude sur l'amélioration du g-C₃N₄ met en évidence les besoins complémentaires pour traiter efficacement les polluants, en soulignant à la fois la dégradation et la minéralisation pour un contrôle vraiment efficace de la pollution.

III.6 Projection dans l'environnement

Le passage des sources de lumière artificielle en laboratoire à la lumière naturelle du soleil dans la recherche sur la photocatalyse marque une étape importante vers une application pratique et durable dans le monde réel. La lumière naturelle du soleil, en tant que source d'énergie omniprésente et renouvelable, offre une alternative écologique et rentable aux systèmes d'irradiation artificielle, qui sont souvent coûteux et nécessitent beaucoup d'énergie [96]. Cette transition s'aligne non seulement sur les objectifs mondiaux de durabilité, mais améliore également la faisabilité et l'extensibilité des technologies photocatalytiques pour la purification de l'environnement.

En outre, l'étude de l'effet des anions interférents représente un aspect essentiel de la recherche sur la photocatalyse. Les anions, que l'on trouve couramment dans les masses d'eau naturelles en raison de divers processus anthropogéniques et naturels [97], peuvent influencer de manière significative l'efficacité et le mécanisme de la dégradation photocatalytique. Leur présence peut conduire à une adsorption compétitive ou même à une extinction des espèces réactives, ce qui pourrait avoir un impact sur la cinétique de dégradation des polluants [98]. Il est essentiel de comprendre ces interactions pour mettre au point des systèmes photocatalytiques robustes capables de fonctionner efficacement dans des matrices environnementales complexes. En tenant compte de ces variables, la recherche peut ouvrir la voie à des systèmes photocatalytiques plus efficaces, durables et universellement applicables, garantissant une dégradation plus efficace.

Vu la diversité des systèmes utilisés, nous avons évalué la faisabilité de ces catalyseurs dans l'environnement naturel en utilisant le soleil comme source d'irradiation. Par ailleurs, la comparaison de l'efficacité de la réaction en passant de la lumière artificielle à la lumière naturelle a été prise en compte.

Comme il a été reporté dans la partie expérimentale, les expériences ont été réalisées le mois de juin où l'intensité lumineuse a été mesurée d'être 2.68 mW.cm^{-2} .

➤ Cas du g-C₃N₄ particulaire (BCN)

La disparition du NPX (10^{-5}M) a été étudiée en présence de g-C₃N₄ "BCN" (0.1 g/L) à pH libre = 5.2 sous la lumière solaire à une température moyenne de 34°C (**Figure III.97**).

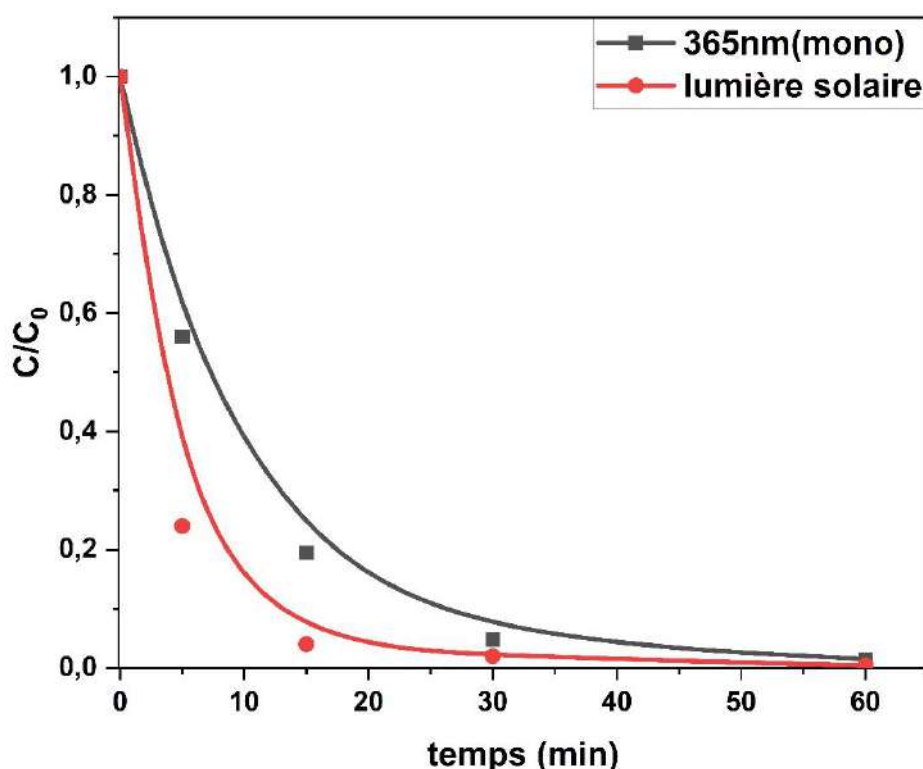


Figure III. 97 Disparition du NPX en présence de $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (10^{-5}M ; 0.1g/l) sous irradiation (lumière solaire et UV 365 nm).

Une comparaison de la cinétique de disparition sous la lumière naturelle du soleil et sous la lumière artificielle UV à 365 nm démontre que la cinétique est similaire, avec un taux de disparition légèrement plus important sous l'irradiation solaire. Cette observation suggère que le processus ayant lieu sous la lumière artificielle peut également se produire dans l'environnement naturel, bien qu'à un rythme légèrement accéléré. Comme indiqué au chapitre III.1, le nitrure de carbone graphitique ($g\text{-C}_3\text{N}_4$) possède un large spectre d'absorption. Lorsqu'il est soumis à la lumière du soleil, qui comprend un spectre infini de rayons UV et visibles, il absorbe davantage de photons capables de l'exciter. Ceci conduit à l'activation du $g\text{-C}_3\text{N}_4$ induisant ainsi la formation de paires trou-électron (e^-h^+), qui produisent ensuite des espèces oxydantes, et conduisent à la dégradation du NPX.

Effet des anions interférents

L'influence de divers ions interférents sur l'efficacité de la dégradation pour le $g\text{-C}_3\text{N}_4$ a été examinée (**Figure III.98**). Une légère amélioration du processus de dégradation a été observée lors de l'introduction des chlorures, nitrates et sulfates séparément à 10^{-2} mol/L. Cette amélioration peut être attribuée à l'oxydation des anions Cl^- , SO_4^{2-} et NO_3^- par les trous positifs

(h^+) à la surface du catalyseur, ce qui entraîne la formation de $Cl^\bullet$, $SO_4^{\bullet-}$ et $NO_3^\bullet$ (Eqs.III.21-23). Par la suite, ces radicaux générés peuvent participer à la dégradation du NPX (Eq.III.24).

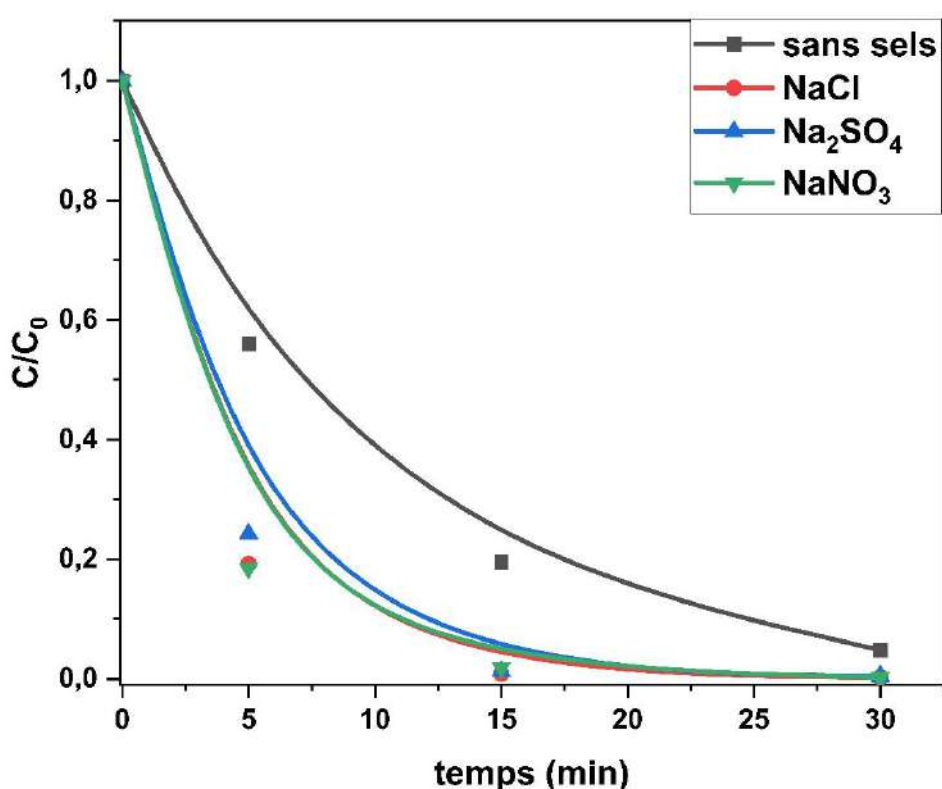
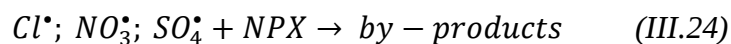
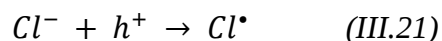


Figure III. 98 Disparition du NPX en présence de $g-C_3N_4$ ($10^{-5}M$; $0.1g/l$) sous irradiation à 365 nm , en présence de différents ions interférents ($10^{-2}M$).

➤ Cas du $g-C_3N_4$ en forme de feuilles

L'étude a exploré la disparition du NPX dans le mélange NPX-SCN ($10^{-5}M$, $0,1\text{ g/L}$) dans une solution aqueuse avec un pH naturel de 5,2, exposé à la lumière du soleil à une température moyenne de $20^\circ C$, comme illustré dans la **Figure III.99**.

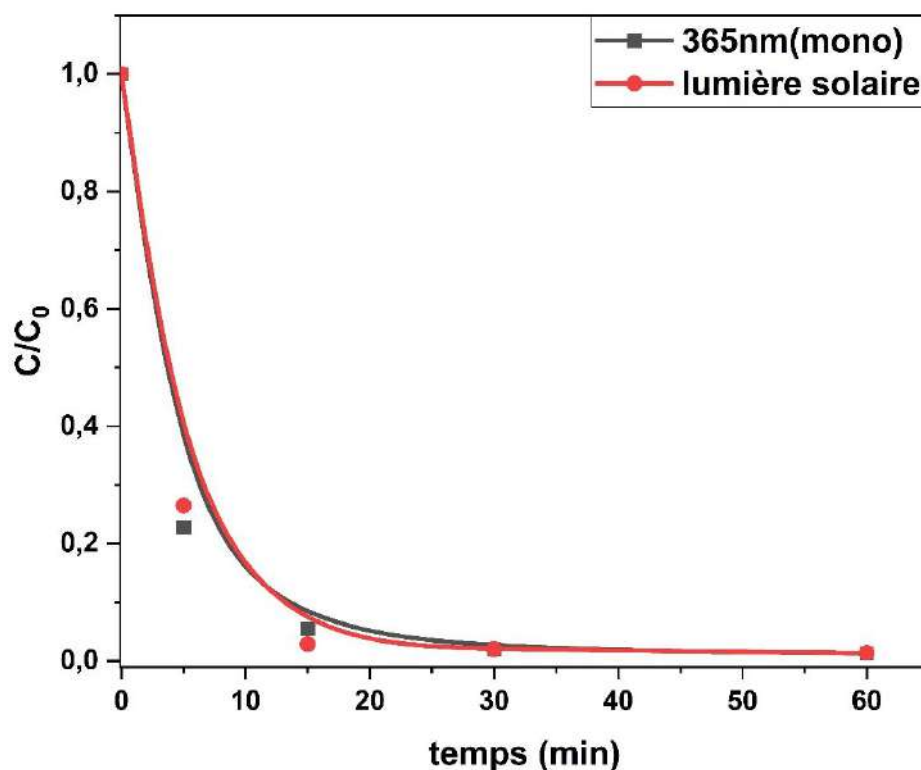


Figure III. 99 Disparition du NPX en présence de SCN ($10^{-5}M$; $0.1g/l$) sous irradiation (lumière solaire et UV 365 nm).

Une comparaison de la cinétique de disparition sous la lumière naturelle du soleil et sous la lumière artificielle UV à 365 nm révèle que la cinétique est similaire, montrant des taux de disparition analogues pour les deux sources d'irradiation, malgré le spectre d'émission plus large offert par le soleil. Cette similitude suggère que le processus observé sous lumière artificielle peut également se dérouler en milieu naturel. Contrairement au BCN, où la lumière naturelle du soleil a une capacité supérieure à activer le catalyseur, SCN présente une efficacité de dégradation presque identique pour le NPX sous une irradiation artificielle de 365 nm et sous une irradiation solaire. Cela pourrait être attribué à sa bande interdite plus large que celle du BCN, permettant une absorption supérieure de la lumière à des longueurs d'onde plus courtes. Par conséquent, le SCN peut être activé efficacement à la fois par la lumière du soleil et par la lumière UV de 365 nm.

Effet des anions interférents

L'efficacité de la dégradation du SCN en présence de différents ions interférents a été étudiée (**Figure III.100**). Aucun effet significatif sur l'efficacité de la photodégradation n'a été observé après l'ajout de 10^{-2} mol/L de NaCl, NaNO₃ et Na₂SO₄. La faible différence observée peut être attribuée à ces aspects : D'une part, Cl⁻, SO₄²⁻ et NO₃⁻ peuvent entrer en compétition avec les

polluants pour les sites actifs à la surface du catalyseur et piéger les trous positive (h^+) pour produire $Cl^\bullet$, $SO_4^{\bullet-}$ et $NO_3^\bullet$, (Eqs.III.21-24). D'autre part, les radicaux $Cl^\bullet$, $SO_4^{\bullet-}$ et $NO_3^\bullet$ générés par la suite peuvent réagir avec le NPX et participer ainsi à la dégradation.

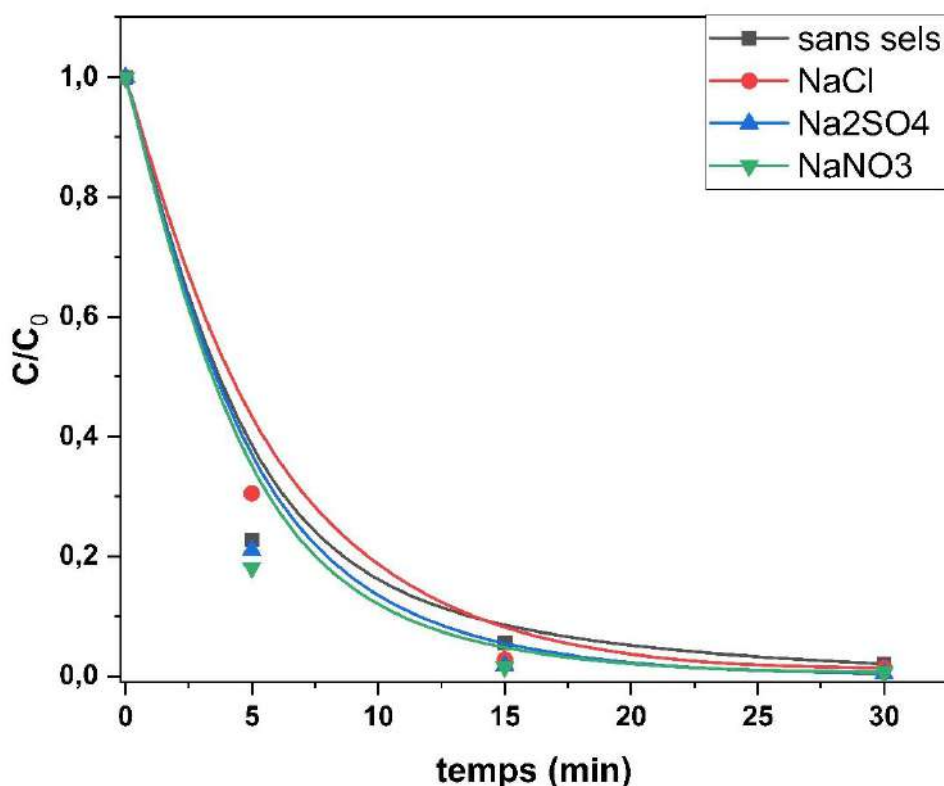


Figure III. 100 Disparition du NPX en présence de SCN ($10^{-5}M$; 0.1g/l) sous irradiation à 365 nm, en présence de différents ions interférents ($10^{-2}M$).

➤ **Cas du composite 10% $Ag_3PO_4/g-C_3N_4$**

Une analyse de la cinétique de disparition du NPX en présence d' $Ag_3PO_4/g-C_3N_4$ ($10^{-5}M$; 0.1g/l) sous la lumière naturelle du soleil par rapport à la lumière UV artificielle à 365 nm indique que la cinétique est cohérente et présente des taux de disparition comparables pour les deux sources d'irradiation (**Figure III.101**). Comme pour le SCN, $Ag_3PO_4/g-C_3N_4$ présente pratiquement la même efficacité dans la dégradation du NPX sous irradiation artificielle à 365 nm et sous irradiation solaire. Cette cohérence suggère que le processus observé sous lumière artificielle pourrait également se produire dans des environnements naturels pour tous ces catalyseurs.

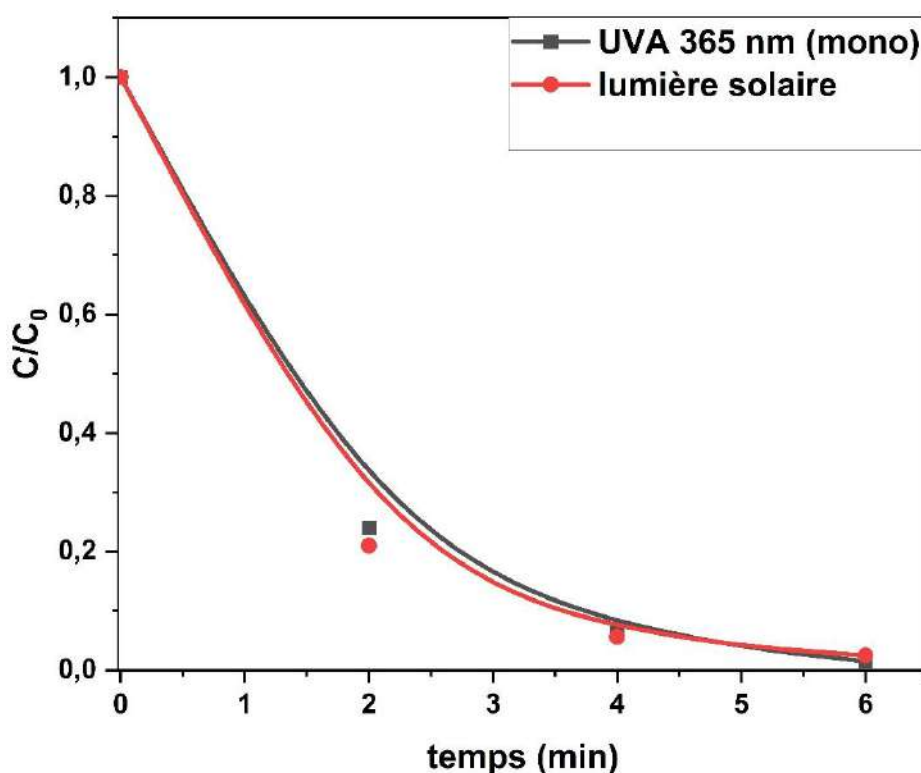


Figure III. 101 Disparition du NPX en présence de AgP/CN 10% ($10^{-5}M$; 0.1g/l) sous irradiation (lumière solaire et UV 365 nm).

Effet des anions interférents

L'impact de divers ions interférents sur l'efficacité de la dégradation de l'AgP/CN 10% a été étudié et illustré sur la **Figure III.102**. L'introduction de NaNO_3 et Na_2SO_4 à des concentrations de 10^{-2} mol/L a entraîné une inhibition marginale du processus de dégradation, il convient de noter que les ions Cl^- ont eu un impact négatif plus prononcé sur l'efficacité de la dégradation.

Le phénomène observé peut être attribué à une adsorption compétitive, dans laquelle ces anions entrent en compétition avec le NPX pour les sites actifs à la surface du catalyseur. L'impact plus important des anions chlorure par rapport aux autres anions pourrait être attribué à leur affinité plus grande pour les sites d'adsorption à la surface du catalyseur, contrairement aux ions nitrate et sulfate. Cette adsorption compétitive peut entraîner l'obstruction des sites actifs, ce qui réduit la disponibilité de ces sites pour les molécules du NPX. En comparaison, les ions nitrate et sulfate peuvent présenter une concurrence moins efficace pour ces sites, ce qui atténue l'effet de blocage sur les sites actifs. De plus, les ions chlorure peuvent réagir avec l'argent pour former du chlorure d'argent AgCl ($K_s=1,7 \cdot 10^{-10}$) [99]. Cela entrave la capacité des ions argent (Ag^+) à agir comme capteurs d'électrons, ce qui inhibe la réaction.

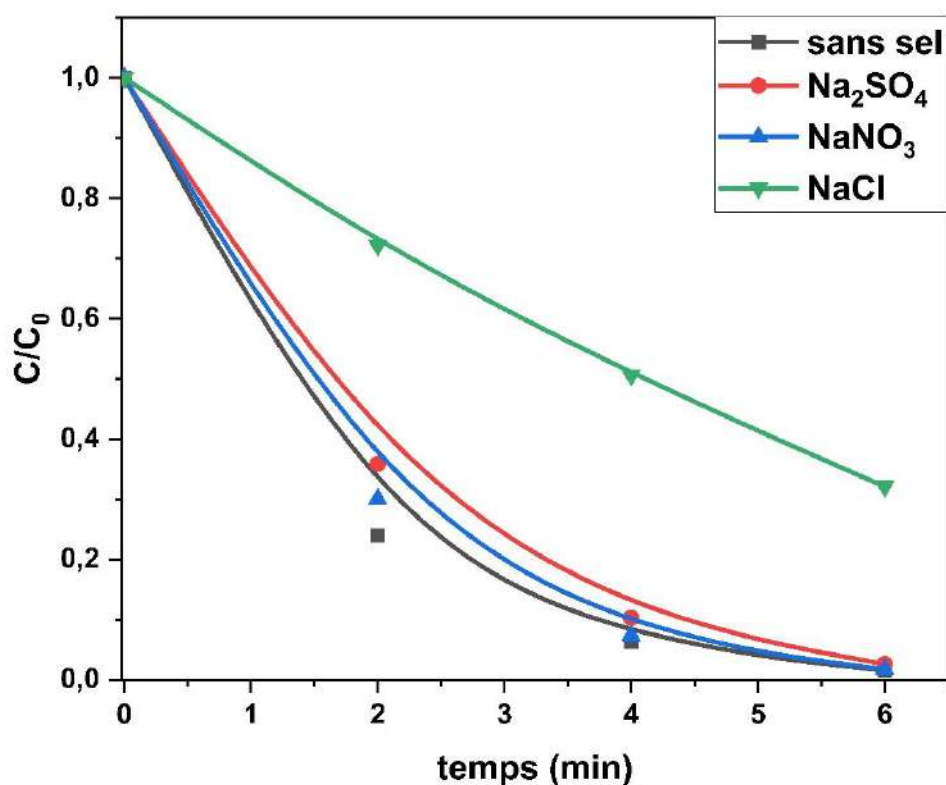


Figure III. 102 Disparition du NPX en présence de AgP/CN 10% ($10^{-5}M$; 0.1g/l) sous irradiation à 365 nm, en présence de différents ions interférents ($10^{-2}M$).

Conclusion

Des essais en milieu naturel ont été réalisés pour démontrer la faisabilité de tel processus lorsque le soleil est utilisé comme source d'irradiation. Il a été établi que le g- C_3N_4 avec ses formes particulaire (BCN) et feuille (SCN), ainsi que le composite AgP/CN 10%, présentent des performances élevées, leur test sous irradiation solaire a permis de faire ressortir les conclusions suivantes :

- BCN a montré sa faisabilité sous la lumière solaire avec une efficacité plus importante grâce à sa bande gap appropriée.
- SCN et $Ag_3PO_4/g-C_3N_4$ ont conservé le même niveau d'efficacité de dégradation sous la lumière solaire.

L'effet des anions interférents a été étudié afin de se rapprocher des conditions environnementales. En effet, nous avons constaté des comportements largement différents :

- Dans le cas de BCN, l'effet positif de l'ajout des anions est expliqué par la formation potentielle des radicaux due à l'oxydation de ces anions par les trous positifs à la surface du catalyseur, favorisant ainsi la dégradation.

- L'efficacité du SCN n'est pas significativement affectée par ces anions.
- Dans le cas du composite AgP/CN 10%, les comportements varient selon l'anion considéré : les sulfates et les nitrates n'ont eu aucun effet, tandis que les chlorures ont eu un effet inhibiteur.

Compte tenu de ces résultats, les catalyseurs étudiés peuvent être considérés comme candidats potentiels dans la dégradation des polluants organiques dans les milieux aquatiques.

Références

1. Sokół, A., K. Borowska, and J. Karpińska, *Investigating the Influence of Some Environmental Factors on the Stability of Paracetamol, Naproxen, and Diclofenac in Simulated Natural Conditions*. Polish Journal of Environmental Studies, 2017. **26**(1): p. 293-302.
2. Antoniou, M.G., et al., 2.9 - *Practices that Prevent the Formation of Cyanobacterial Blooms in Water Resources and Remove Cyanotoxins During Physical Treatment of Drinking Water*, in *Comprehensive Water Quality and Purification*, S. Ahuja, Editor 2014, Elsevier: Waltham. p. 173-195.
3. Ainhua, R.-C., E. Chica, and A.P. Gustavo, *Kinetic Modeling of the UV/H₂O₂ Process: Determining the Effective Hydroxyl Radical Concentration*, in *Physico-Chemical Wastewater Treatment and Resource Recovery*, F. Robina and A. Zaki, Editors. 2017, IntechOpen: Rijeka. p. Ch. 2.
4. Mameri, Y., et al., *Heterogeneous photodegradation of paracetamol using Goethite/H₂O₂ and Goethite/oxalic acid systems under artificial and natural light*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2016. **315**: p. 129-137.
5. Li, X., C. Chen, and J. Zhao, *Mechanism of Photodecomposition of H₂O₂ on TiO₂ Surfaces under Visible Light Irradiation*. Langmuir, 2001. **17**(13): p. 4118-4122.
6. Wang, X., et al., *Degradation of Acetaminophen via UVA-induced advanced oxidation processes (AOPs). Involvement of different radical species: HO, SO₄⁻ and HO₂/O₂⁻*. Chemosphere, 2020. **258**: p. 127268.
7. Li, M., et al., *Treatment of amoxicillin by O₃/Fenton process in a rotating packed bed*. Journal of Environmental Management, 2015. **150**: p. 404-411.
8. Zuli Pratiwi, W., H. Hadiyanto, and W. Widayat, *Response surface optimization of UV/H₂O₂-based photo-oxidative degradation of amoxicillin*. Results in Engineering, 2024. **21**: p. 101836.
9. Gabet, A., et al., *Hydrogen peroxide and persulfate activation using UVA-UVB radiation: Degradation of estrogenic compounds and application in sewage treatment plant waters*. J Hazard Mater, 2021. **405**: p. 124693.
10. Solís, R.R., F.J. Rivas, and M. Tierno, *Monopersulfate photocatalysis under 365 nm radiation. Direct oxidation and monopersulfate promoted photocatalysis of the herbicide tembotrione*. Journal of Environmental Management, 2016. **181**: p. 385-394.
11. Ayoub, G. and A. Ghauch, *Assessment of bimetallic and trimetallic iron-based systems for persulfate activation: Application to sulfamethoxazole degradation*. Chemical Engineering Journal, 2014. **256**: p. 280-292.
12. Buxton, G.V., et al., *Critical Review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (·OH/·O⁻ in Aqueous Solution*. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 1988. **17**(2): p. 513-886.
13. Hu, L., et al., *Catalytic degradation of p-nitrophenol by magnetically recoverable Fe₃O₄ as a persulfate activator under microwave irradiation*. Chemosphere, 2020. **240**: p. 124977.
14. Lin, Y., et al., *Microstructure and performance of Z-scheme photocatalyst of silver phosphate modified by MWCNTs and Cr-doped SrTiO₃ for malachite green degradation*. Applied Catalysis B: Environmental, 2018. **227**: p. 557-570.
15. Li, Z., et al., *The enhanced P-nitrophenol degradation with Fe/Co₃O₄ mesoporous nanosheets via peroxymonosulfate activation and its mechanism insight*. Journal of Alloys and Compounds, 2021. **858**: p. 157739.
16. Rivas, F.J., O. Gimeno, and T. Borallho, *Aqueous pharmaceutical compounds removal by potassium monopersulfate. Uncatalyzed and catalyzed semicontinuous experiments*. Chemical Engineering Journal, 2012. **192**: p. 326-333.
17. Ji, Y., et al., *Non-activated peroxymonosulfate oxidation of sulfonamide antibiotics in water: Kinetics, mechanisms, and implications for water treatment*. Water Research, 2018. **147**: p. 82-90.

18. Yin, R., et al., *Selective degradation of sulfonamide antibiotics by peroxymonosulfate alone: Direct oxidation and nonradical mechanisms*. Chemical Engineering Journal, 2018. **334**: p. 2539-2546.
19. Yang, Y., et al., *Oxidation of Organic Compounds in Water by Unactivated Peroxymonosulfate*. Environmental Science & Technology, 2018. **52**(10): p. 5911-5919.
20. Yang, X., et al., *Direct oxidation of antibiotic trimethoprim by unactivated peroxymonosulfate via a nonradical transformation mechanism*. Chemosphere, 2021. **263**: p. 128194.
21. Renganathan, R. and P. Maruthamuthu, *Kinetics and mechanism of oxidation of aromatic aldehydes by peroxomonosulphate*. Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2, 1986(2): p. 285-289.
22. Sétifi, N., et al., *Heterogeneous Fenton-like oxidation of naproxen using synthesized goethite-montmorillonite nanocomposite*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2019. **370**: p. 67-74.
23. Dolas, H., *The adsorption of naproxen on adsorbents obtained from pepper stalk extract by green synthesis*. 2023. **21**(1).
24. Wang, Y., et al., *Goethite as an efficient heterogeneous Fenton catalyst for the degradation of methyl orange*. Catalysis Today, 2015. **252**: p. 107-112.
25. Liu, G., et al., *Acceleration of goethite-catalyzed Fenton-like oxidation of ofloxacin by biochar*. J Hazard Mater, 2020. **397**: p. 122783.
26. Ye, B., et al., *A Mechanistic Study of Goethite-Based Fenton-Like Reactions for Imidacloprid Degradation*. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 2023. **110**(3): p. 57.
27. Chen, W.-H., et al., *A novel heterogeneous Co(II)-Fenton-like catalyst for efficient photodegradation by visible light over extended pH*. Science China Chemistry, 2020. **63**(12): p. 1825-1836.
28. El-Shobaky, G. and A.M. Turkey, *Catalytic Decomposition of H_2O_2 on Co_3O_4 Doped with Ag_2O or ZnO* . Adsorption Science & Technology, 2000. **18**: p. 727-740.
29. Anipsitakis, G.P. and D.D. Dionysiou, *Radical Generation by the Interaction of Transition Metals with Common Oxidants*. Environmental Science & Technology, 2004. **38**(13): p. 3705-3712.
30. Huang, Y.H., et al., *Efficient decolorization of azo dye Reactive Black B involving aromatic fragment degradation in buffered Co^{2+} /PMS oxidative processes with a ppb level dosage of Co^{2+} -catalyst*. (1873-3336 (Electronic)).
31. Li, H., et al., *Are Free Radicals the Primary Reactive Species in Co(II)-Mediated Activation of Peroxymonosulfate? New Evidence for the Role of the Co(II)–Peroxymonosulfate Complex*. Environmental Science & Technology, 2021. **55**(9): p. 6397-6406.
32. Rivas, F.J., *Monopersulfate in water treatment: Kinetics*. J Hazard Mater, 2022. **430**: p. 128383.
33. Wang, Y., et al., *Natural polyphenols enhanced the Cu(II)/peroxymonosulfate (PMS) oxidation: The contribution of Cu(III) and $HO\bullet$* . Water Research, 2020. **186**: p. 116326.
34. Wang, L., et al., *Trace Cupric Species Triggered Decomposition of Peroxymonosulfate and Degradation of Organic Pollutants: Cu(III) Being the Primary and Selective Intermediate Oxidant*. Environmental Science & Technology, 2020. **54**(7): p. 4686-4694.
35. Wang, Z., et al., *Further understanding the involvement of Fe(IV) in peroxydisulfate and peroxymonosulfate activation by Fe(II) for oxidative water treatment*. Chemical Engineering Journal, 2019. **371**: p. 842-847.
36. Yang, P., et al., *Single-atom copper embedded in two-dimensional MXene toward peroxymonosulfate activation to generate singlet oxygen with nearly 100% selectivity for enhanced Fenton-like reactions*. Applied Catalysis B: Environmental, 2023. **324**: p. 122245.
37. Zhang, L.-S., et al., *Carbon Nitride Supported High-Loading Fe Single-Atom Catalyst for Activation of Peroxymonosulfate to Generate $^{1}O_2$ with 100 % Selectivity*. Angewandte Chemie International Edition, 2021. **60**(40): p. 21751-21755.

38. Yao, Y., et al., *Rational Regulation of Co–N–C Coordination for High-Efficiency Generation of $^{102}\text{O}_2$ toward Nearly 100% Selective Degradation of Organic Pollutants*. Environmental Science & Technology, 2022. **56**(12): p. 8833-8843.
39. Huang, L.-Z., et al., *Single Fe atoms confined in two-dimensional MoS_2 for sulfite activation: A biomimetic approach towards efficient radical generation*. Applied Catalysis B: Environmental, 2020. **268**: p. 118459.
40. Zhu, S., et al., *Persulfate Activation on Crystallographic Manganese Oxides: Mechanism of Singlet Oxygen Evolution for Nonradical Selective Degradation of Aqueous Contaminants*. Environmental Science & Technology, 2019. **53**(1): p. 307-315.
41. Shinohara, K., T. Shida, and N. Saito, *Radiation Decomposition of Aqueous Azide Solution*. The Journal of Chemical Physics, 1962. **37**(1): p. 173-177.
42. Neta, P., R.E. Huie, and A.B. Ross, *Rate Constants for Reactions of Inorganic Radicals in Aqueous Solution*. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 1988. **17**(3): p. 1027-1284.
43. Méndez-Arriaga, F., J. Gimenez, and S. Esplugas, *Photolysis and TiO_2 Photocatalytic Treatment of Naproxen: Degradation, Mineralization, Intermediates and Toxicity*. 2008. **11**(3): p. 435-444.
44. Alhogbi, B.G., et al., *The efficacy of Co_3O_4 loaded WO_3 sheets for the enhanced photocatalytic removal of 2,4,6-trichlorophenol in natural sunlight exposure*. J Hazard Mater, 2020. **397**: p. 122835.
45. Liu, H., et al., *The novel $p\text{-Co}_3\text{O}_4/n\text{-l-Fe}_2\text{O}_3$ nano hollow spheres with the enhanced photocatalytic activity*. Chemical Physics Letters, 2020. **755**: p. 137702.
46. Rabani, I., et al., *A facile mechanochemical preparation of $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{g-C}_3\text{N}_4$ for application in supercapacitors and degradation of pollutants in water*. J Hazard Mater, 2021. **407**: p. 124360.
47. Wang, Y., et al., *0D/2D $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ Z-Scheme heterojunction for boosted photocatalytic degradation and mechanism investigation*. Applied Catalysis B: Environmental, 2020. **278**: p. 119298.
48. Wu, B., et al., *$\text{CeO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ porous nanosheet prepared using rose petal as biotemplate for photo-catalytic degradation of organic contaminants*. Applied Surface Science, 2021. **543**: p. 148677.
49. Guo, T., et al., *A novel $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{g-C}_3\text{N}_4$ catalyst: Synthesis derived from Fe-based MOF and its superior photo-Fenton performance*. Applied Surface Science, 2019. **469**: p. 331-339.
50. Nazim, M., et al., *Exploring Rapid Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants with Porous CuO Nanosheets: Synthesis, Dye Removal, and Kinetic Studies at Room Temperature*. ACS Omega, 2021. **6**(4): p. 2601-2612.
51. Mmesles, O.K., et al., *Synthesis of cobalt ferrite in one-pot-polyol method, characterization, and application to methylparaben photodegradation in the presence of peroxydisulfate*. Materials Today Chemistry, 2022. **26**: p. 101029.
52. Yang, Q., et al., *Performance and mechanism of atrazine degradation using $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ hybrid photocatalyst with peroxymonosulfate under visible light irradiation*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2021. **614**: p. 126161.
53. Ma, S., et al., *Enhanced disinfection application of Ag-modified $\text{g-C}_3\text{N}_4$ composite under visible light*. Applied Catalysis B: Environmental, 2016. **186**: p. 77-87.
54. Liu, Q., et al., *Constructing a novel ternary $\text{Fe(III)}/\text{graphene}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ composite photocatalyst with enhanced visible-light driven photocatalytic activity via interfacial charge transfer effect*. Applied Catalysis B: Environmental, 2016. **183**: p. 231-241.
55. Lian, X., et al., *High vis-light photocatalytic property of $\text{g-C}_3\text{N}_4$ on four pollutants (RhB , MB , TC-HCl and P-Nitrophenol)*. Current Applied Physics, 2022. **39**: p. 196-204.
56. Mangrulkar, P., et al., *Photocatalytic Degradation of Phenolics by N-Doped Mesoporous Titania under Solar Radiation*. International Journal of Photoenergy, 2012. **2012**.
57. Li, X. and M.A. Cooper, *Measurement of Drug Lipophilicity and pK_a Using Acoustics*. Analytical Chemistry, 2012. **84**(6): p. 2609-2613.

58. Yang, B., et al., *Effect of pH on the adsorption and photocatalytic degradation of sulfadimidine in Vis/g-C₃N₄ progress*. Environmental Science and Pollution Research, 2017. **24**(9): p. 8658-8670.
59. Dong, J., et al. *g-C₃N₄: Properties, Pore Modifications, and Photocatalytic Applications*. Nanomaterials, 2022. **12**, DOI: 10.3390/nano12010121.
60. Liang, H.-c., et al., *Effects of dissolved oxygen, pH, and anions on the 2,3-dichlorophenol degradation by photocatalytic reaction with anodic TiO₂ nanotube films*. Chemosphere, 2008. **73**(5): p. 805-812.
61. Chen, L.-C. and T.-C. Chou, *Photodecolorization of Methyl Orange Using Silver Ion Modified TiO₂ as Photocatalyst*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1994. **33**(6): p. 1436-1443.
62. Baciocchi, E., et al., *Titanium dioxide photocatalysed oxidation of benzyltrimethylsilanes in the presence of silver sulfate*. Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, 1992(1): p. 59-60.
63. Vamathevan, V., et al., *Effects of Fe³⁺ and Ag⁺ ions on the photocatalytic degradation of sucrose in water*. Catalysis Today, 2001. **68**(1): p. 201-208.
64. Hussein, F., *Photochemical Treatments of Textile Industries Wastewater*. Asian Journal of Chemistry, 2012. **24**: p. 5427-5434.
65. Guo, Y., et al., *Highly efficient photocatalytic degradation of naphthalene by Co₃O₄/Bi₂O₂CO₃ under visible light: A novel p–n heterojunction nanocomposite with nanocrystals/lotus-leaf-like nanosheets structure*. Applied Catalysis B: Environmental, 2018. **237**: p. 273-287.
66. Li, Y., et al., *Review on g-C₃N₄-based S-scheme heterojunction photocatalysts*. Journal of Materials Science & Technology, 2022. **125**: p. 128-144.
67. Wang, S., et al., *Morphology-dependent photocatalysis of graphitic carbon nitride for sustainable remediation of aqueous pollutants: A mini review*. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2022. **10**(3): p. 107438.
68. Ding, J., et al., *Nitrogen vacancy engineered graphitic C₃N₄-based polymers for photocatalytic oxidation of aromatic alcohols to aldehydes*. Applied Catalysis B: Environmental, 2018. **221**: p. 626-634.
69. Zhu, X., et al., *Environmental-friendly synthesis of heterojunction photocatalysts g-C₃N₄/BiPO₄ with enhanced photocatalytic performance*. Applied Surface Science, 2021. **544**: p. 148872.
70. Fu, K., et al., *Photocatalytic degradation of naproxen by Bi₂MoO₆/g-C₃N₄ heterojunction photocatalyst under visible light: Mechanisms, degradation pathway, and DFT calculation*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2021. **412**: p. 113235.
71. Mafa, P.J., et al., *Synthesis of Bi₅O₇I-MoO₃ photocatalyst via simultaneous calcination of BiOI and MoS₂ for visible light degradation of ibuprofen*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2021. **612**: p. 126004.
72. Xu, J., et al., *PEGylated deep eutectic solvent-assisted synthesis of CdS@CeO₂ composites with enhanced visible light photocatalytic ability*. Chemical Engineering Journal, 2020. **383**: p. 123135.
73. Wang, H., et al., *Ultrathin Black Phosphorus Nanosheets for Efficient Singlet Oxygen Generation*. Journal of the American Chemical Society, 2015. **137**(35): p. 11376-11382.
74. Yi, Q., et al., *Singlet Oxygen Triggered by Superoxide Radicals in a Molybdenum Cocatalytic Fenton Reaction with Enhanced REDOX Activity in the Environment*. Environmental Science & Technology, 2019. **53**(16): p. 9725-9733.
75. Qi, K., et al., *Ag Loading Enhanced Photocatalytic Activity of g-C₃N₄ Porous Nanosheets for Decomposition of Organic Pollutants*. Frontiers in Chemistry, 2019. **7**.
76. Mafa, P.J., et al., *Plasmonic Ag₃PO₄/EG photoanode for visible light-driven photoelectrocatalytic degradation of diuretic drug*. Chemical Engineering Journal, 2020. **393**: p. 124804.
77. Mafa, P.J., et al., *Visible light responsive MoS₂/Ag@WO₃/EG photoanode with highly stable Z-scheme induced circular electron motion pioneered by Exfoliated graphite for bisphenol a photoelectrodegradation*. Chemical Engineering Journal, 2023. **464**: p. 142462.

78. Pirgholi-Givi, G., S. Farjami-Shayesteh, and Y. Azizian-Kalandaragh, *The influence of irradiation intensity and stirring rate on the photocatalytic activity of titanium dioxide nanostructures prepared by the microwave-assisted method for photodegradation of MB from water*. Physica B: Condensed Matter, 2020. **578**: p. 411886.
79. Shi, H., et al., *Efficient degradation of tetracycline in real water systems by metal-free g-C₃N₄ microsphere through visible-light catalysis and PMS activation synergy*. Separation and Purification Technology, 2022. **280**: p. 119864.
80. 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.
81. Ming, H., et al., *Tailored poly-heptazine units in carbon nitride for activating peroxymonosulfate to degrade organic contaminants with visible light*. Applied Catalysis B: Environmental, 2022. **311**: p. 121341.
82. Guan, C., et al., *Facile synthesis of pure g-C₃N₄ materials for peroxymonosulfate activation to degrade bisphenol A: Effects of precursors and annealing ambience on catalytic oxidation*. Chemical Engineering Journal, 2020. **387**: p. 123726.
83. Yang, Y., et al., *Recent advances in application of graphitic carbon nitride-based catalysts for degrading organic contaminants in water through advanced oxidation processes beyond photocatalysis: A critical review*. Water Research, 2020. **184**: p. 116200.
84. Guo, H., et al., *Few-layer graphitic carbon nitride nanosheet with controllable functionalization as an effective metal-free activator for peroxymonosulfate photocatalytic activation: Role of the energy band bending*. Chemical Engineering Journal, 2020. **401**: p. 126072.
85. Rodríguez-Chueca, J., E. Alonso, and D.N. Singh *Photocatalytic Mechanisms for Peroxymonosulfate Activation through the Removal of Methylene Blue: A Case Study*. International Journal of Environmental Research and Public Health, 2019. **16**, DOI: 10.3390/ijerph16020198.
86. Ranjan, R., et al., *Co₃O₄ for sustainable CO₂ reduction and possible fine-tuning towards selective CO production*. Chemical Engineering Journal, 2023. **471**: p. 144459.
87. Chen, L., et al., *Rational design and synthesis of hollow Co₃O₄@ Fe₂O₃ core-shell nanostructure for the catalytic degradation of norfloxacin by coupling with peroxymonosulfate*. Chemical Engineering Journal, 2019. **359**: p. 373-384.
88. Tang, C., et al., *Co₃O₄ nanoparticles decorated Ag₃PO₄ tetrapods as an efficient visible-light-driven heterojunction photocatalyst*. Applied Catalysis B: Environmental, 2016. **181**: p. 707-715.
89. Almenia, S.H., et al., *Design of mesoporous heterojunction CuCo₂O₄/Co₃O₄ photocatalyst with superior photocatalytic degradation of tetracycline*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2023. **438**: p. 114507.
90. Liao, G., et al., *Emerging polymeric carbon nitride Z-scheme systems for photocatalysis*. Cell Reports Physical Science, 2021. **2**(3): p. 100355.
91. Low, J., et al., *Heterojunction Photocatalysts*. Advanced Materials, 2017. **29**(20): p. 1601694.
92. Schukraft, G.E.M., et al., *Effect of Band Bending in Photoactive MOF-Based Heterojunctions*. ACS Applied Materials & Interfaces, 2022. **14**(17): p. 19342-19352.
93. Liu, Y., et al., *Enhanced photocatalytic activity over flower-like sphere Ag/Ag₂CO₃/BiVO₄ plasmonic heterojunction photocatalyst for tetracycline degradation*. Chemical Engineering Journal, 2018. **331**: p. 242-254.
94. Wei, Z., et al., *Novel p-n heterojunction photocatalyst fabricated by flower-like BiVO₄ and Ag₂S nanoparticles: Simple synthesis and excellent photocatalytic performance*. Chemical Engineering Journal, 2019. **361**: p. 1173-1181.
95. Wei, Z., et al., *Efficient plasmonic photocatalytic activity on silver-nanoparticle-decorated AgVO₃ nanoribbons*. Journal of Materials Chemistry A, 2014. **2**(33): p. 13226-13231.
96. Maldonado Pérez, A.X. and J.d.J. Pérez Bueno, *Solar lighting systems applied in photocatalysis to treat pollutants – A review*. 2023. **62**(1).

97. Xing, W., et al. *Geochemistry and Sources Apportionment of Major Ions and Dissolved Heavy Metals in a Small Watershed on the Tibetan Plateau*. Water, 2022. **14**, DOI: 10.3390/w14233856.
98. Tavakoli Joorabi, F., M. Kamali, and S. Sheibani, *Effect of aqueous inorganic anions on the photocatalytic activity of CuO–Cu₂O nanocomposite on MB and MO dyes degradation*. Materials Science in Semiconductor Processing, 2022. **139**: p. 106335.
99. Chattaraj, A., M.L. Blinov, and L.M. Loew, *The solubility product extends the buffering concept to heterotypic biomolecular condensates*. eLife, 2021. **10**: p. e67176.

CONCLUSION GENERALE

Le présent travail a traité un sujet portant sur la dégradation photocatalytique d'un produit pharmaceutique, moyennant divers matériaux semi-conducteurs à savoir le Co_3O_4 , g- C_3N_4 , $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ sous irradiation lumineuse. Ces matériaux semi-conducteurs ont été synthétisés selon des protocoles inspirés de la littérature au niveau de laboratoire LSTE. Dans une seconde étape, ils ont été caractérisés par différentes techniques spectrales (DRX, FTIR, MEB /EDS, BET, UV-vis SRD), qui ont confirmé leurs structures et ont fourni des informations essentielles sur leurs propriétés. La stabilité des semi-conducteurs en milieu aqueux à différents valeurs de pH a révélé que ces matériaux sont stables et peuvent être utilisés en photocatalyse en solution aqueuse en phase hétérogène.

Lors de la mise en mélange, les différents constituants ont été suivis par spectrophotomètre UV-visible et la quantification du substrat a été réalisée par HPLC.

Le mélange NPX- Co_3O_4 a été suivi en absence de lumière afin de déterminer les interactions thermiques qui peuvent surgir. Il a été constaté qu'il n'y avait pas d'interaction. Sous irradiation UV à 365nm, aucune transformation du NPX n'a été mise en évidence. En effet, la quantification du NPX a montré que sa concentration est restée constante tout au long de l'expérience. En outre, les changements de pH du milieu n'ont pas influencé le processus.

En présence de H_2O_2 , la dégradation du NPX par Co_3O_4 n'a pas eu lieu en absence de lumière. Cependant, sous une irradiation à 365 nm, un taux de dégradation de 90% a été atteint en trois heures avec H_2O_2 seul. Néanmoins, la dégradation du NPX par le système combiné H_2O_2 - Co_3O_4 -UV était négligeable, ce qui est attribué à l'adsorption du H_2O_2 sur la surface du Co_3O_4 .

En présence de PMS, l'étude du mélange NPX- Co_3O_4 a révélé une réaction en absence de lumière. En effet, en utilisant une concentration du PMS de 10^{-4}M , 90.7 % de la concentration initiale du NPX a été éliminée après 15 min. L'optimisation des paramètres principaux de la réaction (le pH, la concentration du PMS) a été réalisé et a montré que :

- Le taux de dégradation augmente et la réaction accélère avec l'augmentation de la concentration du PMS
- L'étude de l'effet de pH dans un intervalle de (3-9) a indiqué que les conditions acides étaient favorables.

Sous irradiation UV 365nm le système combiné (PMS- Co_3O_4) n'a montré aucune amélioration par rapport aux expériences menées à l'abri de la lumière.

Par ailleurs, l'identification des espèces réactives responsables de la dégradation du NPX a révélé que l'oxygène singlet ($^1\text{O}_2$) a été identifié comme la principale espèce active.

Lors de la mise en mélange (NPX-g-C₃N₄), l'étude en absence de lumière a montré que le NPX n'est pas adsorbé à la surface du catalyseur quel que soit le pH. Cependant, lors de l'irradiation à 365nm du NPX en présence de g-C₃N₄ (0.1g/l), une transformation du mélange a été mise en évidence par une analyse spectrale UV-Visible et la quantification du NPX a permis de montrer une cinétique de disparition rapide et suit un modèle cinétique de premier ordre avec $k=0,116\pm0,003 \text{ min}^{-1}$.

L'optimisation des principaux paramètres réactionnels (pH, quantité de catalyseur et concentration de substrat) a indiqué que :

- La vitesse de disparition du NPX s'accélère avec l'augmentation de la concentration en g-C₃N₄, atteignant une concentration optimale de 1g/L.
- Dans une gamme de pH comprise entre (3.2-9), le pH optimal était de pH = 3.2.
- Des concentrations plus élevées de NPX ont réduit sa vitesse d'élimination.

Par ailleurs, les expériences réalisées en présence de piègeurs des radicaux ont suggéré que la réaction photochimique implique principalement les trous positifs, avec une contribution secondaire de $^1\text{O}_2$ et $\text{O}_2^{\bullet-}$.

La minéralisation totale a nécessité un temps de traitement beaucoup plus long que la disparition observée du NPX où 72% de la DCO étant atteinte après 8 heures.

L'étude de stabilité du g-C₃N₄, après quatre cycles successifs d'utilisation a montré que ce matériau pouvait être facilement récupéré et réutilisé sans que sa performance soit atténuée.

Afin d'améliorer l'efficacité photocatalytique de ces matériaux, différentes techniques ont été proposées et qui ont révélés les constatations suivantes

La régulation de la morphologie du g-C₃N₄ par exfoliation thermique a permis d'obtenir des structures g-C₃N₄ en forme de feuille (SCN). Il en résulte une efficacité de dégradation plus importante, avec une constante de vitesse de $0.31\pm0.02 \text{ min}^{-1}$ qui était environ 3 fois plus importante à celle du g-C₃N₄ particulaire ($0.116\pm0.003 \text{ min}^{-1}$). Cette amélioration a été attribuée à la surface spécifique plus étendue, à la présence de lacunes d'azote dans la structure de SCN et à un potentiel de la bande de conduction plus négatif, qui favorise la réduction d' O_2 dissout et la génération des $\text{O}_2^{\bullet-}$.

Le SCN a montré un comportement dépendant du pH similaire à celui du BCN, avec une dégradation améliorée à des pH acides. Outre cela, l'étude analytique par HPLC a révélé les mêmes sous-produits de dégradation du NPX par les deux catalyseurs, avec des intensités différentes.

Le SCN offre les meilleurs résultats en termes de minéralisation du NPX, atteignant 95 % de la DCO dans les 8 heures. En outre, le SCN fait preuve d'une excellente stabilité sur quatre cycles de réutilisation.

La seconde technique d'amélioration du processus photocatalytique repose sur l'activation du PMS par g-C₃N₄

A montré quant à elle que le PMS peut être activé efficacement par g-C₃N₄ sous irradiation à 365nm, améliorant ainsi la cinétique de dégradation du NPX.

Les effets synergiques entre le PMS et les deux morphologies de g-C₃N₄ (BCN et SCN) ont indiqué une meilleure activation par le SCN, attribuée à son potentiel de bande de conduction plus négatif, favorisant le transfert d'électrons.

La construction des hétérojonctions à base du g-C₃N₄ qui représente la troisième technique d'amélioration des performances photochimiques a été accomplie en utilisant deux matériaux semi-conducteurs, Co₃O₄ et Ag₃PO₄, à travers les résultats obtenus il ressort que :

Il n'y avait pas synergie entre le g-C₃N₄ et Co₃O₄ en raison du mauvais alignement des bandes et des niveaux de fermi, ce qui entrave le transfert des charges à l'interface.

Le composite Ag₃PO₄/g-C₃N₄ a été préparé en variant le pourcentage d'Ag₃PO₄ de 10% à 20%. Sous irradiation lumineuse, ces composites ont montré une efficacité nettement plus importante que les cas précédents, atteignant une disparition de 98.6% dans 6 min seulement pour Ag₃PO₄/g-C₃N₄ 10%. Cette efficacité impressionnante est attribuée aux synergies structurales et électroniques entre Ag₃PO₄ et g-C₃N₄.

Bien que le composite Ag₃PO₄/g-C₃N₄ se caractérise par une cinétique plus rapide et une plus grande efficacité dans la dégradation du NPX, la minéralisation offerte est plus faible que celle du SCN. Outre cela, les tests de stabilité de ce composite ont montré des résultats moins intéressants que les cas précédents.

Les expériences menées en milieu naturels où le soleil est utilisé comme source d'irradiation ont montré que le traitement photocatalytique pour purifier l'eau contaminée par le NPX est

réalisable avec l'irradiation solaire, où l'efficacité s'est améliorée en utilisant certains catalyseurs, ou au moins, a maintenu le même niveau d'efficacité avec d'autres.

Pour se rapprocher des conditions environnementales certains ions présents dans les eaux naturels ont été étudiés à savoir le chlorures, les sulfates et le nitrates. Les matériaux photocatalyseurs ont montré beaucoup de similitudes comportementales montrant que les ions interférents n'ont pas d'effet significatif sur la dégradation.

Des résultats très encourageants ont été obtenus dans l'élimination des tels polluants récalcitrants faisant appel à ce genre de matériaux compatibles avec l'environnement en plus de zéro résidu qu'ils génèrent. Compte tenu de ces résultats, les catalyseurs examinés sont considérés comme appropriés pour la dégradation des polluants organiques dans les environnements naturels.

Résumé

La photodégradation du Naproxène (NPX) sous irradiation artificielle et solaire, induite par divers semi-conducteurs a été étudiée en solution aqueuse en phase hétérogène.

Les semi-conducteurs comprenant l'oxyde de cobalt (Co_3O_4), nitrure de carbone graphitique ($\text{g-C}_3\text{N}_4$) dans deux morphologies et le composite à hétérojonction ($\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$) ont été synthétisés au niveau du laboratoire. Leurs caractérisations ont fait appel à différentes techniques (DRX, FTIR, BET, MEB,). Les résultats obtenus ont permis d'obtenir des informations essentielles sur leurs propriétés et confirmer leurs structures.

L'évolution des mélanges NPX-semi-conducteur en solution aqueuse sous irradiation a été suivie par spectrophotométrie UV-Visible et par HPLC dans les différents systèmes.

Dans le mélange NPX- Co_3O_4 , l'élimination du NPX s'est avérée inefficace en absence et en présence de lumière. L'ajout d'activateurs de réaction, tels que H_2O_2 et le monopersulfate (PMS) à ce mélange a montré une amélioration quasi nulle pour H_2O_2 , cependant la réaction a été accélérée de manière significative en présence de PMS.

Dans le mélange NPX- $\text{g-C}_3\text{N}_4$, aucune interaction n'a été observée en absence de lumière. Cependant, sous l'effet d'une irradiation à 365nm, le NPX a été rapidement dégradé. L'optimisation des paramètres de réaction a suggéré une plus grande efficacité à des niveaux de pH acides. La mise en évidence des radicaux libres implique une participation des trous positifs dans le processus de dégradation.

Plusieurs tentatives d'amélioration des capacités catalytiques des semi-conducteurs ont été envisagées pour un éventuel effet synergique et ont pu faire ressortir que la régulation de la morphologie du $\text{g-C}_3\text{N}_4$ par exfoliation thermique a nettement amélioré la dégradation du NPX en présence de lumière. Cette amélioration est attribuée à l'augmentation de la surface spécifique de 35,3 à 104,9 m^2/g et à l'émergence de lacunes d'azote dans la structure de $\text{g-C}_3\text{N}_4$.

Par ailleurs, l'ajout d'oxydant chimique au mélange précédent a montré que le système combiné (PMS- $\text{g-C}_3\text{N}_4$ -UV) a fait preuve d'une plus grande efficacité dans l'élimination du NPX. Le $\text{g-C}_3\text{N}_4$ en forme de feuille (SCN) présente une synergie photocatalytique plus efficace avec le PMS que le $\text{g-C}_3\text{N}_4$ particulaire (BCN).

Le composite $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ à 10% a montré une dégradation supérieure du NPX sous irradiation à 365 nm, par rapport aux autres photocatalyseurs, atteignant 98.6% de disparition du NPX en seulement 6 minutes. Cet effet synergique est expliqué par le transfert de charge efficace entre ces deux matériaux.

L'étude mécanistique de la réaction photochimique a permis de mettre en évidence les trous positifs, $\text{O}_2^{\cdot-}$ et $^1\text{O}_2$ comme espèces actives et dont le taux de contribution dépend du système utilisé. Ces espèces étaient capables de mener à la minéralisation du polluant.

La faisabilité de ce genre de réaction dans l'environnement en utilisant le soleil comme source d'irradiation a été confirmée. En outre, les photocatalyseurs conservent leur efficacité pour de longues durées d'utilisation.

Cette recherche contribue à la compréhension du rôle de ces matériaux dans la dégradation photocatalytique des polluants organiques tels que le NPX. La stabilité, le faible coût et la facilité de préparation de ces matériaux en font un procédé rentable dans l'élimination de ce genre de polluants émergents.

Mots clés : Naproxène ; Photodégradation ; $\text{g-C}_3\text{N}_4$; Co_3O_4 ; composite ; hétérojonction.

Abstract

The photodegradation of Naproxene (NPX) under artificial and solar irradiation, induced by various semiconductors has been studied in aqueous solution in heterogeneous phase.

Semiconductors comprising cobalt oxide (Co_3O_4), graphitic carbon nitride ($\text{g-C}_3\text{N}_4$) in two morphologies and the heterojunction composite ($\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$) were synthesized in the laboratory. They were characterized using a variety of techniques (XRD, FTIR, BET, SEM). The results obtained provided essential information on their properties and confirmed their structures.

The evolution of NPX-semiconductor mixtures in aqueous solution under irradiation was monitored by UV-Visible spectrophotometry and HPLC in the different systems.

In the NPX- Co_3O_4 mixture, NPX elimination proved ineffective both in the absence and presence of light. The addition of reaction activators such as H_2O_2 and monopersulfate (PMS) to this mixture showed almost no improvement for H_2O_2 , however the reaction was significantly accelerated in the presence of PMS.

In the NPX- $\text{g-C}_3\text{N}_4$ mixture, no interaction was observed in the absence of light. However, under irradiation at 365nm, NPX was rapidly degraded. Optimization of reaction parameters suggested greater efficiency at acidic pH levels. The identification of free radicals implied the involvement of positive holes in the degradation process.

Several attempts to improve the catalytic capabilities of the semiconductors were considered for a possible synergistic effect, and it emerged that regulating the morphology of $\text{g-C}_3\text{N}_4$ by thermal exfoliation significantly enhanced NPX degradation in the presence of light. This improvement is attributed to the increase in specific surface area from 35.3 to 104.9 m^2/g and to the emergence of nitrogen vacancies in the $\text{g-C}_3\text{N}_4$ structure.

Furthermore, the addition of chemical oxidant to the previous mixture showed that the combined system (PMS- $\text{g-C}_3\text{N}_4$ -UV) demonstrated greater efficiency in NPX removal. Sheet-like $\text{g-C}_3\text{N}_4$ (SCN) exhibited a more effective photocatalytic synergy with PMS than particulate $\text{g-C}_3\text{N}_4$ (BCN).

The 10% $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ composite showed superior NPX degradation under irradiation at 365 nm, compared with other photocatalysts, achieving 98.6% NPX disappearance in just 6 minutes. This synergistic effect is explained by the efficient charge transfer between the two materials.

The mechanistic study of the photochemical reaction highlighted the positive holes, $\text{O}_2^{\cdot-}$ and $^1\text{O}_2$ as active species whose rate of contribution depended on the system used. These species were capable of leading to pollutant mineralization.

The feasibility of this type of reaction in the environment using the sun as a source of irradiation was confirmed. In addition, photocatalysts retain their effectiveness over long periods of use.

This research contributes to our understanding of the role of these materials in the photocatalytic degradation of organic pollutants such as NPX. The stability, low cost and ease of preparation of these materials make them a cost-effective process for the elimination of such emerging pollutants.

Key words: Naproxene; Photodegradation; $\text{g-C}_3\text{N}_4$; Co_3O_4 ; composite; heterojunction

ملخص

تمت دراسة التحلل الضوئي للنابروكسين (NPX) تحت الإشعاع الاصطناعي والشمسي، الناجم عن أشباه الموصلات المختلفة (Co_3O_4) ، ($\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$) في المحلول المائي في مرحلة غير متجانسة. تم رصد التحويل الضوئي للركيزة بواسطة قياس الطيف المرئي فوق البنفسجي و HPLC في الأنظمة المختلفة.

وتم توليف أشباه الموصلات التي تتألف من أكسيد الكوبالت (Co_3O_4) ، ومورفولوجيتي نيتريد الكربون (g- C_3N_4) ومركب الوظيفية غير المتجانسة ($\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$) في المختبر ووصفت باستخدام تقنيات مختلفة (XRD) ، SEM ، BET ، FTIR ، إلخ. أكدت النتائج التي تم الحصول عليها هيكلها وقدمت معلومات أساسية عن خصائصها.

ثبت أن إزالة NPX في وجود Co_3O_4 وحدها غير فعالة في غياب الضوء ووجوده. وقد بحثت مسألة إضافة مواد أكسدة، مثل بيروكسيد الهيدروجين والكبريتات الأحادية، إلى خليط NPX- Co_3O_4 ؛ على وجه الخصوص، أدى نظام إدارة البرامج إلى تسريع تدهور NPX بشكل كبير. تم تسليط الضوء على Singlet الأكسجين باستخدام NaN_3 أزيد الصوديوم.

وفي الجزء الثاني، تم تدهور المؤشر NPX من جانب g- C_3N_4 بطريقة مماثلة للنظام السابق. لم يلاحظ أي تفاعل في غياب الضوء. ومع ذلك، تحت تأثير الضوء، تدهورت NPX بسرعة. يشير تحسين معايير التفاعل إلى كفاءة أكبر عند مستويات درجة الحموضة الحمضية. تشير إضافة زبالين الجذور الحرة إلى أن الثقوب الإيجابية كانت الأنواع النشطة الرئيسية في عملية التحلل.

بالإضافة إلى ذلك، أدى تنظيم التشكل g- C_3N_4 عن طريق التقشير الحراري إلى تحسين تحلل NPX بشكل ملحوظ في وجود الضوء. ويعزى هذا التحسن إلى زيادة المساحة السطحية المحددة من 35.3 إلى 104.9 متر²/غرام وإلى ظهور شواغر في النيتروجين في الهيكل g- C_3N_4 .

وإضافة إلى ذلك، أظهرت النظم المجهزة المناظرة (PMS/g- C_3N_4 /UV) كفاءة أكبر في إزالة غازات الدفيئة. أظهرت g- C_3N_4 الشبيهة بالصفايح (SCN) تآزراً تحفيزياً ضوئياً أكثر فعالية مع PMS من g- C_3N_4 الجسيمات (BCN).

أظهر المركب $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ بنسبة 10% تحللاً متوقفاً في NPX تحت الإشعاع عند 365 نانومتر، مقارنة بالتحفيزات الضوئية الأخرى، مما حقق اختفاء NPX بنسبة 98.6% في 6 دقائق فقط. إن النقل الفعال للشحن بين هاتين المادتين هو وراء هذه الكفاءة الرائعة. على الرغم من أداء التدهور الفائق، كان المركب أقل استقراراً من المحفزات الأخرى.

وتأكدت جدوى استخدام التشعيع الشمسي في التحلل التحفيزي الضوئي للنفثالينات. تحسنت كفاءة التدهور باستخدام بعض المحفزات، أو على الأقل حافظت على نفس المستوى من الكفاءة مع البعض الآخر. بالإضافة إلى ذلك، احتفظت المحفزات الضوئية بكفاءتها في وجود أيونات متداخلة.

يساهم هذا البحث في فهمنا لدور المحفزات الضوئية شبه الموصلة في تحلل الملوثات العضوية مثل NPX. إن استقرار هذه المواد وانخفاض تكلفتها وسهولة إعدادها تجعلها عملية فعالة من حيث التكلفة لإزالة هذه الملوثات الناشئة.

الكلمات المفتاحية : نابروكسين ؛ التحلل الضوئي ؛ Co_3O_4 ؛ g- C_3N_4 مركب ؛ التباين