



Développement de catalyseurs hétérogènes pour la photodégradation du néonicotinoïde acétamipride dans l'eau

Thèse

Carolina Sayury Miyashiro

Doctorat en sols et environnement
Philosophiæ doctor (Ph. D.)

Québec, Canada



**DÉVELOPPEMENT DE CATALYSEURS HÉTÉROGÈNES POUR LA
PHOTODÉGRADATION DU NÉONICOTINOÏDE ACÉTAMIPRIDE DANS L'EAU**

Thèse

Carolina Sayury Miyashiro

Sous la direction de : Safia Hamoudi

Doctorat en sols et environnement
Philosophiae doctor (Ph.D.)

Québec, Canada

Résumé

En raison de l'utilisation généralisée de l'acétamipride dans de nombreuses régions et de ses résidus potentiels présents dans l'environnement, ce néonicotinoïde a reçu une attention considérable de la part de la communauté scientifique en quête active de méthodes efficaces assurant sa dégradation. Au cours des dernières décennies, la photocatalyse hétérogène et l'application des semi-conducteurs ont été largement étudiées pour la dégradation des polluants organiques. Cette thèse vise à développer des photocatalyseurs efficaces à base d'oxyde de zinc (ZnO), en appliquant différentes stratégies, telles que le couplage de ZnO avec des métaux et des non-métaux permettant de réduire les inconvénients possibles, tels que la recombinaison électron-trou et d'étendre l'absorption de la lumière dans le domaine du visible. Dans les études réalisées dans le cadre de la présente thèse, il a été proposé la production de photocatalyseurs par la méthode de précipitation simple et la précipitation assistée par microondes, avec dopage et co-catalyse de matériaux métalliques (Ce, Cu, Fe, Pd) et non métalliques (N et oxyde de graphène). Les différents nanomatériaux catalytiques synthétisés ont été caractérisés afin d'évaluer leur morphologie, leur structure et leurs propriétés optiques et texturales. Les photocatalyseurs ont par la suite été appliqués au processus de réaction de photocatalyse hétérogène sous la lumière visible pour la dégradation de l'acétamipride dans l'eau. Les photocatalyseurs dopés simultanément à l'azote et à l'oxyde de graphène ainsi qu'au palladium et à l'oxyde de graphène ont donné des résultats les plus prometteurs en assurant la dégradation totale de l'acétamipride au bout de 300 min à la température ambiante. Par ailleurs, afin d'améliorer les performances de dégradation du polluant, le recours aux ultrasons a été mis en œuvre de deux méthodes différentes. La première consistait à utiliser les ultrasons comme prétraitement avant la photocatalyse. La deuxième consistait en une combinaison simultanée de la cavitation ultrasonore et de la photocatalyse hétérogène. Cette dernière stratégie s'est avérée la plus efficace en permettant d'assurer une dégradation complète de l'acétamipride au bout de 120 min de réaction sonophotocatalytique. En conclusion, la présente recherche s'est révélée positive, répondant à l'objectif principal de dégradation de l'acétamipride dans l'eau, en utilisant des procédés innovants dans le domaine de la photocatalyse, qui sont simples et faciles à appliquer et à manipuler.

Abstract

Due to the widespread use of acetamiprid in many regions worldwide and its potential residues in the environment, this neonicotinoid has received considerable attention from the scientific community actively seeking effective methods to ensure its degradation. In recent decades, heterogeneous photocatalysis and the application of semiconductors have been widely studied for the degradation of organic pollutants. The present thesis aims to develop efficient photocatalysts based on zinc oxide (ZnO), by applying different strategies, such as the coupling of ZnO with metals and non-metals allowing to reduce the possible drawbacks, such as electron recombination -hole and extend the absorption of light to the visible range. In the investigations carried out within the framework of this thesis, it was proposed the production of photocatalysts by the simple precipitation method and the precipitation assisted by microwaves, with doping and co-catalysis of metallic materials (Ce, Cu, Fe, Pd) and non-metallic (N and graphene oxide). The different catalytic nanomaterials synthesized were characterized to evaluate their morphology, structure, optical and textural properties. The photocatalysts were subsequently applied to the heterogeneous photocatalysis reaction process under visible light irradiation for the degradation of acetamiprid in water. Photocatalysts doped simultaneously with nitrogen and graphene oxide as well as palladium and graphene oxide have given the most promising results by ensuring the complete degradation of acetamiprid after 300 min of reaction at ambient temperature. Furthermore, to improve the pollutant degradation performances, the use of ultrasound was implemented in two different methods. The first was to use ultrasonication as a pretreatment before photocatalysis. The second consisted of a simultaneous combination of ultrasonic cavitation and heterogeneous photocatalysis. The latter strategy has proven to be the most effective in ensuring complete degradation of acetamiprid after 120 min of sonophotocatalytic reaction. In conclusion, the present research was shown to be positive, meeting the main objective of degradation of acetamiprid in water, using innovative processes in the field of photocatalysis, which are simple and easy to apply and manipulate.

Table des matières

| | |
|--|------|
| Résumé | ii |
| Abstract..... | iii |
| Table des matières | iv |
| Liste des Figures | viii |
| Liste des Tableaux | x |
| Liste des abréviations | xi |
| Remerciements | xii |
| Préambule | xiv |
| INTRODUCTION GÉNÉRALE..... | 1 |
| Chapitre 1 : Revue bibliographique..... | 3 |
| 1. POLLUTION PAR LES NÉONICOTINOÏDES | 4 |
| 1.1. Les néonicotinoïdes..... | 4 |
| 1.2 Problématique de l'utilisation des néonicotinoïdes..... | 4 |
| 1.3 L'acétamipride..... | 6 |
| 2. PROCÉDÉS D'OXYDATION AVANCÉE ET L'APPLICATION DE L'OXYDE DE ZINC..... | 8 |
| 2.1 Procédés d'oxydation avancée..... | 8 |
| 2.2 Production de radicaux | 11 |
| 2.3 Paramètres qui interfèrent avec le processus photocatalytique | 13 |
| 2.3.1 Le pH | 13 |
| 2.3.2 La concentration du catalyseur | 13 |
| 2.3.3 La concentration initiale du polluant | 13 |
| 2.3.4 L'intensité du rayonnement et du flux lumineux | 14 |
| 2.3.5 La température | 15 |
| 2.4 Dégradation photocatalytique de néonicotinoïdes en présence de divers photocatalyseurs | 15 |
| 3. LES PHOTOCATALYSEURS : SYNTHÈSE, MODIFICATION ET PERFORMANCES POUR LA DÉGRADATION DES POLLUANTS DANS L'EAU..... | 20 |
| 3.1 Les photocatalyseurs semi-conducteurs | 20 |
| 3.2 Les méthodes de synthèse des photocatalyseurs | 21 |
| 3.3 Dopage des photocatalyseurs..... | 23 |
| 3.4 Co-catalyse | 25 |
| 3.4.1 Métaux nobles..... | 26 |
| 3.4.2 Métaux de transition | 27 |
| 3.4.3 Matériaux non métalliques..... | 28 |
| 3.5 Performances photocatalytiques du ZnO pur et ZnO dopé | 30 |

| | |
|---|----|
| 4 UTILISATION DES ULTRASONS | 34 |
| 4.1 Principe du l'ultrason..... | 34 |
| 4.2 Transmission de l'onde ultrasonore dans un milieu | 35 |
| 4.3 Facteurs influents..... | 36 |
| 4.3.1 Fréquence ultrasonique | 36 |
| 4.3.2 Intensité ultrasonique | 37 |
| 4.3.3 Température | 38 |
| 4.4 Performances du processus de cavitation avec l'application d'ultrason | 38 |
| 4.5 CONCLUSION | 41 |
| Chapitre 2 : Hypothèses et objectifs | 42 |
| 2.1 Hypothèses..... | 43 |
| 2.2 Objectifs..... | 43 |
| 2.2.1 Objectif général..... | 43 |
| 2.2.2 Objectifs spécifiques:..... | 44 |
| Chapitre 3 : Méthodologie expérimentale | 45 |
| 3.1 Synthèse de l'oxyde de zinc..... | 46 |
| 3.2 Synthèse de photocatalyseurs dopés avec des métaux et des non-métaux | 46 |
| 3.3 Synthèse du nanocomposite ZnO-oxyde de graphène..... | 47 |
| 3.4 Caractérisation des matériaux photocatalytiques | 47 |
| 3.4.1 Microscopie électronique à balayage (MEB) et énergie dispersive aux rayons X (EDX) | 47 |
| 3.4.2 Microscopie électronique à transmission (MET)..... | 48 |
| 3.4.3 Diffraction des rayons X (DRX)..... | 49 |
| 3.4.4 Détermination de la surface spécifique par la physisorption de l'azote | 50 |
| 3.4.5 Spectroscopie de photoémission aux rayons X (XPS)..... | 52 |
| 3.4.6 Spectroscopie UV-Vis | 53 |
| 3.4.7 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) | 53 |
| 3.4.8 Spectroscopie de photoluminescence (PL) | 54 |
| 3.5 L'activité photocatalytique..... | 55 |
| 3.6 Application des ultrasons en prétraitement avant la dégradation photocatalytique de l'acétamipride..... | 57 |
| 3.7 Application des ultrasons simultanément avec la dégradation photocatalytique de l'acétamipride (Sonophotocatalyse) | 58 |
| 3.7.1 Procédure d'extraction par solvant effectuée sur les échantillons avant leur analyse par chromatographie en phase gazeuse (GC) | 59 |
| 3.8 Réutilisation du catalyseur..... | 61 |
| Chapitre 4 : Visible light driven photocatalytic degradation of aqueous acetamidrid over nitrogen and graphene oxide doped ZnO composites | 62 |
| Résumé | 63 |
| Abstract..... | 64 |
| 4.1 INTRODUCTION | 65 |
| 4.2 MATERIALS AND METHODS | 67 |

| | | |
|--|--|-----|
| 4.2.1 | Materials | 67 |
| 4.2.2 | Synthesis of the catalyst ZnO and N-ZnO | 67 |
| 4.2.3 | Synthesis of the nanocomposite N-ZnO mixed with GO | 68 |
| 4.2.4 | Characterization | 68 |
| 4.2.5 | Photocatalytic activity..... | 69 |
| 4.3 | RESULTS AND DISCUSSION..... | 70 |
| 4.3.1 | Characterization | 70 |
| 4.4 | Photocatalytic efficiency on the degradation of acetamiprid | 80 |
| 4.5 | Effect of catalyst loading | 81 |
| 4.6 | Effect of acetamiprid initial concentration | 81 |
| 4.7 | Effect of reaction temperature | 83 |
| 4.8 | Photocatalyst reusability | 84 |
| 4.9 | CONCLUSION | 85 |
| Chapitre 5: The effect of palladium and graphene oxide on ZnO properties prepared by microwave hydrothermal method for acetamiprid degradation | | 86 |
| Résumé | | 87 |
| Abstract..... | | 88 |
| 5.1 | INTRODUCTION | 89 |
| 5.2 | EXPERIMENTAL METHODS | 90 |
| 5.2.1 | Materials | 90 |
| 5.2.2 | Synthesis of ZnO and Pd-ZnO nanocatalysts by microwave hydrothermal method | 91 |
| 5.2.3 | Synthesis of the co-catalyst Pd-ZnO with GO..... | 91 |
| 5.3 | Characterization of photocatalysts..... | 92 |
| 5.4 | Photocatalytic testing..... | 93 |
| 5.5 | RESULTS AND DISCUSSION..... | 94 |
| 5.5.1 | Photocatalysts characterization..... | 94 |
| 5.6 | Photocatalytic photodegradation of acetamiprid | 105 |
| 5.7 | Photocatalyst stability | 106 |
| 5.8 | CONCLUSION | 107 |
| Chapitre 6: Comprehensive solution for acetamiprid degradation: Combined cavitation method and heterogeneous photocatalysis process | | 108 |
| Résumé | | 109 |
| Abstract..... | | 110 |
| 6.1 | INTRODUCTION | 111 |
| 6.2 | EXPERIMENTAL..... | 112 |
| 6.2.1 | Materials and methods | 112 |
| 6.2.2 | Synthesis of the ZnO, N-ZnO catalysts | 113 |
| 6.2.3 | Synthesis of Pd-ZnO by microwave hydrothermal method..... | 113 |
| 6.2.4 | Synthesis of N-GO-ZnO and Pd-GO-ZnO | 114 |
| 6.2.5 | Photocatalysts characterization..... | 114 |
| 6.2.6 | Sonolysis tests..... | 115 |

| | | |
|--------|---|-----|
| 6.2.7 | Efficiency Power..... | 115 |
| 6.2.8 | Photocatalysis tests | 115 |
| 6.2.9 | Sonophotocatalysis tests | 116 |
| 6.2.10 | Reaction Sample Analysis | 116 |
| 6.3 | RESULTS AND DISCUSSION..... | 117 |
| 6.3.1 | Characterization of catalysts | 117 |
| 6.3.2 | Effect of ultrasonic power..... | 117 |
| 6.3.3 | Sonolysis as a pretreatment before heterogeneous photocatalysis | 120 |
| 6.3.4 | Sonophotocatalytic process for acetamiprid degradation | 121 |
| 6.3.5 | Reuse of N-GO-ZnO and Pd-GO ZnO catalysts during the Sonophotocatalytic process | 122 |
| 6.4 | CONCLUSION | 124 |
| | Conclusion générale | 125 |
| | Perspectives | 127 |
| | Bibliographie | 128 |
| | Annexe 1..... | 146 |

Liste des Figures

| | |
|--|----|
| FIGURE 1-1. STRUCTURE DES NÉONICOTINOÏDES (IMIDACLOPRIDE, ACÉTAMIPRIDE, THIACLOPRIDE ET THIAMÉTHOXAME). | 6 |
| FIGURE 1-2. LES PROCÉDÉS D'OXYDATION AVANCÉE (ADAPTÉ DE POYATOS ET AL., 2010) | 9 |
| FIGURE 1-3. PRINCIPE DE LA FORMATION D'UNE PAIRE ÉLECTRON-TROU. | 10 |
| FIGURE 1-4. PRINCIPE DE LA PHOTOCATALYSE SUR UNE NANOPARTICULE DE ZNO | 12 |
| FIGURE 1-5. COMPARAISON DES STRUCTURES DE BANDE DE ZNO PUR DOPÉ AVEC UN MÉTAL ET DE ZNO DOPÉ AVEC UN NON-MÉTAL. | 24 |
| FIGURE 1-6. MODÈLE THÉORIQUE D'UNE BULLE DE CAVITATION. | 35 |
| FIGURE 3-1. SYNTHÈSE DES PHOTOCATALYSEURS. | 46 |
| FIGURE 3-2. EQUIPEMENT DE DIFFRACTION DES RAYONS X (D-MAX ULTIMA III) | 50 |
| FIGURE 3-3. CLASSIFICATION IUPAC DES ISOTHERMES DE PHYSISORPTION..... | 51 |
| FIGURE 3-4. ÉQUIPEMENT DE SORPTION DE L'AZOTE.(AUTIOSORB 1C) | 52 |
| FIGURE 3-5. ÉQUIPEMENT DE SPECTROMÉTRIE INFRAROUGE (VARIAN 1000)..... | 54 |
| FIGURE 3-6. PROCÉDÉ DE PHOTOCATALYSE HÉTÉROGÈNE. | 56 |
| FIGURE 3-7. ILLUSTRATION DU PROCESSUS D'ULTRASON. | 58 |
| FIGURE 3-8. ILLUSTRATION DU PROCESSUS DE SONOPHOTOCATALYSE. | 59 |
| FIGURE 3-9. ÉTAPES D'ÉLIMINATION DES RÉSIDUS D'EAU DE L'ÉCHANTILLON D'ACÉTAMIPRIDE. | 61 |
| FIGURE 4-1. SEM IMAGES FOR: A) ZNO; B) N-ZNO; C) N-GO-ZNO AND D) N-GO-ZNO EDX ANALYSIS..... | 71 |
| FIGURE 4-2. TEM IMAGES OF A) ZNO; B) N-ZNO AND C) N-GO-ZNO. | 72 |
| FIGURE 4-3. XRD PATTERNS OF THE SYNTHESIZED MATERIALS. | 73 |
| FIGURE 4-4. FTIR SPECTRA OF THE SYNTHESIZED MATERIALS..... | 74 |
| FIGURE 4-5. (A) UV-VIS SPECTRA AND (B) ESTIMATED BAND GAP ENERGIES FROM THE TAUC PLOT. | 75 |
| FIGURE 4-6. PHOTOLUMINESCENCE SPECTRA OF THE SYNTHESIZED MATERIALS. | 76 |
| FIGURE 4-7. (A) XPS SURVEY SPECTRA; (B) HIGH-RESOLUTION ZN 2P _{3/2} CORE LEVEL SPECTRA OF ZNO, N-ZNO AND N-GO-ZNO-5 MATERIALS. | 77 |
| FIGURE 4-8. (A) ELECTROCHEMICAL IMPEDANCE SPECTROSCOPY; (B) PHOTOCURRENT OF N-ZNO AND N-GO-ZNO-5 MATERIALS. | 78 |
| FIGURE 4-9. NITROGEN PHYSISORPTION ISOTHERMS OF ZNO, N-ZNO AND N-GO-ZNO MATERIALS. | 79 |
| FIGURE 4-10. ACETAMIPRID PHOTODEGRADATION TIME PROFILES IN THE ABSENCE AND OVER BARE ZNO, N-ZNO AND N-GO-ZNO MATERIALS. CATALYST LOADING = 0.2 G/L; TEMPERATURE= 25 °C; C0= 15 PPM; ERROR BARS INDICATE STANDARD DEVIATION.... | 81 |
| FIGURE 4-11. (A) EFFECT OF N-GO-ZNO PHOTOCATALYST LOADING; TEMPERATURE= 25 °C; C0= 15 PPM; (B) EFFECT OF ACETAMIPRID INITIAL CONCENTRATION. N-GO-ZNO CATALYST LOADING = 0.2 G/L; TEMPERATURE= 25 °C. ERROR BARS INDICATE STANDARD DEVIATION..... | 82 |
| FIGURE 4-12. (A) PHOTODEGRADATION PROFILES OF THE ACETAMIPRID OVER N-GO-ZNO-5 UNDER VISIBLE LIGHT AT DIFFERENT TEMPERATURES. C0 = 15 PPM; CATALYST LOADING = 0.2 G/L. (B) ARRHENIUS PLOTS FOR THE CATALYSED AND UNCATALYSED PHOTOREACTION. ERROR BARS INDICATE STANDARD DEVIATION..... | 84 |
| FIGURE 5-1. REPRESENTATION FOR THE SYNTHESIS OF PD-GO-ZNO NANOCATALYSTS. | 92 |

| | |
|--|-----|
| FIGURE 5-2. SEM IMAGES FOR A) ZNO; B) Pd-ZNO-5; C) Pd-GO-ZNO-5; D) EDX SPECTRA ANALYSIS..... | 95 |
| FIGURE 5-3. TEM IMAGES FOR A) ZNO B) Pd-ZNO-5 AND C) Pd-GO-ZNO-5. | 96 |
| FIGURE 5-4. XRD PATTERNS OF PURE ZNO, Pd-ZNO-5 AND Pd-GO-ZNO-5, Pd-GO-ZNO-7.5 AND Pd-GO-ZNO-10..... | 97 |
| FIGURE 5-5. FTIR SPECTRA OF ZNO, Pd-ZNO, Pd-GO-ZNO-5, Pd-GO-ZNO-7.5 AND Pd-GO-ZNO-10. | 98 |
| FIGURE 5-6. A) UV–VIS SPECTRA AND B) ESTIMATED BAND GAP ENERGIES FROM THE TAUC PLOT. | 100 |
| FIGURE 5-7. N ₂ PHYSISORPTION ISOTHERMS OF ZNO, Pd-ZNO, Pd-GO-ZNO-5, Pd-GO-ZNO-7.5 AND Pd-GO-ZNO-10 MATERIALS. | 101 |
| FIGURE 5-8. THE PHOTOLUMINESCENCE SPECTRA OF PURE ZNO, Pd-ZNO, Pd-GO-ZNO-5, Pd-GO-ZNO-7.5 AND Pd-GO-ZNO-10..... | 102 |
| FIGURE 5-9. XPS HIGH RESOLUTION SPECTRA (A) ZN2P _{3/2} ; (B) O 1s; (C) Pd3D _{5/2} | 105 |
| FIGURE 5-10. ACETAMIPRID PHOTODEGRADATION TIME PROFILES IN THE ABSENCE AND OVER BARE ZNO, Pd-ZNO, Pd-GO-ZNO MATERIALS. CATALYST LOADING = 0.2 g/L; TEMPERATURE= 25 °C; C0= 15 ppm; ERROR BARS INDICATE STANDARD DEVIATION.. | 105 |
| FIGURE 6-1. SCHEMATIC REPRESENTATION OF THE SYNTHESIS OF N-ZNO. | 113 |
| FIGURE 6-2. REPRESENTATION FOR THE SYNTHESIS OF Pd-ZNO. | 114 |
| FIGURE 6-3. REPRESENTATION FOR THE SYNTHESIS OF N-GO-ZNO AND Pd-GO-ZNO. | 114 |
| FIGURE 6-4. ILLUSTRATION OF THE SONOPHOTOCATALYSIS EXPERIMENTAL SETUP..... | 116 |
| FIGURE 6-5. ACETAMIPRID SONOLYTIC DEGRADATION TIME PROFILE. TEMPERATURE: 25 °C, INITIAL ACETAMIPRID CONCENTRATION: 15 ppm. | 118 |
| FIGURE 6-6. ACETAMIPRID DEGRADATION TIME PROFILES UNDER PHOTOLYSIS, SONOLYSIS, ULTRASONIC, AND HETEROGENEOUS PHOTOCATALYSIS IN THE PRESENCE OF ZNO, N-GO-ZNO AND Pd-GO-ZNO [0.2 g/L], AT ROOM TEMPERATURE. ERROR BARS DENOTE STANDARD DEVIATION..... | 119 |
| FIGURE 6-7. EFFECT OF SONOLYSIS AS PRETREATMENT BEFORE PHOTOCATALYSIS OVER N-GO-ZNO AND Pd-GO-ZNO FOR THE DEGRADATION OF ACETAMIPRID..... | 120 |
| FIGURE 6-8. SONOPHOTOCATALYTIC ACETAMIPRID DEGRADATION TIMES PROFILES IN THE PRESENCE OF N-GO-ZNO AND Pd-GO-ZNO..... | 121 |

Liste des Tableaux

| | |
|---|-----|
| TABLEAU 1-1. PROPRIÉTÉS PHYSICOCHIMIQUES PRINCIPALES DE L'ACÉTAMIPRIDE | 8 |
| TABLEAU 1-2. PERFORMANCES PHOTOCATALYTIQUES DES CATALYSEURS À BASE DE ZNO ET TiO ₂ POUR LA DÉGRADATION DE NÉONICOTINOÏDES | 19 |
| TABLEAU 1-3. INFLUENCE DE DIVERS DOPANTS SUR L'ACTIVITÉ PHOTOCATALYTIQUE DU ZNO. | 32 |
| TABLEAU 1-4. APPLICATION D'ULTRASONS POUR LA DÉGRADATION DE POLLUANTS ORGANIQUES..... | 40 |
| TABLEAU 3-1. VARIATION DES CONDITIONS EXPÉRIMENTALES. | 56 |
| TABLE 4-1. TEXTURAL PROPERTIES. | 79 |
| TABLE 4-2. COMPARISON WITH PHOTOCATALYTIC PERFORMANCES IN THE LITERATURE FOR AQUEOUS ACETAMIPRID DEGRADATION UNDER VISIBLE LIGHT AT AMBIENT TEMPERATURE. | 83 |
| TABLE 4-3. N-GO-ZNO RECYCLING. N-GO-ZNO CATALYST LOADING = 0.2 G/L; C ₀ = 15PPM; TEMPERATURE = 25 °C; REACTION TIME = 4H..... | 85 |
| TABLE 5-1. TEXTURAL PROPERTIES OF ZNO, PD-ZNO, PD-GO-ZNO-5, PD-GO-ZNO-7.5 AND PD-GO-ZNO-10. | 101 |
| TABLE 5-2. PD-GO-ZNO-5 RECYCLING ^(A) CATALYST LOADING = 0.2 G/L; C ₀ = 15PPM; TEMPERATURE = 25 °C; REACTION TIME = 3H..... | 106 |
| TABLE. 6-1 EFFECT OF AMPLITUDE ON TEMPERATURE, ENERGY DISSIPATION, AND ACE DEGRADATION. | 118 |
| TABLE 6-2. PHOTOCATALYSTS RECYCLING DURING SONOPHOTOCATALYSIS. REACTION TIME = 2H. | 122 |
| TABLE 6-3. APPLICATION OF ULTRASOUNDS FOR DEGRADATION OF ORGANIC POLLUTANTS | 123 |

Liste des abréviations

ACE : Acétamipride
BC : Bande de conduction
BET : Brunauer–Emmett–Teller
BV : Bande de Valence
DRX : Diffraction des rayons X
EDS : Spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie
FTIR : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
GC : Chromatographie en phase gazeuse
GO : Oxyde de graphène
IUPAC : Union internationale de chimie pure et appliquée
MEB : Microscopie électronique à balayage
MET : Microscopie électronique à transmission
N-GO-ZnO : oxyde de zinc dopé avec l'azote et l'oxyde de graphène
N-GO-ZnO : oxyde de zinc dopé avec urée et l'oxyde de graphène
Pd-GO-ZnO : oxyde de zinc dopé avec le palladium et l'oxyde de graphène
UV : Ultraviolets
UV-Vis : Spectroscopie Ultraviolet-visible
XPS : Spectroscopie photoélectronique à rayons X
ZnO : Oxyde de zinc

Remerciements

Tout d'abord, je tiens à remercier la professeure Safia Hamoudi, ma superviseure, de m'avoir donné l'opportunité d'étudier à l'Université Laval et pour son soutien et ses conseils précieux tout au long de ma carrière. Le professeur Hamoudi m'a donné une liberté incroyable pour poursuivre mes propres intérêts, mais elle était toujours disponible pour prodiguer de précieux conseils et beaucoup de compréhension et de patience pour m'aider avec la langue française. Je tiens également à remercier le professeur Rosangela Bergamasco, qui m'a offert son soutien et m'a encouragé à faire ce doctorat depuis que j'étais étudiante en master.

Le travail décrit dans cette thèse n'aurait pas été possible sans l'aide de nombreuses autres personnes. Je tiens à remercier Nasima Chorfa pour son aide avec la chromatographie gazeuse et certains autres équipements de laboratoire. Richard Janvier pour son aide avec la microscopie électronique de transmission (MET). Merci au professeur Trong On Do pour m'avoir permis d'effectuer les analyses électrochimiques EIS et d'utiliser l'appareil Autolab, le spectromètre UV-Vis et le spectromètre de photoluminescence disponibles dans son laboratoire. Merci à Jorge Becerra pour la préparation et l'aide à la réalisation des échantillons pour les analyses électrochimiques. Merci à Hervé Mayamba pour sa grande aide avec l'instrument infrarouge. Suzie Côté pour l'accès aux données de microscopie électronique à balayage (MEB). Je remercie également le personnel du département des sols et de génie agroalimentaire pour toute l'assistance technique et administrative que j'ai reçue durant toute la période de mes études, surtout Sey-Hana Saing qui m'a beaucoup aidé avec l'équipement de chromatographie gazeuse.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance et mon appréciation à tous les membres actuels du groupe de recherche Safia Hamoudi. J'ai beaucoup appris d'eux depuis que j'ai commencé mes études supérieures. Nassima Chorfa, Hervé Mayamba et Ines Ayoubia m'ont aidé à gérer diverses configurations expérimentales et à organiser le laboratoire et d'autres collègues et amis Sabrina Giordani, Melline Gutart, Jorge Becerra, Vishnu Nair et Rokesh Karuppannan qui ont également travaillé sur la photocatalyse, et grands amis. J'ai pris plaisir à discuter avec eux et je sais qu'ils m'ont beaucoup appris, pour les discussions scientifiques et le soutien moral.

Je remercie le fonds conseil de recherches en sciences naturelles et en génie du Canada (CRSNG) et la Fondation canadienne pour l'innovation (FCI) pour le financement de nos recherches. Je remercie également ICNA Relief Canada pour la Bourse ICNA-Prix Khaled Belkacemi que j'ai reçue en hommage au regretté Khaled Belkacemi.

Maintenant sur le plan personnel, j'aimerais exprimer ma gratitude à tous mes amis de l'Université Laval qui ont rendu mon expérience d'études supérieures au Canada vraiment joyeuse et mémorable. En particulier, je tiens à remercier Dr. Alessandra Melo et Marianic Leclerc pour leur aide précieuse dès les premiers jours de mon arrivée à Québec et à l'Université Laval.

Enfin, et le plus important de tous, je tiens à remercier ma famille qui a contribué à mon travail de thèse à leur manière. Merci à ma mère et ma grand-mère pour leur amour, leurs encouragements et leur soutien pendant toutes les années de mes études. Cette thèse n'aurait pas été possible sans leur amour et leur soutien. Merci à tous du fond du cœur.

Préambule

Cette thèse est constituée de six chapitres. La thèse commence par une introduction générale mettant en contexte le problème de la pollution de l'eau par les pesticides et la nécessité de trouver des moyens efficaces de traitement des eaux polluées. Les chapitres 1, 2 et 3 portent sur la revue de la littérature, les hypothèses et objectifs ainsi que la méthodologie expérimentale. Les chapitres 4, 5 et 6 sont présentés sous forme d'articles scientifiques qui sont actuellement publiés, soumis ou en préparation. Ces articles sont comme suit:

Chapitre 4

Carolina Sayury Miyashiro and Safia Hamoudi (2021), Visible light driven photocatalytic degradation of aqueous acetamiprid over nitrogen and graphene oxide doped ZnO composites, RSC Advances, 11, 22508-22516.

Chapitre 5

Carolina Sayury Miyashiro and Safia Hamoudi (2021), The effect of palladium and graphene oxide on ZnO properties prepared by microwave hydrothermal method for acetamiprid degradation. Soumis à Chemosphere.

Chapitre 6

Carolina Sayury Miyashiro and Safia Hamoudi (2021), Comprehensive solution for acetamiprid degradation: Combined cavitation method and heterogeneous photocatalysis process. En préparation.

En dernier lieu, une conclusion générale et les perspectives et suggestions pour des travaux futurs sont présentées. Tout le travail expérimental a été effectué par la candidate sous la supervision de la professeure Safia Hamoudi.

Liste des contributions

Dans le cadre de ce travail de thèse de doctorat en Sols et environnement, les résultats obtenus sont présentés sous la forme d'articles et de présentations lors de conférences. Les trois articles faisant partie intégrante de cette thèse sont comme suit:

Carolina Sayury Miyashiro and Safia Hamoudi (2021), Visible light driven photocatalytic degradation of aqueous acetamiprid over nitrogen and graphene oxide doped ZnO composites, RSC Advances, 11, 22508-22516.

Carolina Sayury Miyashiro and Safia Hamoudi (2021), The effect of palladium and graphene oxide on ZnO properties prepared by microwave hydrothermal method for acetamiprid degradation. Prêt à être soumis.

Carolina Sayury Miyashiro and Safia Hamoudi (2021), Comprehensive solution for acetamiprid degradation: Combined cavitation method and heterogeneous photocatalysis process. En préparation.

La candidate est l'auteur principale de ces articles. Dans ces travaux, la candidate a conçu et réalisé toutes les expériences sous la supervision de la Prof. Safia Hamoudi.

Les résultats de cette thèse ont également été présentés sous forme de présentations lors des congrès et séminaires suivants:

C. Myashiro Sayury, S. Hamoudi, (2021), Développement de catalyseurs hétérogènes pour la photodégradation du néonicotinoïde « acétamipride » dans l'eau, 11^e édition du Conférence annuelle du Centre en Chimie Verte et Catalyse (CCVC), 8 janvier (mode virtuel).

C. Myashiro Sayury, S. Hamoudi, (2020), Développement de catalyseurs hétérogènes pour la photodégradation du néonicotinoïde « acétamipride » dans l'eau, 22 mars, Journée québécoise des étudiants Centr'Eau, Québec, Canada.

C. Myashiro Sayury, I. C. Ayouba, S. Hamoudi, (2019), Photocatalytic Degradation of Aqueous Pesticides, NABEC 2019, 16-19 Juin, Lac- Beauport, Québec, Canada.

INTRODUCTION GÉNÉRALE

De nos jours, une grande variété d'insecticides utilisés appartient au groupe des polluants émergents. Leur application massive dans les cultures et présences subséquentes dans les écosystèmes limitrophes est une préoccupation environnementale majeure (Guohong & al., 2009). Depuis quelques années, l'utilisation des néonicotinoïdes a été recommandée pour remplacer les insecticides organophosphorés et carbamates en raison de leur efficacité et mécanisme d'attaque sélective du système nerveux des insectes nuisibles aux cultures (Mejjide et al., 2018).

Les néonicotinoïdes représentent actuellement environ un quart du marché mondial des insecticides et environ 80 % du marché des traitements des semences (Sultana et al., 2018). Ces pesticides ont été largement détectés dans les eaux de surface dans les régions agricoles d'Amérique du Nord des études de Montieu-Leon et al., (2019) ils ont trouvé 8.30 ng/L dans la rivière Saint Laurent QC, bien comment dans le sud de l'Ontario thiaméthoxame a été détecté dans un échantillon aléatoire d'eau potable à une concentration de 0,28 µg/L (Sultana et al., 2018). Dans une d'autre travail de Struger et al., (2017) a été également détectée dans le sud de la province d'Ontario 190 à 1210 ng/L.

En raison de leur persistance et de leur solubilité élevée dans l'eau, de nombreuses études ont montré que les néonicotinoïdes sont transportés des champs agricoles vers les eaux de surface. Pour cette raison, dans plusieurs pays, l'utilisation de cet insecticide a été suspendue (Morrissey et al., 2015; Topal et al., 2017).

Toutefois, les effets négatifs qui résultent de la contamination aquatique par les insecticides incitent à la mise au point de technologies efficaces de traitement de l'eau. Les procédés d'oxydation avancée (POA) représentent une voie efficace pour la dégradation des polluants organiques toxiques (Komtchou et al., 2016; Vagi & Petsas, 2017). Parmi les nombreux POA's rapportés dans la littérature ouverte, deux ont attiré notre attention, à savoir la photocatalyse hétérogène et le procédé sonochimique. D'ailleurs, la dégradation oxydative photocatalytique en présence de semi-conducteurs actifs sous la lumière solaire est prometteuse et fait l'objet d'un intérêt marqué auprès de plusieurs chercheurs à travers la planète (Gangu et al., 2019; Kanan et al., 2019; Vela et al., 2019).

En photocatalyse hétérogène, le semi-conducteur le plus couramment utilisé comme

photocatalyseur est le dioxyde de titane (TiO₂), suivi de l'oxyde de zinc (ZnO) en raison de leurs propriétés photochimiques uniques et de leur faible coût. En outre, les applications photocatalytiques du ZnO ont suscité un intérêt croissant et des chercheurs ont rapporté que le ZnO présentait des propriétés photocatalytiques similaires à TiO₂ (Ahmed & Haider, 2018). De plus, le ZnO est relativement moins cher que le TiO₂. L'avantage du ZnO est la capacité d'absorber une large gamme de spectres solaires et plus de quanta de lumière que le TiO₂ (Yogendra et al., 2011). Les inconvénients majeurs du ZnO sont la large énergie de bande interdite et la photo corrosion (Gomez-Solís et al., 2015). Afin d'améliorer ces aspects, quelques stratégies comme le dopage, co-catalyse et processus physiques avec différents matériaux sont proposés (Harish et al., 2019; Sakar et al., 2019).

De nombreuses études ont été rapportées pour empêcher la recombinaison des paires électron/trou et améliorer l'activité photocatalytique du ZnO, comme l'utilisation de ZnO avec des métaux nobles (par exemple, Ag, Pt ou Pd) (Yu et al., 2016), métaux (Fe, Mg, Ca et Al) (Wu et al., 2018; Liu et al., 2012) et des non-métaux (azote, graphène et oxyde de graphène) (Hmar et al., 2016).

Par ailleurs, le procédé sonochimique impliquant l'emploi d'ultrasons s'est avéré propre, efficace et de manipulation facile. Ce procédé a reçu une attention grandissante dans la communauté scientifique et dans le milieu industriel pour diverses applications telles que la médecine, le traitement et la désinfection de l'eau, l'industrie chimique et l'industrie agroalimentaire (Zhao et al., 2019). Dans le cas du traitement des eaux polluées, la dégradation sonochimique de polluants organiques peut survenir soit par action chimique indirecte faisant suite à la génération de radicaux hydroxyles ou par action physique due au phénomène de cavitation créant de puissants jets de microbilles induisant de forts cisaillements et une élévation de la température, ce qui favorise la dégradation.

Chapitre 1 : Revue bibliographique

1. POLLUTION PAR LES NÉONICOTINOÏDES

1.1. Les néonicotinoïdes

Les néonicotinoïdes appartiennent au groupe des insecticides systémiques à la nitroguanidine fréquemment appliqués aux cultures comme traitements du sol et des semences lors de la plantation pour protéger les ravageurs des racines et des feuilles en début de saison, ainsi que par le biais de traitements foliaires de saison ultérieure. Les produits contenant de l'imidaclopride dominent désormais le marché des insecticides et sont homologués pour une utilisation sur plus de 140 cultures différentes dans 120 pays (Jeschke & Nauen, 2008).

La classe d'insecticides néonicotinoïdes a été développée et homologuée pour la première fois au début des années 1990, en partie en réponse à la résistance persistante aux ravageurs, aux préoccupations concernant l'exposition cumulative aux insecticides organophosphorés et carbamates et aux preuves croissantes reliant le développement neuronal altéré chez les enfants aux insecticides inhibiteurs de la cholinestérase (Eskenazi et al., 1999). Après le succès de l'industrie de l'imidaclopride, le développement et la vente d'autres insecticides néonicotinoïdes ont rapidement suivi après l'année 2000, en particulier l'acétamipride, le clothianidine, le dinotéfurane, le nitenpyram, le thiaclopride et le thiaméthoxame, entre autres, sous divers noms commerciaux (Jeschke et al., 2011). Les néonicotinoïdes représentent désormais la classe la plus vendue d'insecticides avec 85% sur le marché mondial (Sultana et al., 2018).

1.2 Problématique de l'utilisation des néonicotinoïdes

Les ressources en eau de la planète sont de plus en plus menacées par un large éventail de polluants, ce qui entraîne une dégradation de la qualité de l'eau dans les rivières, les lacs et les aquifères (Stehle & Schulz, 2015). La dégradation de la qualité de l'eau limite sa disponibilité pour diverses utilisations humaines et le fonctionnement de l'écosystème. En outre, la pollution de l'eau s'est aggravée dans de nombreuses régions du monde et de grandes menaces de pollution ont été identifiées en Europe, en Inde, en Amérique du Nord, en Amérique du Sud et dans certaines régions d'Afrique. On s'attend à ce que cette détérioration aggrave la menace pour la santé humaine, l'environnement et le développement

durable (Tang et al., 2019).

En raison de leur activité systémique et de leur facilité d'utilisation comme traitement des semences, les néonicotinoïdes sont extrêmement populaires pour la lutte antiparasitaire sur une large gamme de cultures (Elbert et al., 2008, Main et al., 2014). Cependant, ils présentent des propriétés chimiques qui rallongent leur persistance dans l'environnement ainsi que leur susceptibilité au transport dans les écosystèmes aquatiques par le ruissellement et le drainage des zones agricoles (Armbrust & Peeler, 2002).

Certains chercheurs ont montré que des résidus toxiques d'imidaclopride et d'autres néonicotinoïdes ont été détectés dans des plans d'eau et des investigateurs aux Pays-Bas ont trouvé des liens corrélatifs avec la réduction des populations d'insectes et animaux aquatiques et les oiseaux insectivores des terres agricoles (Van Dijk et al., 2013 ; Hallmann et al., 2014). Cependant, dans la plupart des pays, il y a un manque général de données de surveillance environnementale systématique pour identifier les niveaux de concentration de tels polluants. Pour de nombreux invertébrés aquatiques, on s'attend à ce que l'effet de l'exposition aux néonicotinoïdes soit prolongé en raison d'événements répétés d'expositions aiguës ainsi que d'expositions chroniques à de faibles niveaux (Pestana et al., 2009 ; Liess & Beketov, 2008, Roessink et al., 2013).

À l'instar d'autres pays, le Canada a dû faire face à un certain nombre de problèmes avec l'utilisation abusive des néonicotinoïdes qui nuisent aux colonies d'abeilles (Montiel-Leon et al., 2018). Dans la province de l'Ontario, le nombre le plus important d'incidents impliquant des abeilles s'est produit en 2012, où une exposition élevée aux néonicotinoïdes au cours de la saison de culture a entraîné 70 % de mortalité chez les abeilles (Cutler et al., 2014).

Les néonicotinoïdes sont extrêmement toxiques pour la plupart des insectes ravageurs. Ils sont utilisés dans le traitement des semences ou dans le traitement des sillons pour protéger les plantules des insectes piqueurs-suceurs et mâcheurs (Houchat et al., 2020).

Dans le système nerveux central, les néonicotinoïdes se lient de manière agoniste aux récepteurs nicotiques de l'acétylcholine (nAChR) post-synaptiques des invertébrés, faisant ainsi concurrence au neurotransmetteur naturel acétylcholine (ACh). Les études de toxicité sur les arthropodes suggèrent que la liaison à ces récepteurs est durable (Sánchez-Bayo & Tennekes, 2020) et que les effets létaux sont généralement retardés (Beketov & Liess, 2008).

Les structures de quatre néonicotinoïdes sont illustrées à la Figure 1-1. Ces composés sont habituellement polaires, non volatils et hydrauliquement stables (Hutson & Roberts, 1999).

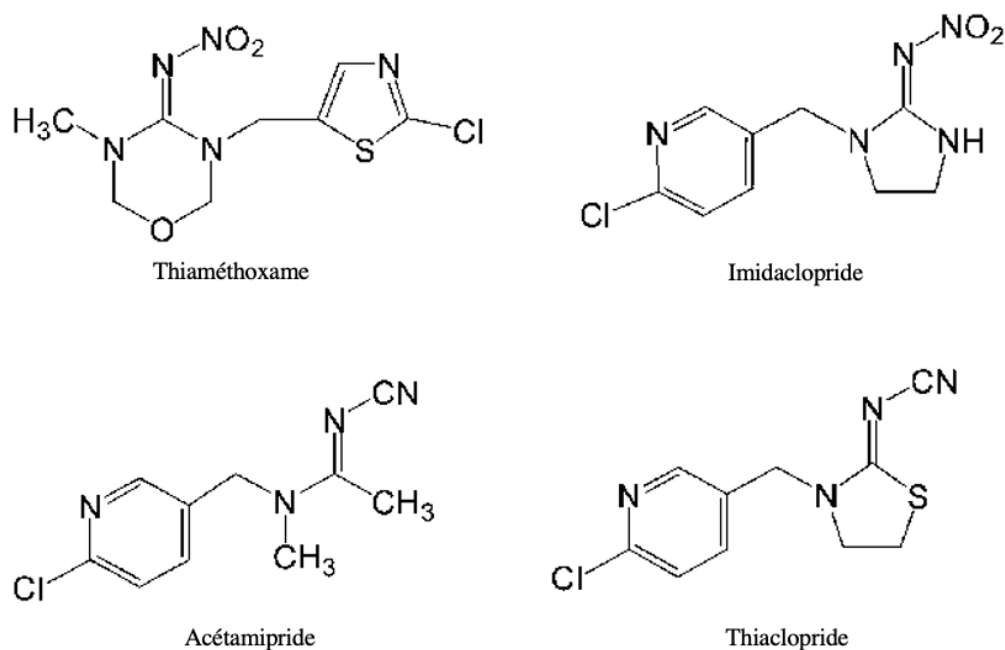


Figure 1-1 Structure des néonicotinoïdes (imidaclopride, acétamipride, thiaclopride et thiaméthoxame).

1.3 L'acétamipride

L'ACE est un insecticide systémique à large spectre appartenant à la classe des néonicotinoïdes. En raison de sa toxicité chronique relativement faible pour les mammifères et de l'absence de toxicité cumulative à long terme, il a été utilisé pour remplacer les pesticides organophosphorés et d'autres insecticides conventionnels pour lutter contre les insectes tels que les hémiptères, les thysanoptères et les lépidoptères sur les produits agricoles (Seccia et al., 2005).

L'acétamipride est un composé néonicotinoïde largement utilisé en agriculture. Le thiaclopride est le deuxième membre de la famille des insecticides chloronicotinyliques de Bayer lancée en 2000 sous la formulation Calypso®. L'acétamipride a été initialement commercialisé au Japon en 1995 par Nippon Soda. Aujourd'hui, l'acétamipride est commercialisé sous plusieurs marques telles que Mosipilan®, Epik®, Assail® et Chipco™ avec différentes formulations. Les deux insecticides appartiennent à la même classe chimique

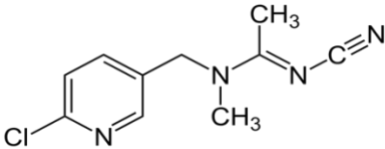
appelée cyanamides et sont principalement utilisés pour les applications foliaires, tandis que l'utilisation directe au sol est restreinte (Yu et al., 2008; Elbert et al., 2008).

La Chine, l'un des plus gros producteurs d'acétamipride, a produit en 2013, 8 000 tonnes de cet insecticide, dont 5 000 ont été exportées (Qiu et al., 2013). En raison de son utilisation intensive, ce pesticide a été détecté dans les eaux de surface à des concentrations de 20–380 ng L⁻¹ (Sánchez-Bayo & Hyne, 2014); 2,7–59,3 ng L⁻¹ (Struger et al., 2017); 2–410 ng L⁻¹ (Kreuger et al., 2010); jusqu'à 41 µg L⁻¹ (Anderson et al., 2013) et aussi dans des échantillons d'eaux usées (50 ng L⁻¹ (Bernabeu et al., 2011)) à différents endroits dans le monde.

La présence d'acétamipride dans l'environnement peut aussi présenter des risques pour la santé humaine. Sur la base d'un travail antérieur de Kimura-Kuroda et al. (2012), l'autorité européenne de sécurité des aliments (EFSA) a récemment rendu un avis scientifique concluant qu'une exposition chronique à l'ACE pourrait affecter le développement et le fonctionnement neuronaux chez l'homme (EFSA J., 2013). Une étude plus récente a associé l'exposition chronique à cet insecticide à certains effets néfastes sur la santé humaine, notamment la perte de mémoire et les tremblements des doigts (Marfo et al., 2015).

De plus, l'acétamipride s'est avéré plus efficace contre les ravageurs tels que l'aleurode du tabac (*Bemisia tabaci*), lorsqu'il est utilisé en pulvérisation foliaire, que lorsqu'il est appliqué directement sur le sol (Palumbo et al., 2001). Par ailleurs, il a été démontré que l'acétamipride avait un impact négatif sur le comportement de l'abeille domestique à des doses sub-létales (Hassani et al., 2008) et s'est également avérée favoriser des effets négatifs à des concentrations pertinentes pour l'environnement (Christen et al., 2017). Le tableau 1-1 ci-dessous présente les principales caractéristiques de l'acétamipride.

Tableau 1-1 Propriétés physicochimiques principales de l'acétamipride

| Acétamipride | |
|----------------------|--|
| Nom chimique | (E)-N-[(6-Chloro-3-pyridinyl)méthyl]-N'-cyano-N-méthyléthanimide |
| Formule chimique | C ₁₀ H ₁₁ ClN ₄ |
| Structure |  |
| Masse moléculaire | 222,68 g mol ⁻¹ |
| Densité relative | 1,33 g cm ⁻³ |
| Solubilité (pH7) | 2950 mg L ⁻¹ (a 25 °C) |
| Persistance d'action | Demi-vie sur le sol comprise entre 1 et 8 jours. |

2. PROCÉDÉS D'OXYDATION AVANCÉE ET L'APPLICATION DE L'OXYDE DE ZINC

2.1 Procédés d'oxydation avancée

En raison de la préoccupation mondiale croissante pour la protection de l'environnement, le concept de technologies d'oxydation avancées pour le traitement de l'eau et des eaux usées a été conçu. À ce jour, les études soutiennent toujours le processus d'oxydation avancé (POA) comme les méthodes innovantes de traitement de l'eau et des eaux usées les plus prometteuses et compétitives pour l'élimination des composés organiques (Oller et al., 2011).

Les POA's sont l'une des technologies viables capables de décomposer les polluants organiques persistants présents dans les eaux. La décomposition des molécules toxiques est facilement accomplie par la formation de radicaux hydroxyles (Sharma et al., 2011).

Le principe des POA's est basé sur la production in situ d'espèces radicalaires extrêmement oxydantes telles que les radicaux hydroxyles OH°, responsables de la dégradation voir de la minéralisation des polluants organiques. La minéralisation conduit à la production de CO₂, H₂O et acides minéraux correspondants à partir des constituants présents dans le polluant (Deng & Zhao, 2015).

Les POA's peuvent être regroupés en deux grandes catégories (Zaviska et al., 2009 ;

Poyatos et al., 2010) telles que présentées à la Figure 1-2, à savoir les procédés homogènes et les procédés hétérogènes.

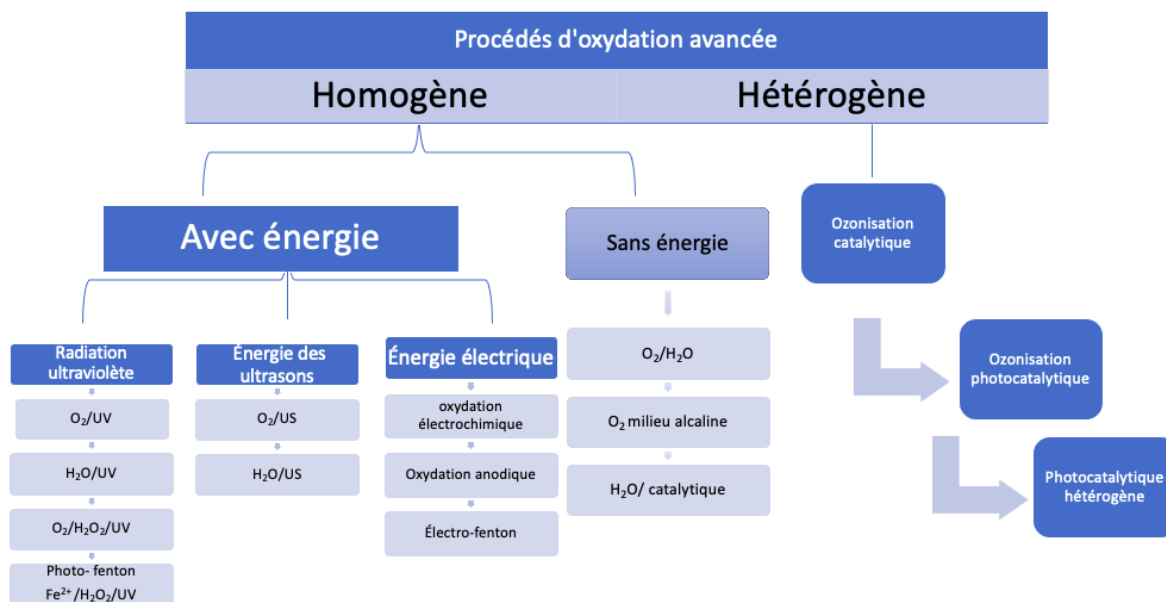


Figure 1-2 Les procédés d'oxydation avancée (Adapté de Poyatos et al., 2010)

- 1) Les procédés d'oxydation homogène sont opérés en présence d'une source d'énergie qui peut être des radiations ultraviolettes, des ultrasons ou de l'énergie électrique. Ces procédés peuvent aussi être opérés sans source externe d'énergie où l'on utilise entre autres l'ozone en milieu alcalin ou la combinaison O_3/H_2O_2 ou alors la catalyse homogène.
- 2) Les procédés d'oxydation hétérogène comprennent l'ozonation catalytique et photocatalytique ainsi que la photocatalyse hétérogène. Dans ce cas, la réaction a lieu dans un milieu triphasique où le catalyseur est un solide alors que le polluant est dissous dans l'eau et l'agent oxydant est un gaz (oxygène ou ozone).

Les POA's présentent l'avantage de fonctionner dans des conditions naturelles de pression et de température ce qui les rend relativement moins dispendieux que d'autres procédés classiques nécessitant une grande énergie pour réaliser le même travail (Boczka & Fernandes, 2017).

La photocatalyse hétérogène sous la lumière solaire est basée sur l'utilisation d'un

catalyseur photosensible au rayonnement naturel pour accélérer la vitesse de la réaction chimique (Robert & Malato, 2002). Ce procédé est le plus prometteur et a fait l'objet, ces dernières années, de nombreuses études (Malato et al., 2009 ; Plantard et al., 2012 ; Liu et al., 2018).

Au cours des dernières décennies, des progrès intéressants ont été accomplis dans le développement de nouveaux matériaux photocatalytiques à base de semi-conducteurs et de leurs applications potentielles dans divers domaines. Des domaines tels que la réduction de CO₂, (Marszewski et al., 2015) l'assainissement de l'environnement (Park et al., 2010), la synthèse organique, et la désinfection bactérienne (Pelaez et al., 2012).

La photocatalyse hétérogène consiste à irradier naturellement ou artificiellement un matériau catalytique semi-conducteur intrinsèque ou extrinsèque. Le premier est un matériau pur tandis que le second contient des impuretés appelées dopants (Liqiang et al., 2003). Le semi-conducteur est photo- excité par des photons d'énergie égale ou supérieure à la largeur de la bande interdite (énergie de gap optique). La bande interdite du semi-conducteur conduit au passage des électrons de la bande de valence à la bande de conduction, laissant un trou dans la bande de valence (Figure 1-3) (Yasui et al., 2019).

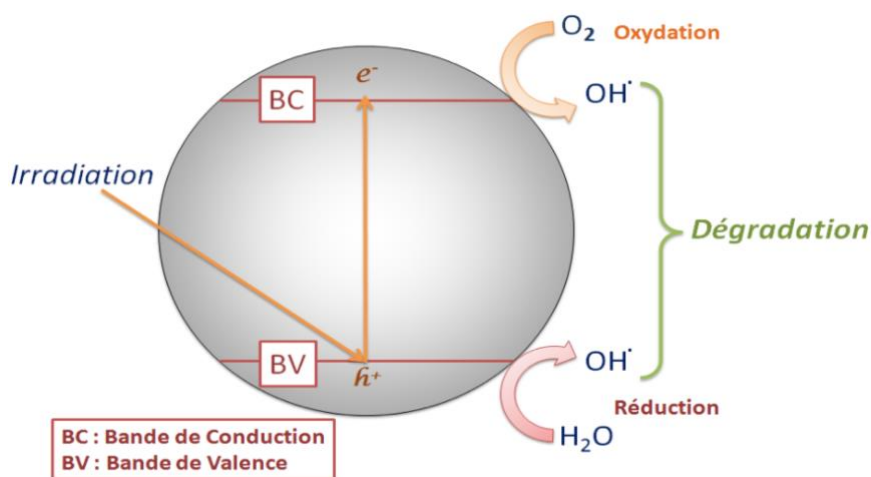


Figure 1-3 Principe de la formation d'une paire électron-trou.

Un électron est alors photo-libéré dans le semi-conducteur et effectue une transition énergétique de la bande de valence (BV) à la bande de conduction (BC) du semi-conducteur. Lors de cette transition, des lacunes électroniques, communément appelées des

trous notés h^+ , et une surcharge d'électron noté e^- sont créés dans le matériau (équation 1).



Ces paires électrons-trous générés par le phénomène photo-induit peuvent être recombinaisons par différents processus de recombinaisons des charges e^- et h^+ intervenant dans le volume ou à la surface du semi-conducteur créant une perte énergétique (Minero & Vione, 2006).

Une fois photo-générées, les charges peuvent évoluer de diverses manières :

- Recombinaison, en volume ou à la surface du semi-conducteur, en libérant leur énergie sous forme de chaleur et/ou de lumière (photons).
- Piégeage en surface ou dans le volume du semi-conducteur, ce qui permet d'augmenter leur durée de vie. Néanmoins, il faut que ces charges restent suffisamment mobiles pour migrer à la surface et réagir avec les espèces adsorbées.
- Réaction avec les accepteurs d'électrons et les donneurs d'électrons adsorbés à la surface du catalyseur pour former par exemple des radicaux hydroxyles OH^\bullet . Parmi les facteurs limitant l'efficacité du processus photocatalytique, il faut considérer la réaction de recombinaison électron-trou dans le volume de la particule ou à la surface (Byrne et al., 2015).

2.2 Production de radicaux

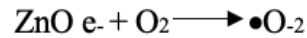
Dans le cas d'une réaction photocatalytique dans un milieu liquide et en présence d'oxygène, les trous réagissent pour produire des radicaux hydroxyles très réactifs (OH^\bullet) à partir d'une simple oxydation de l'eau ou d'ions hydroxyles superficiels (OH^-). Ces radicaux OH^\bullet très oxydants sont responsables de la dégradation du polluant (2 et 3).



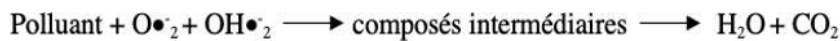


Certaines études récentes ont montré que le mécanisme de dégradation n'est pas exclusivement par le radical hydroxyle, mais aussi par d'autres espèces radicalaires telles que (O_2 , OH_2 , etc.) formées par la capture d'électrons photo-générés (Sobczyński & Dobosz 2001; Cai et al., 2016).

Parallèlement, les électrons piégés par l'oxygène moléculaire (O_2) peuvent former des radicaux super oxydes ($\text{O}_2^{\bullet-}$) selon l'équation (4). Cette réaction limite les phénomènes de recombinaison et améliore ainsi l'efficacité du procédé. Ces différents radicaux ($\text{O}_2^{\bullet-}$, OH^{\bullet}) peuvent ainsi réagir avec le polluant qui se dégrade selon l'équation (5) (Ong et al., 2018).



(4)



(5)

Ces mécanismes sont schématisés sur la Figure 1-4. Il est important que ces réactions, entre les molécules et les trous ou les électrons, se produisent dans un environnement proche du fait de la faible durée de vie des radicaux, de l'ordre de la nanoseconde et de leurs fortes réactivités.

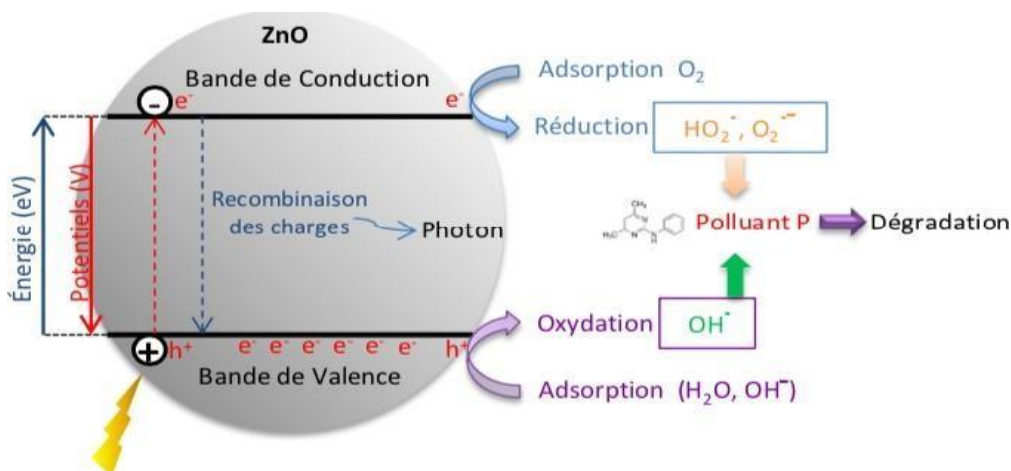


Figure 1-4 Principe de la photocatalyse sur une nanoparticule de ZnO

Pour favoriser au maximum l'activité photocatalytique et diminuer la recombinaison des porteurs de charge, on augmente la surface du matériau le plus possible et on diminue le volume interne. C'est donc pourquoi les nanoparticules sont largement étudiées comme photocatalyseurs (Nakata & Fujishima, 2012). Afin d'agrèger ces aspects, d'autres matériaux comme les métaux nobles et les non-métaux sont ajoutés aux semi-conducteurs.

2.3 Paramètres qui interfèrent avec le processus photocatalytique

2.3.1 Le pH

Le pH est l'un des paramètres physico-chimiques du milieu réactionnel ayant un impact sur la dégradation photocatalytique, il affecte à la fois la charge de surface des particules du photocatalyseur, la taille de ses agrégats, l'énergie des bandes de conduction et de valence, les équilibres des réactions radicalaires et éventuellement la nature des espèces à dégrader (Piscopo et al., 2001).

2.3.2 La concentration du catalyseur

À partir d'une certaine valeur de concentration en catalyseur, la vitesse de réaction devient indépendante de la quantité de catalyseur. Cette limite dépend de la géométrie et des conditions de travail du photoréacteur (Ahmed et al., 2011). En effet, pour une quantité bien définie de catalyseur, il est nécessaire de bien connaître la surface de catalyseur effectivement, quand la quantité de catalyseur est très grande, la lumière atteint difficilement le cœur du réacteur (Chakrabarti & Dutta, 2004).

Dans tous les cas, un effet d'écran se produit quand la quantité de catalyseur est très grande. La vitesse de réaction diminue à cause d'une opacité de la solution qui empêche le catalyseur d'être illuminé. De plus, la taille des particules a aussi une influence sur l'opacité de la solution (Muruganandham & Swaminathan, 2006).

2.3.3 La concentration initiale du polluant

L'effet de la variation de la concentration initiale de polluant sur la dégradation photocatalytique a été étudié par plusieurs auteurs (Chakrabarti & Dutta, 2004; Reza et al., 2017). Ces auteurs rapportent dans leurs travaux de recherche que la vitesse ou le taux de

dégradation des composés organiques augmente avec l'augmentation de la concentration initiale jusqu'à un certain niveau de concentration. Au-delà de ce niveau, l'accroissement de la concentration entraîne la diminution de la vitesse ou du taux de dégradation.

À mesure que les concentrations initiales augmentent, les molécules sont absorbées sur la surface en formant une monocouche jusqu'à atteindre le niveau critique de catalyseur et une quantité importante de lumière est absorbée par les molécules. Par conséquent, la pénétration de la lumière sur la surface du catalyseur diminue.

La génération de radicaux hydroxyles diminue tandis que les sites actifs sont occupés par des molécules organiques. Le polluant absorbé par le photocatalyseur inhibe également la réaction entre les molécules adsorbées avec les trous positifs photo-induits, car il n'y a pas de contact direct du semi-conducteur avec le polluant (Ahmed et al., 2011).

2.3.4 L'intensité du rayonnement et du flux lumineux

Le rayonnement est défini en fonction de l'énergie nécessaire à l'activation du semi-conducteur utilisé, la longueur d'onde devant être telle qu'elle fournisse l'énergie minimale nécessaire pour promouvoir les électrons de la bande de valence à la bande de conduction. Chaque semi-conducteur nécessite une énergie minimale (E_g) associée à une longueur d'onde donnée pour être activée (Bora & Mewada, 2017).

La longueur d'onde et l'intensité de la source de lumière UV affectent la dégradation des composés organiques en solution aqueuse à l'aide d'un système photocatalytique. L'irradiation UV artificielle est plus reproductible que la lumière du soleil dans plusieurs études (Stasinakis, 2008; Yasui et al., 2019; Arcanjo et al., 2018). Cependant, l'énergie solaire, en raison de son abondance et de sa nature non dangereuse, a été étudiée comme source de lumière alternative économique.

Aux fortes intensités lumineuses, il y a plus de photons par unité de temps et par unité de surface. Ainsi, les chances d'activation des photons sur la surface du catalyseur augmentent et donc le pouvoir photocatalytique est plus fort. Cependant, à mesure que l'intensité lumineuse augmente, le nombre de sites d'activation reste le même, de sorte que la vitesse de réaction n'atteint qu'un certain niveau maximum, même si l'intensité lumineuse continue à augmenter (Konstantinou & Albanis, 2004).

2.3.5 La température

Il est généralement admis que la température joue un rôle mineur, car sa contribution énergétique à l'excitation électronique du catalyseur est faible. Cependant, de forts changements de température entraîneront des modifications des propriétés du catalyseur, ce qui est susceptible de modifier la vitesse de dégradation (20 et 80 °C), la dépendance de la vitesse de réaction vis-à-vis de la température est faible. Par ailleurs, le phénomène de recombinaison des paires d'électrons-trous augmente avec la température, ce qui réduit globalement l'activité photocatalytique (Gaya & Abdullah, 2008).

2.4 Dégradation photocatalytique de néonicotinoïdes en présence de divers photocatalyseurs

L'une des principales applications de la photocatalyse à semi-conducteurs concerne la purification des eaux usées. En photocatalyse, le rôle principal de ces semi-conducteurs est de transférer l'énergie de la lumière sur le porteur de charge (Zhao et al., 2015). TiO_2 et ZnO sont des semi-conducteurs à large bande interdite avec une forte absorption dans les UV, ce qui les rend idéaux pour la photodégradation efficace de nombreuses impuretés organiques. Le tableau 1-2 résume les performances de photocatalyseurs à base de TiO_2 et ZnO dans la dégradation de divers néonicotinoïdes dans l'eau.

Les nanoparticules de ZnO ont montré une bonne efficacité photocatalytique pour la dégradation de plusieurs contaminants organiques en raison de leur grande capacité d'absorption, leur bande interdite large et leur non-toxicité. Le tableau 1-2 montre les travaux basés le processus utilisant du ZnO et d'autres semi-conducteurs pour la dégradation de néonicotinoïdes.

En ce qui concerne les études utilisant l'imidaclopride, on peut observer qu'une dégradation supérieure à 80% s'est produite avec l'utilisation de ZnO (Yari et al., 2019, Kanwal et al., 2018, Rozsa et al., 2019, Derbalah et al., 2019). Cependant, nous pouvons observer que la concentration initiale de polluants pour les études de Rozsa et al. (2019) et de Derbalah et al. (2019) était relativement faible par rapport à la quantité de catalyseur appliquée, ce qui a certainement contribué à augmenter la dégradation. Cette concentration élevée en catalyseur nuit à la viabilité du processus. Un autre fait qui attire l'attention sur les résultats de Derbalah et al. (2019) est la comparaison entre la taille des particules de ZnO où,

avec l'application de nanoparticules, une augmentation de 30% par rapport à la plus grande taille de particules a été obtenue. Cela démontre l'efficacité accrue des particules nanométriques de ZnO dans la dégradation de l'acétamipride.

Les résultats obtenus dans les travaux de Zabar et al. (2012) et Fenoll et al. (2015), présente des résultats similaires et le temps de réaction. Mais les deux utilisés dans les différentes sources de rayonnement, prouvant que l'application en lumière visible est capable de dégrader presque 100% des composés polluants.

Dans les résultats de Khan et al (2010), nous pouvons vérifier aussi l'influence significative de l'utilisation de la lumière solaire uniquement, avec une dégradation de 35% à 88% avec du TiO₂.

Les paramètres de dégradation optimaux sont cruciaux pour la conception et l'application efficaces du processus d'oxydation photocatalytique afin d'assurer un fonctionnement durable. L'application de cette technique avec l'ajout de peroxydes et d'agents oxydants aux eaux usées nécessite des recherches supplémentaires pour parvenir à une élimination stable des polluants, en optimisant les paramètres de traitement pour la photodégradation efficace de nombreuses impuretés organiques. Le tableau 1-2 résume les performances de photocatalyseurs à base de TiO₂ et ZnO dans la dégradation de divers néonicotinoïdes dans l'eau.

Les nanoparticules de ZnO ont montré une bonne efficacité photocatalytique pour la dégradation de plusieurs contaminants organiques en raison de leur grande capacité d'absorption, leur bande interdite large et leur non-toxicité. Le tableau 1-1 montre les travaux basés le processus utilisant du ZnO et d'autres semi-conducteurs pour la dégradation de néonicotinoïdes.

En ce qui concerne les études utilisant l'imidaclopride, on peut observer qu'une dégradation supérieure à 80% s'est produite avec l'utilisation de ZnO (Yari et al., 2019, Kanwal et al., 2018, Rozsa et al., 2019 ; Derbalah et al., 2019). Cependant, nous pouvons observer que la concentration initiale de polluants pour les études de Rozsa et al. (2019) et de Derbalah et al. (2019) était relativement faible par rapport à la quantité de catalyseur appliquée, ce qui a certainement contribué à augmenter la dégradation. Cette concentration élevée en catalyseur nuit à la viabilité du processus. Un autre fait qui attire l'attention sur les résultats de Derbalah et al. (2019) est la comparaison entre la taille des particules de ZnO

où, avec l'application de nanoparticules, une augmentation de 30% par rapport à la plus grande taille de particules a été obtenue. Cela démontre l'efficacité accrue des particules nanométriques de ZnO dans la dégradation de l'acétamipride.

Les résultats obtenus dans les travaux de Zabar et al. (2012) et Fenoll et al. (2015), présente des résultats similaires et le temps de réaction. Mais les deux utilisés dans les différentes sources de rayonnement, prouvant que l'application en lumière visible est capable de dégrader presque 100% des composés polluants.

Dans les résultats de Khan et al (2010), nous pouvons vérifier aussi l'influence significative de l'utilisation de la lumière solaire uniquement, avec une dégradation de 35% à 88% avec du TiO₂.

Les paramètres de dégradation optimaux sont cruciaux pour la conception et l'application efficaces du processus d'oxydation photocatalytique afin d'assurer un fonctionnement durable. L'application de cette technique avec l'ajout de peroxydes et d'agents oxydants aux eaux usées nécessite des recherches supplémentaires pour parvenir à une élimination stable des polluants, en optimisant les paramètres de traitement.

Du point de vue de la cinétique, diverses équations de vitesse sont généralement utilisées pour représenter l'évolution de la cinétique de dégradation d'une molécule. Pour représenter les vitesses de dégradation de polluants, les cinétiques mises en jeu sont décrites par divers modèles mathématiques (Berberidou et al., 2017; Koseira et al., 2017 Wang et al., 2001).

À ce jour, il n'existe pas de loi cinétique universelle permettant de représenter le taux de dégradation des polluants organiques, en fonction du flux de photons et de la concentration en polluants. Cependant, il a été observé que le modèle cinétique Langmuir-Hinshelwood (L-H) avait été étudié par plusieurs chercheurs avec différents catalyseurs et contaminants, et il semble être généralement admis que ce modèle décrit le mieux les réactions (Ohtani 2013 ; Sarkar et al., 2014).

Le modèle cinétique L-H décrit la cinétique de photodégradation comme un pseudopremier ordre et analyse l'existence des étapes d'adsorption du contaminant à la surface du photocatalyseur, de la réaction de surface et de la désorption des produits de la réaction (Ohtani 2010 ; Sarkar et al., 2014). L'équation proposée pour le modèle L-H représente un mécanisme réactionnel dans lequel coexistent deux paramètres, une adsorption

avant l'équilibre et une réaction de surface lente. Mathématiquement, cela peut être exprimé par l'équation 6.

$$\theta = \frac{KC}{1+KC+KS+CS} \quad (6)$$

Tableau 1-2 Performances photocatalytiques des catalyseurs à base de ZnO et TiO₂ pour la dégradation de néonicotinoïdes

| Insecticides | Concentration des insecticides (mg/L) | Catalyseur | Concentration du Catalyseur (mg/L) | Lumière (λ (nm)) | Température °C | % Abattement | Temps (min) | Références |
|---|---------------------------------------|---|------------------------------------|------------------------|----------------|-------------------------|-------------------|-----------------------|
| Imidaclopride | 100 | ZnO TiO ₂ | 100 | UV (254) | 25 | 82 88 | 20 20 | Yari et al., 2019 |
| Imidaclopride Thiaméthoxame Acétamipride | 0.1 | TiO ₂ - ZnO | 200 | Lumière visible | 23 | 92-98 90-97 80-95 | 120 120 120 | Fenoll et al., 2015 |
| Imidaclopride | 20 | ZnO ZnOAg 3% | 20.0 20.0 | UV | 25 | 58 98 | 80 80 | Kanwal et al., 2018 |
| Imidaclopride | 25.5 | TiO ₂ /O ₂ | 1000 | UV (254) | 20 | 100 | 20 | Rozsa et al., 2019 |
| Imidaclopride Thiaméthoxame Clothianidine | 100 | TiO ₂ | 7.7 | UVA (355) | 28 | 98 90 92 | 120 | Zabar et al., 2012 |
| Acétamipride | 22.2 | TiO ₂ Lumière visible | 1000 | UV (340) | -- | 88 35 | 80 | Khan et al., 2010 |
| Imidaclopride | 7.7 | ZnO (normal) + H ₂ O ₂ ZnO (nano) + H ₂ O ₂ | 1000 | Lumière visible 300 | 20 | 70 (a) 98 (a) | 480 480 | Derbalah et al., 2019 |

(a) Analyse basée sur le carbone organique total (COT)

3. LES PHOTOCATALYSEURS : SYNTHÈSE, MODIFICATION ET PERFORMANCES POUR LA DÉGRADATION DES POLLUANTS DANS L'EAU

3.1 Les photocatalyseurs semi-conducteurs

Au cours des dernières années, les nano-semi-conducteurs, y compris TiO_2 , ZnO , SiO_2 , Fe_2O_3 , CdS , ZnS , etc. ont été de plus en plus utilisés pour répondre à certains problèmes environnementaux par plusieurs applications telles que les cellules solaires, le fractionnement de l'eau pour produire de l'hydrogène, les capteurs (Fortunato et al., 2012). Pour que le semi-conducteur puisse être efficace, certaines propriétés doivent être : (i) photo-répondeurs (ii) être stables en termes de corrosion chimique, biologique et légère (iii) haute activité dans la région UV-vis (iv) bon marché et (v) pas de toxicité (Akerdi & Bahrami 2019).

Les semi-conducteurs dans la méthode photocatalytique peuvent être plus rentables en raison de leurs méthodes de préparation peu coûteuses, de leur durée d'utilisation plus longue, de leur technologie simple et peu coûteuse (appareil de fonctionnement), sans boues (pollution secondaire) à la fin du traitement, sans besoin d'ajouter des auxiliaires chimiques. Par ailleurs, le procédé photocatalytique utilise des sources d'énergie propres (lumière du soleil ou lampes à faible consommation d'énergie) et permet d'atteindre un rendement élevé en utilisant une faible quantité de semi-conducteurs (Pelaez et al., 2012).

En utilisant un semi-conducteur dans le processus photocatalytique, l'élimination complète et la minéralisation du polluant sont réalisables. Cependant, dans certaines méthodes de traitement, les contaminants sont juste transférés d'un milieu à un autre.

En outre, la dernière décennie a été témoin d'un intérêt croissant pour les applications photocatalytiques du ZnO en raison du fait que les chercheurs ont rapporté que le ZnO présentait des propriétés photocatalytiques plus impressionnantes que le TiO_2 largement étudié (Lee et al., 2016).

La mobilité électronique du ZnO est environ deux ordres de grandeur supérieure à celle des nanomatériaux à base de TiO_2 . Ainsi, il est plus facile pour les porteurs de charge photo-générés de migrer vers la surface des nanomatériaux à base de ZnO . L'excellente efficacité photocatalytique du ZnO provient également de la création de sites de défauts qui empêchent la recombinaison électron-trou par absorption de photons. Cela vient de l'ajout

d'autres matériaux par les méthodes de dopage, co-catalyse ou d'imprégnation.

L'oxyde de zinc est un semi-conducteur à large bande interdite avec une grande énergie de liaison à l'exciton de 60 meV et une bande interdite de 3,37 eV. Ces deux propriétés le rendent approprié pour une variété d'applications environnementales, optiques et électroniques. Les nanoparticules semi-conductrices de ZnO présentent une excellente efficacité photocatalytique contre les contaminants organiques en raison de leur nature non toxique, large bande interdite et bonne efficacité quantique (Kolodziejczak-Radzimska & Jesionowski, 2014 ; Schneider & Lim, 2019).

3.2 Les méthodes de synthèse des photocatalyseurs

Dans ce qui suit, l'emphase est mise sur le photocatalyseur à base de ZnO. De nombreuses méthodes permettant de synthétiser le ZnO et des nanocomposites de ce dernier sont rapportées dans la littérature. Plusieurs paramètres doivent être maîtrisés, à savoir la taille, la structure cristalline et la forme, pour obtenir des nanoparticules actives. Il existe deux voies de synthèse, à savoir, les méthodes basées sur la chimie et les méthodes physiques. Les premières mettent en œuvre des synthèses solvothermales, hydrothermales et sol-gel (Hu et al., 2013).

Ces synthèses constituent une succession de réactions entre un ou plusieurs précurseurs (solubles ou insolubles) en présence de solvants aqueux ou non aqueux dans un système fermé. Les méthodes physiques offrent une grande variété de matrices hôtes (chimisorption) et la possibilité de contrôler facilement l'épaisseur, la composition de l'environnement local des nanoparticules, indépendamment de la matrice (Mattox 2002; Hu et al., 2013). Certaines méthodes seront brièvement expliquées ci-dessous à partir du travail de Shi et al., (2014).

Synthèse Sol-gel : une suspension de "sol" est préparée puis convertie ensuite en gels visqueux et en matières solides par des réactions d'hydrolyse, de condensation et de polymérisation. Plusieurs facteurs, tels que la nature du groupe alkyle, la concentration de chaque précurseur, la température, le rapport molaire eau sur alcoolate et la présence de catalyseurs acides ou basiques, peuvent affecter la taille des nanoparticules de ZnO. Le désavantage de la méthode est le coût élevé des précurseurs.

Synthèse Hydro(solvo)thermale : La synthèse hydrothermale est un processus basé

sur des réactions qui se produisent en présence d'un équilibre entre l'eau liquide et l'eau vapeur sous une température et une pression élevée ($T > 100^{\circ}\text{C}$ et $P > 1$ bar). Le traitement hydrothermal permet de cristalliser des matériaux céramiques dont la vitesse de cristallisation est trop lente dans les conditions standards ou de précipiter des phases qui ne sont pas stables dans ces conditions. La réaction se fait, généralement, sous une pression autogène qui correspond à la pression de vapeur saturante de la solution à température et composition de solution données. Quand synthèse a lieu dans un milieu solvolytique (autre que l'eau), on parle alors de synthèse solvothermale.

Méthode de dépôt en phase vapeur (VPM) : pour le processus de VPM, la masse métallique de zinc est placée dans la chambre à vide, puis elle fond et se vaporise en gaz sous vide et à la température de vaporisation. Ensuite, le zinc vaporisé forme des particules lorsqu'il est refroidi par mélange avec du gaz froid. Cette synthèse de nanoparticules de ZnO nécessite des températures élevées comprises entre 500 et 1500 °C, ce qui représente un désavantage.

Précipitation : Dans ce procédé, le catalyseur est formé par la technique de précipitation interrompue goutte à goutte. L'astuce de base a été de synthétiser et d'étudier les nanomatériaux in situ, c'est-à-dire dans le même milieu liquide, en évitant les changements physiques et l'agrégation de minuscules cristallites. La synthèse impliquait la réaction entre le matériau constituant dans un solvant approprié. Le dopant est ajouté à la solution mère avant la réaction de précipitation. Cette méthode ne nécessite pas de pressions et de températures élevées, elle est facile et simple à mettre en œuvre pendant longtemps (Ferraz et al., 2004).

Méthode de synthèse assistée par les micro-ondes : Depuis la fin des années 1980, la synthèse assistée par micro-ondes a été utilisée dans la préparation de matières organiques, organométallique et peptide et seulement au cours des deux dernières décennies, l'exploration de cette méthode a été introduite dans le domaine de la synthèse de matériaux inorganiques (Kappe 2004). Un avantage frappant de la synthèse assistée par micro-ondes, qui différencie fortement cette méthode des méthodes classiques, est le temps de réaction réduit ainsi que l'apport de chaleur homogène due à l'interaction quasi instantanée du champ électromagnétique avec le matériau traité plutôt qu'avec la surface, chauffage (Dabrowska et al., 2018).

La présente recherche a étudié deux méthodes de production de nanocatalyseurs simples et faciles, la précipitation et la méthode des micro-ondes pour la production de semi-conducteurs.

3.3 Dopage des photocatalyseurs

Compte tenu des problèmes énergétiques et environnementaux, l'utilisation efficace de la lumière visible comme source d'énergie est souhaitable. Près de 40% de la lumière du soleil contient des photons visibles, tandis qu'environ 4 à 5% de la lumière du soleil se trouve dans la région UV. Les semi-conducteurs ont généralement un large gap, avec une absorption optique dans la région UV (<400 nm) (Palaez et al., 2012).

De nombreuses recherches ont tenté d'améliorer les performances photocatalytiques des semi-conducteurs dans la bande de lumière visible en incorporant des composants supplémentaires dans la structure semi-conductrice ou en utilisant des matériaux avec une bande interdite plus étroite pour permettre l'absorption dans la région visible, comme le dopage avec des ions, métaux nobles, et couplage avec d'autres semi-conducteurs (Ma et al., 2019). De plus, l'activation avec la lumière visible conduit à inhiber la recombinaison des paires électron-trou excité.

Le dopage est une méthode qui consiste à insérer des atomes ou des ions exogènes dans une structure de matériau cristallin, afin de modifier la structure du cristal. Le dopage peut être adopté pour modifier les propriétés physiques et chimiques du ZnO en incorporant des impuretés telles que des métaux ou des non-métaux, afin de diminuer l'énergie de la bande de valence du ZnO et de réduire l'énergie de la bande interdite de la région UV à la région du visible (Ohtani 2010 ; Ong et al., 2018).

Un atome de métal dopant ou des atomes non métalliques peuvent modifier les propriétés photoélectriques du ZnO pour étendre sa réponse spectrale à la région de la lumière visible, car il peut réduire efficacement la bande interdite des semi-conducteurs (Yu et al., 2016). Les atomes métalliques/non métalliques dopants changent l'environnement de coordination de l'atome de Zn et accordent la structure électronique de ZnO en ajoutant des niveaux d'énergie électronique localisés dans la bande interdite (Figure 1-5). Le niveau d'énergie des dopants est temporairement situé au-dessous de la bande de conduction, où les porteurs de charge photo-générés sont piégés et les activités photocatalytiques sont donc

accrues (Lee et al., 2016).

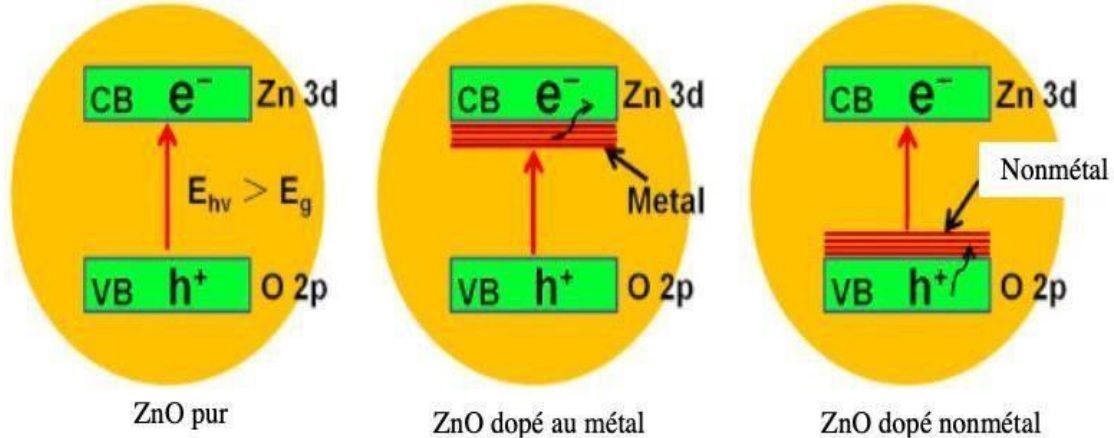


Figure 1-5 Comparaisons des structures de bande de ZnO pur dopé avec un métal et de ZnO dopé avec un non-métal.

L'activité du photocatalyseur peut être considérablement améliorée par l'incorporation d'autres matériaux, en particulier pour la dégradation des polluants organiques. En augmentant la quantité de dépôt de l'élément, la vitesse de production d'hydrogène peut augmenter en raison d'une plus grande disponibilité des sites de réaction. D'autre part, une quantité excessive de matériaux peut (i) faire une barrière contre l'incidence des photons sur le semi-conducteur (ii) empêcher l'accès du substrat à la surface du semi-conducteur, et (iii) réduire le taux de recombinaison électron-trou (Tabasum et al., 2018).

Toutefois, un dépôt excessif de matériaux conduit non seulement à une agglomération de ses agrégats qui diminue les sites actifs accessibles, mais empêche également une dispersion appropriée des particules sur la surface du photocatalyseur. Ce phénomène affecte négativement la vitesse de réaction, car il réduit le nombre de sites actifs. Les principaux dopants métalliques sont le cuivre, fer et cérium. Par ailleurs, l'oxyde de graphène, le carbone, l'azote et le soufre représentent les principaux dopants non métalliques (Kumar et al., 2015 ; Raizada et al., 2017).

3.4 Co-catalyse

La séparation électron-trou est une étape critique pour réaliser une photocatalyse efficace, vers laquelle l'utilisation de co-catalyseurs est devenue une stratégie. L'intention de la co-catalyse est de former un matériau capable d'améliorer les propriétés semi-conductrices telles que l'absorption de la lumière visible.

Le semi-conducteur doit également présenter une stabilité à long terme sous irradiation lumineuse. Pour être couplé à un co-catalyseur complexe métallique, le semi-conducteur doit avoir sa bande de conduction plus négative que le potentiel de réduction du complexe métallique, ce qui facilite le transfert d'électrons. La bande de conduction plus négative du semi-conducteur laisse également plus de place pour le choix de co-catalyseurs capables de réduire le CO₂ (Wu et al., 2018).

Dans le système hétérogène, un co-catalyseur piège les électrons pour améliorer la séparation des paires électron-trou photo-généré, augmentant ainsi l'activité photocatalytique et la sélectivité. L'irradiation UV/lumière visible excite simultanément l'oxyde de graphène et les semi-conducteurs et transfère les électrons. Ces électrons interagissent à travers la feuille d'oxyde de graphène avec les électrons CB du ZnO dans le composite et créent un niveau donneur. Par conséquent, les matériaux semi-conducteurs qui sont attachés aux feuilles d'oxyde de graphène agissent comme des absorbeurs d'électrons dans le mécanisme de réaction photo catalytique (Ali et al., 2018).

Les travaux de Mizrahi & Meyerstein (2019) ont utilisé des composés de carbone comme co-catalyseurs dans une variété de processus d'oxydation de l'eau, qui ont montré une efficacité optimale. Leur rôle dans ces processus est dû à un ou plusieurs des facteurs suivants : le potentiel redox du couple est considérablement inférieur à celui d'OH/H₂O ou à celui d'OH/OH⁻. Ces derniers sont facilement oxydés pour former de l'O₂. De plus, comme un ligand stabilise les complexes de métaux de transition à des états d'oxydation élevés qui sont des intermédiaires essentiels dans les processus catalytiques.

La méthode de co-catalyse a récemment été utilisée pour incorporer des semi-conducteurs avec des matériaux métalliques et non métalliques principalement de l'oxyde de graphène, qui a montré une bonne incorporation. Ainsi, cette méthode est prometteuse dans la production de catalyseur.

3.4.1 Métaux nobles

Les propriétés améliorées des nanocomposites de métal noble – ZnO indique qu'ils peuvent être utilisés comme capteurs, convertisseurs, générateurs d'énergie et photocatalyseurs au lieu de matériaux ZnO. Diverses structures de nanocomposites de métal noble ZnO ont également été rapportées et montrent que le composite métal noble ZnO peut être largement utilisé en nanotechnologie. Les métaux nobles, qui peuvent servir de réservoir pour les porteurs de charge photo-induits et prolonger la durée de vie de la paire $e^- - h^+$ potentiel plus négatif. Les électrons photogénérés dans le semi-conducteur sont transférés au métal et cela continue jusqu'à ce qu'ils atteignent l'équilibre (Liu et al., 2018).

Certaines études ont démontré l'efficacité du palladium dopé au ZnO pour la dégradation de matériaux organiques tels que Zou et al., (2014) qui utilisaient du ZnO dopé à des concentrations de 1 à 4 et il a été montré que 3% présentaient une efficacité de dégradation du méthylorange avec 48% en 60 minutes par photolyse. L'étude d'Umukoro et al., (2018) a également montré une dégradation de 100% en utilisant du palladium dopé au ZnO pour la dégradation du 4-nitrophénol avec photoélectrocatalyse. Les travaux de Veerakumar et al., (2021) ont testé la dégradation des herbicides et des pesticides à l'aide de catalyseurs dopés à l'Ag et au Pd, pour lesquels le catalyseur dopé au Pd a démontré une meilleure dégradation des composés supérieurs à l'Ag. Ce qui nous a encouragés à appliquer ce matériel à la recherche.

Parmi les différents éléments dopants métalliques, le cuivre s'est également avéré être un dopant efficace pour améliorer l'absorption de la lumière visible. Par exemple, Park et al., (2010) ont modifié le semi-conducteur en incorporant $Ni^{2+}Co^{2+}$, Zn^{2+} et Cu^{2+} et ont rapporté que le semi-conducteur dopé au Cu était un photocatalyseur prometteur dans la photo-décomposition du bleu de méthylène, Sangpour et al., (2010) ont modifié le semi-conducteur en dopant avec Ag, Au et Cu et ont constaté que le dopage augmentait la probabilité de formation de radicaux.

L'étude de Singh et al., (2012), utilisant la méthode de co-précipitation a révélé que l'effet du dopage au Cu sur les propriétés structurales et électriques du réseau de ZnO a montré que la limite de solubilité de Cu dans le réseau de ZnO était de 10%. Une diminution des paramètres de réseau et de la taille des cristallites a été observée pour des échantillons dopés avec du Cu plus élevé.

Zou et al., (2014), ont réussi à synthétiser un matériau Cu₂O/ZnO à l'aide d'une méthode hydrothermale suivie d'un processus d'électrodéposition. Les applications photocatalytiques sous lumière visible sont nettement améliorées par rapport à Cu₂O ou ZnO pris séparément. L'augmentation du temps d'électrodéposition de Cu₂O contribue à l'amélioration de l'activité photocatalytique du système jusqu'à ce que les nanoparticules de Cu₂O recouvrent la surface des nanotubes de ZnO. L'augmentation de l'activité photocatalytique est attribuée à une meilleure diffusion de la lumière pour Cu₂O/ZnO et à la séparation des transporteurs de charge d'entre Cu₂O et ZnO.

Plusieurs travaux avec l'application du cuivre et du palladium nous ont encouragés à étudier ces métaux nobles dans cette recherche.

3.4.2 Métaux de transition

Leurs métaux et alliages possèdent des nombres de propriétés : mécaniques, électriques, magnétiques remarquables utilisées dans la vie quotidienne (Fer, Cuivre, Zinc ...), Ils sont très utilisés pour leur réactivité en catalyse et comme centres actifs en chimie.

Le dopage au cérium dans les nanostructures de ZnO augmente l'activité et la stabilité photocatalytiques. Les rayons ioniques de Ce⁴⁺ et de Ce³⁺ sont beaucoup plus grands que les ions Zn²⁺ ainsi, la substitution Ce au lieu de Zn conduit à augmenter le volume de la maille et le décalage de pic vers des valeurs de XRD 2θ inférieures (Anandan & Miyauchi 2011 ; Rezaei & Habibi-Yangjeh 2013). En raison de la compensation de la neutralité électrique après le dopage, des états d'impuretés distincts créent une bande de conduction inférieure à ZnO. Par conséquent, certains nouveaux états de transition électroniques sont induits de la bande de valence ZnO vers divers nouveaux niveaux d'énergie, et une absorption de la lumière visible est obtenue (Ansari et al., 2013 ; Samadi et al., 2016).

Selon l'étude de Wang et al. (2020), le dopage au cérium et au graphène a permis de réduire l'écart de 3,26 eV à 3,06 eV. Et dans l'application de la photocatalyse pour la dégradation du bleu de méthylène par rapport au ZnO pur et ZnO avec cérium (ZGCeO). Le ZGCeO a montré une activité photocatalytique supérieure le taux de dégradation du colorant organique de 99,17% en 90 min sous irradiation solaire simulées.

Parmi les différents métaux, Fe étant un métal de transition aussi considéré comme un bon candidat pour le dopage, car : (i) le rayon ionique de Fe³⁺ (0,69 Å) est presque

identique à celui de Zn^{2+} (0,745 Å), il est donc facilement intégré dans la matrice de ZnO ; (ii) sa configuration stable et (iii) Fe^{3+} agit comme un piège à porteurs de charge et empêche la recombinaison de la paire électron-trou photo- générée, et contribue logiquement à une photo-activité améliorée (Sood et al., 2015).

Dans la littérature, de nombreux auteurs ont rapporté une augmentation de l'activité photocatalytique lors de l'introduction de Fe dopant et les phases secondaires où la formation de grappes pourrait être responsables du ferromagnétisme à la température ambiante dans le Fe : ZnO (Carvalho et al., 2012 ; Sharma et al., 2020). Cependant, peu de rapports ont mentionné le comportement des ions Fe^{3+} dans la photocatalyse. Il est donc intéressant d'étudier l'effet des ions Fe^{3+} sur le comportement catalytique du ZnO (Mardani et al., 2015).

3.4.3 Matériaux non métalliques

Récemment, des photocatalyseurs communs améliorés ont été obtenus par dopage avec des atomes non métalliques tels que le carbone, l'azote, le phosphore, le bore, le soufre, etc.

L'une des caractéristiques les plus importantes est la propriété synergique acquise par le photocatalyseur à partir des dopants. Les dopants réduiront la bande interdite du ZnO et rendront la lumière visible active et aideront à réduire la recombinaison (Gaikwad et al. 2016). Ce phénomène est observé lorsque les dopants forment une bande séparée près de la bande de valence ou se combine avec la valence mauvaise en diminuant la bande interdite (Asahi et al. 2001).

Les différents dopants non métalliques donnent une efficacité et une durabilité différentes. Certains des exemples bien connus sont le ZnO co-dopé au N, S pour la dégradation de l'ibuprofène et du naproxène à partir des eaux usées pharmaceutiques. Le photocatalyseur a pu dégrader l'ibuprofène et le naproxène à 85% et 99,3%, respectivement (Eslami et al., 2016).

Parmi eux, le dopage à l'azote est le plus efficace et le plus étudié, car l'oxygène et l'azote ont des caractéristiques chimiques, structurelles et électroniques similaires, telles que la polarisabilité, l'électronégativité, les nombres de coordinations et les rayons ioniques. Lorsque d'autres éléments, tels que N 2p, ayant des orbitales atomiques avec une énergie potentielle supérieure à O 2p orbitales atomiques sont introduits, de nouveau VB peuvent

être formé à la place des orbitales atomiques O2p, ce qui entraîne une énergie de bande interdite inférieure sans affecter le niveau CB, produisant un photocatalyseur activé par la lumière visible avec des potentiels de bord de bande convenant à la réaction de division de l'eau (Chen & Burda 2008).

L'azote est largement utilisé pour fusionner dans la structure semi-conductrice, en raison de certaines caractéristiques telles que la même taille d'oxygène et une stabilité élevée. Selon le travail de Oliveira et al., (2018), sur la dégradation de la rhodamine B (RhB) qui a l'avantage d'une technologie simple et disponible et capacité à contrôler la porosité, la morphologie et la taille à l'échelle nanométrique.

En plus de ce matériel récemment, une attention croissante s'est tournée vers l'utilisation de nanomatériaux carbonés tels que le graphite et des matériaux dérivés à coupler avec un photocatalyseur à semi-conducteur pour produire un composite haute performance. Ceci est dû au fait que le système π conjugué délocalisé présent dans ces allotropies de carbone peut fonctionner comme des réservoirs d'électrons pour accepter et transporter des électrons photogénérés pour un transfert et une séparation de charge rapides. En plus de cela, ils contribuent également à faciliter les propriétés absorbantes du photocatalyseur et contribuent à des sites catalytiquement actifs (Putri et al., 2015).

L'oxyde de graphène (GO) est une mince feuille de nanomatériau à base de carbone provenant d'oxyde de graphite fournissant une voie optionnelle vers le graphène. Le premier rapport sur la synthèse GO a été exploré par Benjamin C. Brodie (chimiste d'Oxford) en 1859, suivi par Staudenmeier en 1898 et Hummers et al., 1958 en traitant le graphite avec un assortiment d'acide nitrique fumant et de chlorate de potassium.

Parmi les diverses applications de l'oxyde de graphène, la construction de photocatalyseurs composites hétérogènes graphène/semi-conducteur est une des pistes prometteuses. Une feuille d'oxyde de graphène idéal permet la conduction dans une gamme micrométrique, ce qui signifie que les électrons peuvent voyager avec une forte mobilité ($15000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) avec très peu de dispersion à température ambiante. Cela transforme le graphène en un candidat idéal comme dissipateur d'électrons ou comme support de transfert d'électrons. En outre, le caractère unique de sa structure planaire atomique permet une haute transparence (Kim et al., 2009).

Sa grande surface spécifique permet également au GO d'être un support idéal pour la

dispersion homogène de particules de semi-conducteurs. De plus, en raison de sa morphologie très adaptable et de sa possible modification, ses propriétés de surface peuvent également être favorablement ajustées par transformation chimique, permettant son utilisation pour la préparation de matériaux composites. Pour ces différentes raisons, il n'est pas étonnant que le graphène a connu un intérêt croissant en photocatalyse (Zhang & Choi et al., 2014).

La modification de la structure chimique du graphène par hybridation avec ZnO peut modifier la valeur de gap de ce dernier (Zhan et al., 2012). Cela permettra le transfert efficace de charges entre ZnO et le graphène et ainsi améliorera la durée de vie des porteurs de charge photo-générés. ZnO est un photocatalyseur actif en irradiation UV, mais l'hybridation avec le graphène permet d'étendre la gamme d'absorption vers le visible (Li et al., 2015).

Kavitha et al., (2015) ont synthétisé un hybride ZnO/GO par une méthode hydrothermale et c'était observé le transfert des électrons photo-générés entre ZnO et les feuillets de graphène. Ce processus de transfert de charge peut influencer positivement sur l'activité photocatalytique en réduisant la recombinaison de porteurs de charge. Ces auteurs ont également montré que la quantité de graphène réduit ajouté au ZnO jouait un rôle majeur dans l'efficacité photocatalytique.

3.5 Performances photocatalytiques du ZnO pur et ZnO dopé

Le ZnO est l'un des meilleurs photocatalyseurs disponibles en raison de son abondance dans la nature et de ses propriétés uniques telles que son fort pouvoir oxydant, sa non-toxicité, sa polyvalence dans les méthodes de préparation, sa facilité de cristallisation, son efficacité quantique élevée, et sa résistance à la photocorrosion (Kumar et al., 2015). Ce matériau présente des propriétés physiques et chimiques uniques, telles qu'une grande stabilité chimique, une large gamme d'absorption et une photo-stabilité élevée. ZnO est classé comme un semi-conducteur du groupe II-VI et est sur la frontière entre semi-conducteur ionique et covalent.

ZnO est un semi-conducteur direct à large bande interdite (3,37 eV à température ambiante). L'énergie de liaison est 60 MeV, cette grande énergie de l'exciton de ZnO permet une émission excitante efficace, même à température ambiante, et confère à ce matériau des propriétés très avantageuses (Wang et al., 2018).

Cependant, la principale restriction imposée au ZnO en tant que photocatalyseur est le taux de recombinaison rapide des paires d'électrons et des trous photo-générés, ce qui perturbe la réaction de photodégradation. Afin de minimiser ce problème et de potentialiser ce semi-conducteur, le dopage avec d'autres matériaux serait une solution (Pirhashemi & Habibi-Yangjeh, (2018).

Tableau 1-3 Influence de divers dopants sur l'activité photocatalytique du ZnO.

| Matériel dopant | Source lumière/polluant | Concentration Polluant mg/L | Concentration de catalyseur mg/L | Efficacité de la photodégradabilité (%) | | Temps (min) | Méthode | Références |
|---|-----------------------------------|-----------------------------|----------------------------------|---|------------|-------------|----------------------------------|-----------------------------------|
| | | | | ZnO | ZnO dopage | | | |
| C (Gluconate de zinc) | Lumière solaire | Rhodamine B (4.80) | 1000 | 40 | 100 | 28 | Hydrothermale | Haibo et al., 2013 |
| S (Bistournée & oxalate de zinc) | Lumière solaire | Résorcinol (150) | 250 | 55 | 100 | 420 | Chimie mécanique | Patil et al., 2010 |
| C (Précurseur polymère alcool polyvinylique) | Simulateur solaire Méthylène Blue | Méthylène Blue (300) | 6.00 | 14 | 42 | 250 | Électrophilage (Electrospinning) | Samadi et al., 2013 |
| N | Lampe 350 W Xe | Bisphénol A (20) | 1000 | 25 | 93 | 240 | Phase vapeur | Qiu et al., 2013 |
| Cu (3%) | Lampe UV 350W Teinture | Resazurin (150) | 1000 | 60 | 90 | 25 | Phase vapeur | Mohan et al., 2012 |
| Fe (1%) | Lampe 500W Xe | Rhodamine B (10) | 20.0 | 67 | 98 | 180 | Hydrothermale | Yi et al., 2014 |
| Fe (1%) | Lumière solaire | 2-clorophenol (50) | 1000 | 65 | 99 | 90 | Sol-gel | Ba-abbad et al., 2013 |
| Li (10%) | 125 W UV lampe | Phénol (200) | 1000 | 70 | 75 | 120 | Sol-gel | Benhebal et al., 2012 |
| Ce (1%) | UV-A | Phénol (10) | 1000 | 25 | 100 | 120 | Hydrothermale | Paganini et al., 2016 |
| Ba (5%) | Lumière UV | Antibactérien (LNZ) (100) | 1000 | 40 | 95 | 180 | Précipitation simple | Bhamare et al., 2019 |
| Ag ₂ CrO ₄ (30%) | Lumière du visible | Rhodamine B (4.80) | 1000 | 20 | 72 | 140 | Précipitation simple | Pirhashemi & Habibi-Yangjeh 2018. |
| B (1.5%) | Lumière visible | Cyanure (10) | 1400 | 75 | 89 | 120 | Sol-gel | Nunez-Sala et al., 2019 |

Haibo et al., (2013) et Samadi et al., (2013), ont rapporté que l'augmentation de l'activité photocatalytique du ZnO dopé au carbone est attribuée à la présence de carbone sur la surface de C–ZnO qui a amélioré l'absorption de la lumière sur la surface du catalyseur. En effet, C–ZnO a montré une plus forte absorption de lumière visible par rapport au ZnO pur.

Dans le cas de Patil et al., (2010), les résultats ont montré une efficacité élevée du ZnO dopé par rapport au ZnO pur. Cependant, la minéralisation complète du polluant n'a pas été atteinte même avec une concentration relativement élevée de catalyseur. En effet, une charge trop forte en catalyseur inhibe la transmission de la lumière ce qui diminue la dégradation du polluant. Une bonne alternative consisterait à augmenter le temps de réaction et diminuer la charge en catalyseur tel que rapporté par Qiu et al., (2013).

Tels que présentés dans le tableau 1-3, à part les éléments dopants non métalliques tels que le carbone, le soufre ou l'azote, les dopants métalliques sont généralement des ions isomorphes tels que Cu^{2+} , Fe^{2+} , Ba^{2+} et Ce^{2+} . La plupart des études rapportées dans le tableau ont montré que le dopant cationique améliorait fortement l'activité photocatalytique du ZnO pur, avec plus de 30 % d'efficacité dans la dégradation de différents composés (Mohan et al., 2012 ; Ba-Abbad et al., 2013 ; Yi et al., 2014 ; Paganini et al., 2016).

Bien que de nombreux photocatalyseurs à base de ZnO modifié présentent une activité photocatalytique améliorée, dans certains cas, le dopage n'influence pas de manière significative, l'activité photocatalytique comme dans le cas des études rapportées par Benhebal et al., (2012) (Li 10 %), Pirhashemi & Habibi-Yangjeh, (2018) ($\text{NiWO}_4/\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ 30 %) et Nunez-Salas et al., (2019) (B 1.5%). Ce fait peut être lié à la concentration élevée des dopants dans les semi-conducteurs, car, pour obtenir une énergie de gap plus basse, un taux de recombinaison rapide aux concentrations optimales est nécessaire.

Ce tableau permet d'observer non seulement les diverses applications du ZnO, mais également les avantages du dopage, en relation avec l'énergie du gap, le pourcentage de métaux ajoutés, la concentration, le temps de réaction et les méthodes de synthèse des photocatalyseurs.

4 UTILISATION DES ULTRASONS

Le processus de cavitation ultrasonique seul ou en combinaison avec la photocatalyse hétérogène a été mis à profit pour dégrader une multitude de composés non biodégradables connus tels que les colorants, les composés aromatiques, les composés organohalogénés, les composés phénoliques, les insecticides, les tensioactifs et les traces de produits pharmaceutiques (Benhebal et al., 2012 ; Plantard, 2012 ; Machulek et al., 2013 ; Patil et al., 2014 ; Benhabiles et al., 2015 ; Wang et al., 2018).

La technologie des ultrasons est une méthode de traitement simple, propre et efficace, principalement pour la dégradation des polluants organiques toxiques difficiles à dégrader avec les méthodes conventionnelles. Le recours aux ultrasons présente des avantages tels que des rendements de dégradation élevés, des temps de réaction courts, des installations simples ayant un faible encombrement (Wang et al., 2018). Cependant, le contrôle de la température et la consommation d'énergie peuvent finir par rendre le processus plus coûteux, il peut donc être plus viable de l'appliquer comme prétraitement.

4.1 Principe de l'ultrason

Les premiers effets chimiques des ultrasons ont été observés en 1927 par Richards et Loomis qui ont mis en évidence l'oxydation des ions iodure en iode sous l'effet d'ondes ultrasonores. Cependant, c'est qu'à la fin des années 1970 avec le développement des céramiques piézoélectriques, que la sonochimie a connu un essor considérable en milieu hétérogène et homogène avec de nombreuses recherches pour son application à la décontamination, des eaux (Manson 2002).

Par définition, les ultrasons sont des ondes d'énergie acoustique dont la fréquence est généralement comprise entre 20 kHz et 1 MHz, ce qui est beaucoup plus élevé que les fréquences audibles par l'audition humaine. La propagation des ultrasons à travers un fluide se produit par des cycles de compression et de décompression. Les molécules présentes dans le milieu (l'eau est le milieu le plus couramment utilisé) sont déplacées de leur position normale jusqu'à ce que des bulles se forment lorsqu'une énergie suffisante est fournie au milieu. Ces bulles sont appelées bulles de cavitation ultrasonores (Lauterborn et al., 2015).

L'efficacité des réactions chimiques par ultrason est principalement due à la

cavitation, lorsqu'une certaine fréquence et intensité d'ondes ultrasonores sont appliquées à un liquide, un grand nombre de minuscules bulles sont générées. Ces minuscules bulles provoquent une série de changements physiques et chimiques pendant leur formation, oscillation, croissance et leur contraction pour s'effondrer.

4.2 Transmission de l'onde ultrasonore dans un milieu

Les phénomènes mis en jeu lors de création et l'évolution des bulles de cavitation sont complexes et leurs conséquences diverses. Les bulles de transition vont rapidement grossir jusqu'à leur point de rupture alors que les bulles de cavitation stables vont osciller en diamètre sur plusieurs cycles acoustiques avant de se rompre elles aussi.

Lors de la propagation d'ondes ultrasonores dans un liquide, les molécules subissent alternativement des compressions et des dépressions. Lorsque la dépression est suffisante pour vaincre les forces d'attraction entre les molécules du liquide, des bulles de cavitation naissent. Cette formation de bulles nécessite de très fortes pressions négatives, mais ce seuil est abaissé par la présence de gaz dissous, particules en suspension, rugosité des parois dans le milieu (Bader et al., 2019)

La cavitation ultrasonore comprend trois étapes : la formation de la bulle, sa croissance et enfin son implosion ou effondrement (Figure 1-6).

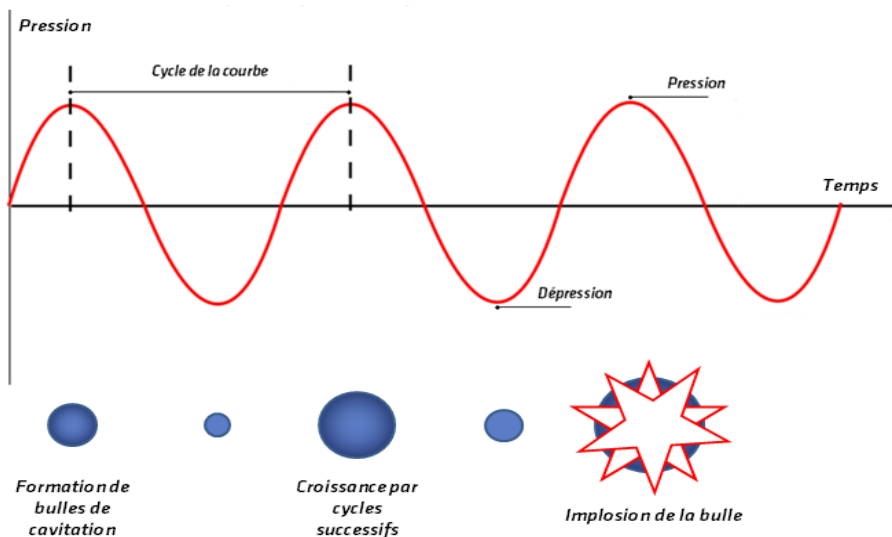


Figure 1-6 Modèle théorique d'une bulle de cavitation.

Selon l'évolution ultérieure de ces bulles (croissance puis effondrement), il est possible de distinguer deux types de cavitation.

Les bulles de cavitation stables : Quand la puissance acoustique est faible, les bulles oscillent ou pulsent de façon non linéaire au tour d'une taille moyenne pendant plusieurs cycles acoustiques (Maçon & Lorimer, 2002). Elles évoluent lentement par un transfert de gaz ou de vapeur du liquide.

En effet, le flux de gaz lors de la phase de dépression, de l'extérieur vers l'intérieur de la bulle, est supérieur à celui de la phase décompression (de l'intérieur vers l'extérieur de la bulle). La taille des bulles augmente ainsi par diffusion rectifiée. Ces bulles peuvent ensuite, soit coalescer et remonter à la surface (effet de dégazage) soit disparaître par dissolution.

Les bulles de cavitation transitoires : ce sont des bulles à courte durée de vie. Elles apparaissent lorsque la puissance ultrasonore est suffisamment élevée (Maçon & Lorimer 2002).

Toutefois, certains facteurs influent sur l'efficacité de l'intensité, la puissance et la température des ultrasons sont les principaux facteurs qui interfèrent dans le processus de dégradation par ultrasons.

4.3 Facteurs influents

4.3.1 Fréquence ultrasonique

La fréquence agit comme l'une des variables les plus importantes dans les processus d'oxydation par ultrasons. Des températures et des volumes de bulles plus élevés sont obtenus à basse fréquence (Vega & Peñuela 2018). Des études ont montré que l'effet de la dégradation par ultrasons des polluants organiques ne s'améliore pas avec l'augmentation de la fréquence des ultrasons.

La fréquence des ultrasons est liée au mécanisme de dégradation des polluants organiques. Il existe une fréquence optimale de dégradation des radicaux libres. Pour les réactions l'efficacité de dégradation avec l'augmentation de la fréquence lorsque l'intensité ultrasonore est supérieure au seuil de cavitation (Chen et al., 2020).

Une implosion de bulles plus énergétique et une production élevée de radicaux -OH

ont pu être observées à des fréquences plus élevées. Un effet néfaste à des fréquences plus élevées ne pouvait être ignoré en raison des cycles de raréfaction plus courts qui pourraient générer des molécules qui ne sont pas suffisamment étirées pour générer une bulle (Vega & Peñuela 2018).

4.3.2 *Intensité ultrasonique*

Dans une certaine plage, le degré de dégradation des polluants organiques en solution aqueuse augmente avec l'augmentation de l'intensité sonore. Lorsque la surface de l'extrémité d'émission acoustique est constante, l'intensité sonore est proportionnelle à l'amplitude ultrasonore (Khataee et al., 2018 ; Wang et al., 2017 ; Ambati & Gogate 2017).

La température et la pression générées par l'effondrement de la bulle de cavitation sont liées à l'amplitude de l'onde ultrasonore. À mesure que l'amplitude de l'onde ultrasonore augmente, la bulle de cavitation s'effondre plus violemment, ce qui entraîne une température et une pression plus élevées (Li et al., 2021). Dans le même temps, la concentration de radicaux libres, le transfert de masse et le taux de solution de la matière organique dans la solution sont tous augmentés. Les résultats indiquent que divers réacteurs à ultrasons ont leur meilleure intensité sonore, et le taux de dégradation diminue avec l'augmentation de l'intensité sonore lorsque le son est plus fort que la valeur optimale (Leong et al., 2011).

Cela peut être dû à deux aspects: (a) une intensité sonore plus élevée peut augmenter les bulles de cavitation dans la solution, ce qui entraîne la diffusion d'ondes ultrasonores et la perte d'une certaine énergie;

(b) l'augmentation de l'intensité sonore rend également la bulle de cavitation dans la phase de pression acoustique négative trop grande pour former un écran acoustique, ce qui réduit l'énergie du champ acoustique disponible pour le système.

Cependant, certaines études ont montré qu'il y avait une certaine limite à l'augmentation de la puissance des ultrasons sur l'efficacité d'élimination (Li et al., 2019 ; Hao et al., 2014 ; Chen & Sun 2013 ; Eslami et al., 2016) de même, le taux de dégradation du nitrotoluène augmente proportionnellement avec une augmentation de l'intensité de la puissance ultrasonique, atteignant un maximum à environ 126 W cm²(Li et al., 2019).

Un mécanisme proposé était que la production de bulles de gaz supplémentaires par cavitation dispersât les ondes acoustiques de la solution vers les parois du récipient ou vers

le transducteur et diminuait donc l'efficacité d'élimination du processus lorsque la puissance des ultrasons dépassait une certaine limite (Eslami et al., 2016). Il existe une autre explication selon laquelle les quantités considérables de petites bulles dues à une forte augmentation de l'intensité de puissance se fondraient pour former des bulles plus grosses et réduire la cavitation (Chen & Huang 2019).

4.3.3 *Température*

La température a une influence très importante sur l'intensité et la cinétique de la cavitation ultrasonore, ce qui conduit au changement du taux et du degré de dégradation ultrasonore. Des expériences montrent qu'une température plus élevée est bénéfique pour accélérer la vitesse de réaction, mais la dégradation induite par les ultrasons est principalement causée par l'effet de cavitation.

Lorsque la température est trop élevée, l'eau bouillira et la haute pression générée par la cavitation sera réduite dans la demi-période. Pendant ce temps, la bulle de cavitation se remplira immédiatement de vapeur d'eau et réduira la température élevée générée par la cavitation, réduisant ainsi l'efficacité de la dégradation. L'efficacité chimique générale augmente de façon exponentielle avec la chute de température, par conséquent, une basse température (18 °C à 30 °C) est inférieure à la plus propice aux expériences de dégradation par ultrasons.

Cependant, les réactions sonochimiques sont généralement plus efficaces à basse température, car la solution à une pression de vapeur plus faible et une viscosité plus élevée de sorte que la cavitation est intensifiée (Hao et al., 2020).

La suppression de la sonolyse des matières organiques à une température de réaction plus élevée a été trouvée dans les études précédentes de Wang & Zhou (2016). Au fur et à mesure que la température augmente, les effets de la température sur l'oxygène dissous et la formation de radicaux hydroxyles diminuent (Goskonda et al., 2002).

4.4 Performances du processus de cavitation avec l'application d'ultrason

Le tableau 1-4 montre quelques études dans la littérature ces dernières années dans lesquelles les ultrasons ont été utilisés comme prétraitement ou même ajoutés à un autre traitement pour la dégradation des polluants organiques dans l'eau.

Dans l'étude de Chakma et al., (2017) avec l'application de Fe/persulfate et les ultrasons ne suffisent pas à effectuer la dégradation complète de l'Azorubine, seulement 9,82 % de l'Azorubine étant dégradée, on peut relier ce fait à ce fait dû à faible concentration d'additif compte tenu du fait que les propriétés des ultrasons sont relativement élevées, ce qui nous montre l'importance de sélectionner des composés additifs là où l'halogénéation et la perte de certains composés se sont produites. Liu et al., 2018 ont également étudié l'ajout de persulfate avec ZnO avec le même temps de réaction et la même température que les travaux de Chakma et al., (2017) ont atteint 81% de dégradation pour l'acide orange 7 on peut supposer que l'ajout de ZnO peut avoir conduit à de meilleures conditions de dégradation des polluants.

Dans les études de Jawale et Gogate (2017), Prakash et al., (2021) et Patil et al., (2021), avec l'application d'ultrasons et de fenton $\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ ont obtenu une dégradation significative pour les polluants, cependant aucune des études n'a atteint la dégradation totale. En plus de cela, l'ajout d'autres réactifs peut rendre le processus de dégradation plus coûteux et générer des composés secondaires lors du traitement.

Les travaux de Kumar et al., (2017) et Wang et al., (2018) utilisant des procédés ultrasonores combinés et la photocatalyse a montré une efficacité de dégradation élevée qui montre clairement que la combinaison des deux processus est prometteuse avec l'application de seulement TiO_2 , par rapport à d'autres travaux qui ont utilisé des réactifs additifs différents par rapport à la concentration de polluant et de catalyseur les travaux de Wang ont démontré une faible dégradation selon son temps de réaction de 90 minutes.

L'étude d'Azam et al., (2021), a appliqué un ultrason à haute puissance avec 3 entrées 20, 40 et 60 kHz dans la même procédure, ce qui expliquait les pourcentages élevés de dégradation, compte tenu de la faible concentration de 0,001 g/L polluant appliquer dans l'étude.

4.5 CONCLUSION

La photocatalyse hétérogène assure une dégradation des polluants par la production de radicaux très réactifs. C'est un atout majeur à comparer avec d'autres procédés dont les performances sont limitées face à cette grande diversité de polluants émergents. Un second atout additionnel à cette technologie est l'utilisation de la ressource solaire ouvrant la possibilité d'envisager un procédé durable à faible coût et viable industriellement.

La photocatalyse hétérogène solaire passe inévitablement par une compréhension du principe de la photo-excitation et de la production de radicaux liée au mécanisme de fonctionnement de ce procédé. On retiendra que les différentes recombinaisons générées à la surface ou en volume du catalyseur ZnO sont néfastes dans le domaine de la photocatalyse. Il en résulte que le dopage du ZnO avec des éléments chimiques inhibe les recombinaisons des charges et augmente ainsi l'efficacité photocatalytique.

Outre ces recombinaisons, il a été démontré dans la littérature que le dopage du ZnO peut également être envisagé en vue d'acquies des gains importants des performances photocatalytiques dans le domaine de la lumière visible.

Cependant, selon le degré de complexité du composé à dégrader, le temps de réaction peut être plus long, donc l'ajout de la méthode par ultrasons comme prétraitement peut entraîner une dégradation totale, réduisant le temps de réaction.

La méthode combinée avec les ultrasons ou encore des méthodes avec l'ajout de deux procédures telles que la sonophotocatalyse, il présente un grand avantage en matière de temps de réaction qui peut être réduit, conduisant à un processus synergique, il ne nécessite pas l'ajout de réactif et il est facilement applicable sans prendre des coûts élevés. Considéré comme une excellente stratégie de traitement pour la dégradation de l'acétamipride.

Chapitre 2 : Hypothèses et objectifs

2.1 Hypothèses

Actuellement, l'acétamipride a été rapporté présent dans les rivières et les lacs du monde entier. Les procédés d'oxydation avancée tels que la photocatalyse hétérogène sont respectueux de l'environnement et sont réputés efficaces pour la dégradation des polluants organiques.

Dans le but de développer une stratégie permettant la dégradation photocatalytique de l'acétamipride dans un milieu aqueux en utilisant le semiconducteur ZnO sous la lumière visible, on se base sur les hypothèses suivantes :

- 1) Le recours au dopage du ZnO par des éléments non-métalliques tels que l'azote et l'oxyde de graphène ainsi que des éléments métalliques tels que le palladium permettra d'augmenter son activité photocatalytique et donc la dégradation efficace de l'acétamipride en étendant son domaine d'absorption à la lumière visible d'une part, et en empêchant la recombinaison des paires électrons-trous d'une autre part.
- 2) La photocatalyse hétérogène consentira la dégradation oxydative complète de l'acétamipride, en plus de la possibilité de réutilisation du photocatalyseur.
- 3) Le recours aux ultrasons comme prétraitement avant la photocatalyse ou en combinaison simultanée avec celle-ci permettra d'augmenter la conversion de l'acétamipride et de raccourcir le temps de réaction.

2.2 Objectifs

2.2.1 Objectif général

L'objectif général de ce projet de doctorat est la dégradation du néonicotinoïde acétamipride présent dans des solutions aqueuses synthétiques simulant des eaux naturelles proches des zones agricoles par dégradation photocatalytique en présence des photocatalyseurs à base de ZnO sous irradiation par la lumière visible.

2.2.2 Objectifs spécifiques:

Les objectifs spécifiques sont comme suit :

- 1) Synthèse et caractérisation des photocatalyseurs à base de ZnO dopé avec l'azote et le palladium en combinaison avec l'oxyde de graphène.
- 2) Optimisation des différentes concentrations en éléments dopants sur la base de l'activité photocatalytique dans la réaction de dégradation de l'acétamipride dans l'eau sous la lumière visible.
- 3) Étude de la réaction de dégradation photocatalytique de l'acétamipride dissous dans l'eau sous différentes conditions opératoires (température, concentration du polluant, concentration du catalyseur, agitation, intensité lumineuse).
- 4) Application des ultrasons en prétraitement et en combinaison simultanée avec la photocatalyse sous les meilleures conditions opératoires identifiées préalablement.

Chapitre 3 : Méthodologie expérimentale

3.1 Synthèse de l'oxyde de zinc

Le photocatalyseur de ZnO a été synthétisé selon une méthodologie modifiée rapportée par Perillo et al., (2017). À cet effet, des solutions de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ($0,3 \text{ mol L}^{-1}$) au volume de 125 mL et de NaOH (5 mol L^{-1}) au volume de 125 mL ont été préparées. La précipitation a été effectuée à $65 \text{ }^\circ\text{C} \pm 3$ en ajoutant une solution de NaOH à la solution de zinc goutte à goutte. Le mélange a été laissé sous agitation intense pendant 2 heures. Le précipité blanc obtenu a été filtré, lavé et séché pendant une nuit à $150 \text{ }^\circ\text{C}$, puis calciné à $420 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 4 heures.

3.2 Synthèse de photocatalyseurs dopés avec des métaux et des non-métaux

Le matériau ZnO dopé a été synthétisé en suivant le même mode opératoire décrit ci-dessus, à l'exception du fait que divers précurseurs des de cérium, fer, cuivre ou palladium ainsi que de l'urée ont été ajoutés à la solution de précurseur de Zn (rapport molaire 0,5/1) avant la précipitation. La procédure est décrite à la Figure 3-1.

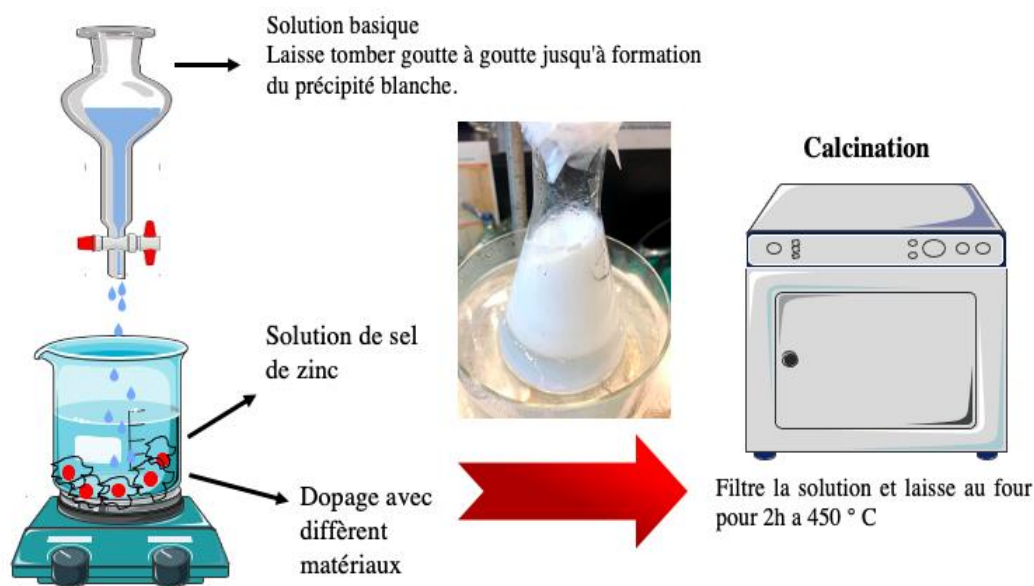


Figure 3-1 Synthèse des photocatalyseurs.

3.3 Synthèse du nanocomposite ZnO-oxyde de graphène

La synthèse de l'oxyde de graphène (GO) a été réalisée conformément aux travaux de Andrade et al., (2019). L'oxyde de graphène en feuillets a été broyé dans un broyeur haute intensité (Emax de la compagnie ATS Scientific Inc.) fonctionnant à une vitesse de rotation de 1000 tr/min à la température ambiante pendant 15 minutes. Le broyage intense a permis d'obtenir une poudre finement divisée facilitant les étapes ultérieures de synthèse du photocatalyseur. Par la suite, le nanocomposite ZnO-GO a été synthétisé selon une méthode modifiée rapportée par Yousaf et al., (2019). En l'occurrence, 90 mg de ZnO et 10 mg de GO broyé ont été mis en suspension dans de l'eau désionisée dans des béchers séparés. Les suspensions ont été soumises à des ultrasons pendant une heure. Ensuite, les contenus des deux béchers ont été mélangés et soumis à des ultrasons pendant 2 heures. La suspension résultante a ensuite été séchée à 100 °C pendant une nuit et broyée en une poudre fine.

3.4 Caractérisation des matériaux photocatalytiques

Les différents matériaux photocatalytiques ont été caractérisés par différentes techniques telles que la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB), la microscopie électronique à transmission (MET), la spectroscopie UV-Vis, la sorption de l'azote (BET), la photoluminescence (PL), la spectroscopie de photoémission de rayons X (XPS) et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).

3.4.1 Microscopie électronique à balayage (MEB) et énergie dispersive aux rayons X (EDX)

La microscopie électronique peut fournir une résolution et un grossissement plus élevés que la microscopie optique. La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique de microscopie électronique qui est réalisée en tramant un faisceau d'électrons sur la surface, puis en analysant le rendement secondaire ou rétrodiffusé (Goldstein et al., 2017).

La section de l'échantillon qui fait face au détecteur apparaît plus claire, ce qui fait une différence avec les autres surfaces. La structure cristalline et les aspects morphologiques,

tels que la forme, la taille et la distribution granulométrique, sont des facteurs qui influencent le comportement des propriétés physiques et chimiques des matériaux solides. Afin d'obtenir ces informations des catalyseurs, un microscope électronique à balayage couplé à un système de microanalyse à énergie dispersive aux rayons X (EDX) a été utilisé.

Les rayons X émis sont caractéristiques d'un élément et permettent de déterminer la composition chimique d'une partie sélectionnée de l'échantillon. Cette technique est appelée analyse aux rayons X à dispersion d'énergie (EDX ou EDS). En principe, lorsque l'échantillon est bombardé par le faisceau d'électrons, des électrons sont éjectés des atomes à la surface de l'échantillon. Une lacune d'électrons résultante est remplie par un électron d'une couche supérieure et un rayon X est émis pour équilibrer la différence d'énergie entre les deux électrons. L'énergie du rayon X dépend de l'élément à partir duquel le rayon X a été émis. Si l'on mesure le nombre de rayons X émis par rapport à leur énergie, une analyse quantitative de la composition de l'échantillon pourrait être obtenue.

La morphologie et la composition élémentaire des photocatalyseurs ont été examinées par microscopie électronique à balayage (MEB) en utilisant un microscope JEOL modèle JSM-840A équipé d'un spectromètre à rayons X à dispersion d'énergie (EDS) utilisé pour quantifier et analyser la composition chimique des échantillons.

3.4.2 Microscopie électronique à transmission (MET)

Comme l'analyse MEB ne peut généralement pas fournir une résolution élevée de nanoparticules, les images MET ont été capturées pour avoir une plus grande précision. La principale différence entre la MEB et la MET est que la première mesure le contraste qui s'est formé en raison de la topologie et de la composition de la surface, alors que la MET fournit une image projetée bidimensionnelle (Wang & Sun 2021).

La MET est une technique permettant de mettre en évidence la morphologie et la structure des solides étudiés et l'éventuelle présence de défauts cristallins, de déformations, de phases amorphes et cristallisées. Elle permet aussi la détermination des orientations cristallographiques et la détermination des distances inter planaires. La microscopie électronique à transmission a été réalisée à l'aide du microscope électronique JEOL JEM-1230, à une tension d'accélération de 80 kV.

3.4.3 Diffraction des rayons X (DRX)

La DRX fait partie des techniques les plus puissantes pour la caractérisation des solides. Elle permet d'étudier des échantillons solides sous forme de poudres telles que des nanoparticules. Cette technique est un outil essentiel d'une part pour étudier la structure cristalline des nanoparticules et d'autre part pour déterminer les paramètres et la géométrie de la maille, l'orientation des monocristaux et d'identifier les phases inconnues dans le matériel (Behrens & Schlogl 2012 ; Fernandez 2016).

Dans notre étude, la DRX a été utilisée pour identifier les phases cristallines des catalyseurs. En principe, si les angles, 2θ , sous lesquels les rayons X interférant de manière constructive quittent le cristal, ils peuvent être mesurés. La relation de Bragg donne les espacements de réseau correspondants, qui peuvent être utilisés pour identifier la phase cristalline de l'échantillon (Bunaciu et al., 2015).

Cette méthode permet de calculer la taille des nanoparticules, à partir de la formule de Scherrer qui est une formule utilisée en DRX sur des poudres poly cristallines, reliant directement les rayons de diffraction à la taille moyenne des cristallites (ou domaines de diffraction cohérente) du solide. Permettant ainsi d'en avoir une estimation (Équation 7).

$$d = \frac{K\lambda}{b \cos \theta} \quad (7)$$

d : Taille moyenne des cristallites;

K : Constante de Scherrer, égale à 0,9 lorsque b est la largeur à mi-hauteur ;

b : Largeur angulaire à mi-hauteur du pic de diffraction, en radian; θ : Angle de Bragg, en radian;

λ : Longueur d'onde du rayonnement, en Å.

Les structures cristallines des échantillons ont été déterminées par diffraction des rayons X (Figure 3-2) sur poudre à l'aide d'un diffractomètre Rigaku D-Max-Ultima III avec un rayonnement Cu $K\alpha$ filtré au nickel d'une longueur d'onde de 1,5406 Å avec un pas de 0,04 ° pour des angles de 2θ allant de 10° à 80°.

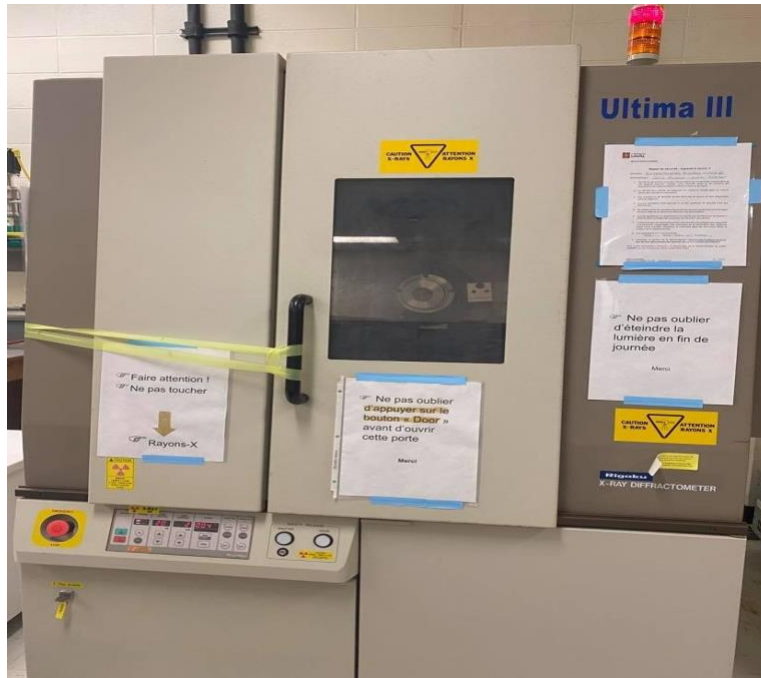


Figure 3-2 Équipement de diffraction des rayons X (D-Max Ultima III)

3.4.4 Détermination de la surface spécifique par la physisorption de l'azote

L'analyse de physisorption de N_2 , également appelée adsorption/désorption de N_2 , est la méthode la plus largement utilisée pour déterminer la surface spécifique (S_{BET}) et la structure poreuse d'un solide. En ce qui concerne les isothermes d'adsorption, ceux-ci sont utilisés pour estimer la porosité (géométrie, distribution) et les régions vides d'un solide (Khan & Ho., 2015 ; Condon 2019).

Cette technique est basée sur la mesure de l'adsorption et de la désorption de l'azote sur une surface solide à différentes pressions partielles d'azote. La relation résultante du volume d'azote adsorbé et désorbé par rapport à la pression relative à température constante est connue sous le nom d'isothermes de sorption. La forme des isothermes dépend fortement de la structure poreuse des matériaux (Landers et al., 2013).

En 1985, l'Union internationale de chimie pure et appliquée (IUPAC) a publié une classification de six types d'isothermes de sorption (Figure 3-3). Les isothermes de type I sont caractéristiques des matériaux microporeux. Les isothermes de type II et III sont la forme normale d'adsorption par des matériaux non poreux ou microporeux. Les isothermes de type IV et V sont caractéristiques de l'adsorption multicouche constituée de matériaux méso

poreux. Les isothermes de type VI représentent l'adsorption multicouche par étapes sur une surface non poreuse uniforme (Landers et al., 2013).

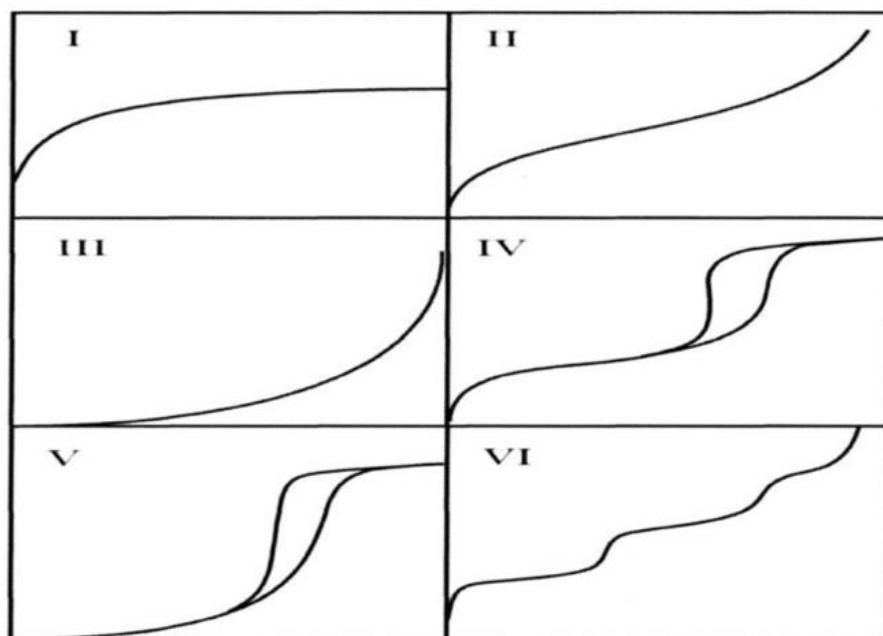


Figure 3-3 Classification IUPAC des isothermes de physisorption.

L'évaluation de la surface spécifique sera effectuée par la méthode BET, le volume total des pores (P/P_0) et la distribution de la taille des pores (méthode BJH) ont été évalués. Pour éviter une éventuelle influence de l'humidité adsorbée sur la surface du matériau, les échantillons sont séchés à 100 °C pendant 24 h avant d'être analysés.

Pour cette étude, les propriétés texturales des échantillons ont été étudiées en utilisant des analyses d'adsorption/désorption d'azote à 77 K en utilisant un analyseur d'adsorption volumétrique (modèle Autosorb-1, Quantachrome Instruments) illustre dans la Figure 3-4. La surface spécifique a été déterminée à partir de la partie linéaire du graphique de Brunauer-Emmett-Teller (BET) ($P/P_0 = 0,05-0,30$). Les courbes de distribution de la taille des pores ont été calculées à partir de la branche de désorption, en utilisant la méthode de Barrett-Joyner-Hallenda (BJH). Le volume poreux total a été évalué à partir de la quantité adsorbée à une pression relative $P/P_0 = 0,990$ point unique.



Figure 3-4 Équipement de sorption de l'azote (Autosorb-1C)

3.4.5 Spectroscopie de photoémission aux rayons X (XPS)

La spectroscopie de photoémission de rayons X (XPS) est l'une des techniques les plus fréquemment utilisées pour l'analyse chimique de surface. Elle offre la possibilité d'analyser quantitativement la composition chimique dans la région de la surface et d'identifier les états chimiques d'un élément.

En XPS, l'intensité des photoélectrons en fonction de leur énergie cinétique est mesurée. Les énergies de liaison des électrons sont principalement caractéristiques de l'élément dont provient le photoélectron. Cependant, parce que les niveaux d'énergie des électrons du noyau dépendent légèrement de l'état chimique de l'atome. En général, l'énergie de liaison augmente avec l'augmentation de l'état d'oxydation et avec l'électronégativité des ligands pour un état d'oxydation fixe. Dans la présente étude, la technique XPS a été utilisée

pour déterminer les états d'oxydation ainsi que les concentrations de surface de plusieurs éléments, notamment le zinc, l'oxygène, le carbone, l'azote et le palladium. Pour cela, le spectromètre PHI 5600-ci (Physical Electronics, Eden Prairie, MN) a été utilisé. La chambre XPS principale a été maintenue à une pression de base $<8 * 10^{-9}$ Torr. Une source de rayons X en aluminium standard a été utilisée pour enregistrer les spectres de survol et les spectres à haute résolution, sans neutralisation de charge. L'angle de détection a été réglé à 45° par rapport à la normale de la surface et la zone analysée était de $0,05 \text{ cm}^2$ (rond de $0,8 \text{ mm}$ de diamètre - ouverture 4).

3.4.6 *Spectroscopie UV-Vis*

La spectroscopie d'absorbance en UV-visible (UV-vis) analyse l'interaction en fonction de la longueur d'onde des photons avec un matériau. Cette technique est généralement utilisée pour tester les transitions électroniques (excitation électronique) dans le matériau. En principe, une source de lumière UV-vis est transmise par un échantillon (Upstone, 2000). Les photons sont analysés en fonction de la longueur d'onde. Cela fournit une mesure quantitative de l'absorption ou de la diffusion dépendant de la longueur d'onde, résultant des interactions lumière-matière (Szkody & Howell, 1986).

La spectroscopie UV-vis à réflectance diffuse est généralement utilisée lorsque l'échantillon n'est pas translucide. En principe, la lumière UV-visible est éclairée dans l'échantillon, ce qui entraîne une lumière réfléchiée dans toutes les directions de l'échantillon. Cette lumière réfléchiée est collectée par une sphère d'intégration puis analysée par un détecteur. Dans nos recherches, la spectroscopie d'absorbance UV-vis a été utilisée pour caractériser les propriétés optiques des catalyseurs dans les solides. Les propriétés optiques ont été enregistrées sur un spectrophotomètre UV-visible HP UV-8453.

3.4.7 *Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)*

La spectroscopie infrarouge (IR) étudie les changements dans les mouvements de vibration et de rotation des molécules. Elle est couramment utilisée pour mettre en évidence des groupements chimiques qui ont des fréquences de vibration spécifiques (Che & Védrine 2012).

En principe, aux températures ordinaires, les molécules organiques sont dans un état constant de vibrations, chaque liaison ayant ses fréquences caractéristiques d'étirements et de flexions. Lorsque des rayonnements de lumière infrarouge avec une fréquence comprise entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} sont passés à travers un composé échantillon, certains de ces rayonnements sont absorbés par l'échantillon et sont convertis en énergie de vibrations moléculaires.

La présence de bandes vibratoires caractéristiques dans un spectre IR indique la présence des liaisons correspondantes dans l'échantillon étudié. Dans cette recherche, la spectroscopie IR a été utilisée pour caractériser les divers photocatalyseurs à base de ZnO. Les spectres ont été collectés entre 300 et 4000 cm^{-1} sur un spectromètre Varian 1000 (série Scimitar) démontré dans la Figure 3-5 avec une résolution de 2 cm^{-1} en utilisant des pastilles KBr à température ambiante.



Figure 3-5. Équipement de spectrométrie infrarouge (Varian 1000)

3.4.8 Spectroscopie de photoluminescence (PL)

Le phénomène de photoluminescence (PL) fait référence à l'émission de lumière par un échantillon après avoir été excité par une source lumineuse. Les études utilisent généralement des sources de lumière monochromatiques, telles que des lasers et des lampes

suivies de monochromateurs, permettant à l'objet d'être excité avec une énergie connue et le processus physique associé est mieux décrit.

Dans la photoluminescence, lors du processus d'émission, un électron occupant un état d'énergie supérieur fait une transition quantifiée vers un état vide de moindre énergie. Pour une transition radiative, la différence d'énergie entre ces deux états est émise sous forme de rayonnement électromagnétique (photons), alors que pour les transitions non radiatives, cette différence d'énergie est émise sous forme de chaleur (phonons) (Gilliland 1997).

Cette technique consiste à mesurer la distribution d'énergie des photons émis après excitation. Cette distribution d'énergie est ensuite analysée afin de déterminer les propriétés du matériau, y compris les espèces de défauts, les concentrations de défauts, l'éventuelle émission stimulée (Galdámez-Martinez et al., 2020). Les spectres de photoluminescence (PL) ont été obtenus à partir d'un spectromètre à fluorescence Horiba Quantamaster 8000.

3.5 L'activité photocatalytique

L'acétamipride en solution aqueuse a été photo-oxydé dans un réacteur photocatalytique fait maison fonctionnant sous la lumière visible à une longueur d'onde $\lambda > 420$ nm. Les tests ont été effectués en duplicata sous des conditions opératoires variant dans des intervalles tels que décrit dans le tableau 1-4 et le temps de la réaction était compris entre [0-300 min]. Le volume de réaction était de 250 mL pour tous les tests réalisés sous agitation [600 tr/min] illustré dans la Figure 3-6.



Figure 3-6 Procédé de photocatalyse hétérogène.

Tableau 3-1: Variation des conditions expérimentales.

| Concentration d'acétamipride (mg/L) | Charge de photocatalyseur (g/L) | Température (°C) |
|--|--|-------------------------|
| 5 | 0,1 | 25 |
| 15 | 0,2 | 35 |
| 20 | 0,4 | 45 |

De plus, des tests témoins ont été réalisés sans catalyseur pour évaluer la photolyse avec la meilleure condition expérimentale de 15 ppm d'acétamipride a 300 min. Au temps de réaction prédéfinie, des aliquotes de la solution aqueuse ont été prélevées à chaque 20 min au début de la réaction et après 60 min les échantillons ont été prélevés à chaque 1h jusqu'à 300 min. Les différents échantillons ont été filtrés avec une microseringue (0,2 μ m) et analysés pour la teneur en acétamipride en utilisant un chromatographe en phase gazeuse. La conversion de l'acétamipride au cours de l'expérience a été calculée par l'équation 8.

$$Conversion = \frac{c_0 - c}{c_0} \times 100 \quad (8)$$

3.6 Application des ultrasons en prétraitement avant la dégradation photocatalytique de l'acétamipride

Une étude a été réalisée en appliquant le procédé de cavitation par ultrasons comme prétraitement de l'acétamipride afin d'optimiser la dégradation du procédé et de réduire le temps de réaction. Différentes amplitudes 10%, 50% et 100% ont été testées afin d'analyser quelle amplitude dégraderait l'acétamipride. Les tests ont été réalisés dans les meilleures conditions selon le tableau 4 de la section 3.5, avec un volume de 250 mL, avec un temps de réaction de 0-30 minute (Figure 3-7). Les études cinétiques ont été réalisées avec un prélèvement toutes les 5 minutes.

Après ce processus, la solution d'acétamipride a été dirigée vers le réacteur photocatalytique pour plus 300 minutes supplémentaires de réaction. Dans la réaction photocatalytique, l'étude cinétique a également été évaluée, en prélevant un échantillon à chaque 60 minutes.

Avant de réaliser les tests sonophotocatalytiques (section 3.7), la dégradation de l'acétamipride en solution aqueuse a été effectuée à partir du procédé sonolytique, auquel les mêmes conditions de temps de réaction (300 min) et les mêmes concentrations d'acétamipride (15 ppm) ont été appliquées. La température a été maintenue à 25 degrés.

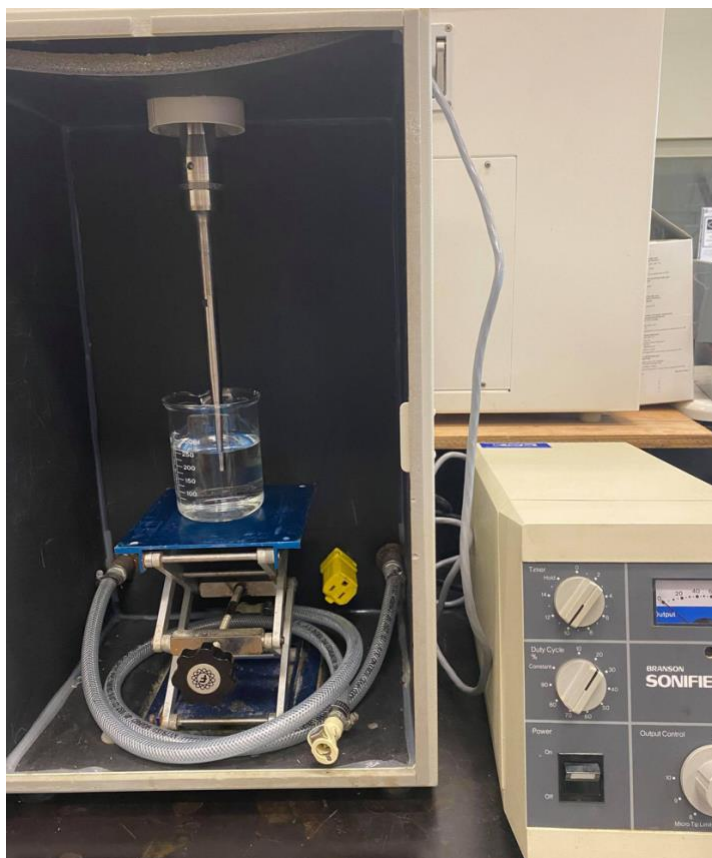


Figure 3-7 Illustration du processus d'ultrason.

3.7 Application des ultrasons simultanément avec la dégradation photocatalytique de l'acétamipride (Sonophotocatalyse)

Le processus de sonophotocatalyse a été proposé afin de combiner les deux méthodes en un seul processus de dégradation comme illustré sur la Figure 3-8. Dans les catalyseurs les plus prometteurs ont été testés avec 0,2 g/L avec une solution d'acétamipride de 250 mL et conservés pendant 5 heures. Les mêmes conditions d'échantillonnage ont été suivies pour effectuer l'étude cinétique décrite dans la procédure précédente (3.6). Toutes les expériences ont été réalisées en double et les échantillons ont été analysés par chromatographie en phase gazeuse.



Figure 3-8 Illustration du processus de sonophotocatalyse.

3.7.1 Procédure d'extraction par solvant effectuée sur les échantillons avant leur analyse par chromatographie en phase gazeuse (GC)

La chromatographie en phase gazeuse (GC) est une technique analytique qui sépare les mélanges en composants individuels. Il est utilisé pour identifier les composants qui peuvent être vaporisés sans décomposition et pour mesurer leurs concentrations (Che & Védrine 2012).

En principe, la chromatographie en phase gazeuse se base sur des différences de comportement de partage entre une phase mobile fluide et une phase stationnaire pour séparer les composants dans un mélange. L'échantillon (phase vapeur ou gazeuse) est passé à travers une colonne (revêtue ou garnie d'un composé spécifique en phase stationnaire). Les mouvements des composants à travers la colonne sont influencés par le degré d'interaction de chaque constituant avec la phase stationnaire non volatile. Les substances ayant la plus

grande interaction avec la phase stationnaire sont retardées dans une plus grande mesure et par conséquent séparées de celles ayant une interaction plus faible. À mesure que les composants sont élués de la colonne, ils peuvent être identifiés par un détecteur électronique approprié et quantifiés par comparaison avec des échantillons standard étalonnés (Karasek & Clement 2012).

Le photocatalyseur a été éliminé par filtration avec un filtre à membrane de 0,22 µm du filtrat. Pour l'analyse GC, un chromatographe en phase gazeuse HP 6890 Series (System Agilent ChemStation) de température de fonctionnement programmée (température d'injection à 150 °C et augmentée à 250 °C), la vitesse de 10 °C min⁻¹ a été utilisée, puis augmentée à 300 °C à la vitesse de 30 °C min⁻¹) en mode d'injection Splitless de 0,5 µL avec de l'azote comprimé comme gaz vecteur.

Cette analyse est fondamentale pour le suivi de la réaction de dégradation de l'acétamipride. Par ailleurs, la détection éventuelle d'intermédiaires réactionnels sera possible grâce à cette puissante méthode d'analyse.

Dans la présente étude, un prétraitement des échantillons a été effectué pour éliminer toute trace d'eau et de matériaux interférents avant d'appliquer les échantillons en GC. Pour cela, la méthode d'extraction des travaux de Suganthi et al., (2018), a été adaptée.

Fondamentalement, un échantillon de 4 g de solution d'acétamipride a été pesé avec précision dans un tube à centrifuger de 15 mL, avec 8 mL d'acétonitrile ajouté au vortex pendant 20 min. Environ 1,5 gramme de MgSO₄ anhydre et 0,4 mg de NaCl ont ensuite été ajoutés et mélangés vigoureusement par le vortex. Le mélange a été centrifugé par la suite pendant 10 min. Après centrifugation, une aliquote de 2 mL du surnageant a été transféré dans un tube à centrifuger de 15 mL contenant 240 mg de MgSO₄ anhydre. Le mélange a été ajouté au vortex pendant une minute puis centrifugé pendant 10 minutes. 1 mL du surnageant a été transféré dans un récipient et séché à 40 °C pendant 3h sous agitation à 1200 rpm tel qu'illustré dans la Figure 3-9. Le volume final de 0,200 µl a été reconstitué à un millilitre en utilisant de l'acétonitrile, ajouté au vial de Agilent et transféré pour une analyse par chromatographie en phase gazeuse.

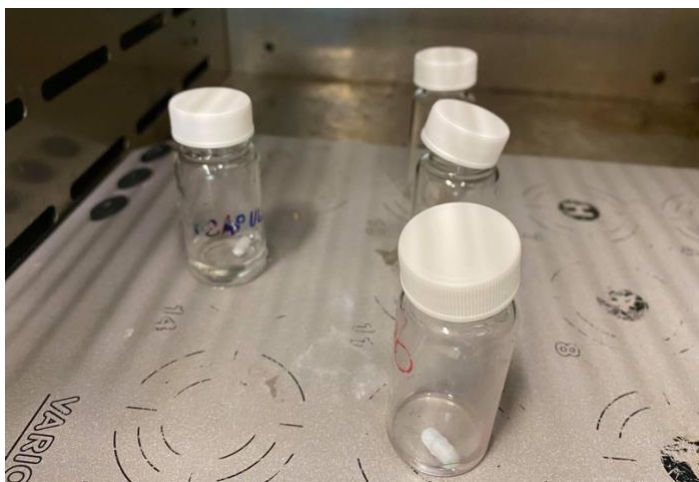


Figure 3-9 Étapes d'élimination des résidus d'eau de l'échantillon d'acétamipride.

3.8 Réutilisation du catalyseur

Après avoir obtenu les meilleurs résultats de dégradation, des tests de recyclage ont été réalisés avec les meilleures performances catalytiques afin de vérifier la stabilité des photocatalyseurs. Des expériences de répétabilité ont été menées pendant 5 cycles continus. Après chaque essai, les catalyseurs ont été récupérés et rincés plusieurs fois avec de l'eau distillée et de l'éthanol et séchés à 100 °C pendant 24 h avant le début du cycle suivant, en maintenant les mêmes conditions pour la concentration et le volume initial d'acétamipride.

Chapitre 4 : Visible light driven photocatalytic degradation of aqueous acetamiprid over nitrogen and graphene oxide doped ZnO composites

Carolina Sayury Miyashiro and Safia Hamoudi

Department of Soil Sciences & Agri-Food Engineering; Centre in Green Chemistry & Catalysis; Centr'Eau, Université Laval, Québec, G1V 0A6, Canada.

Publié dans RSC-Advances, 2021, 11, 22508-22516.

Résumé

La présente étude s'est concentrée sur la dégradation photocatalytique de l'acétamipride dans des solutions aqueuses sous lumière visible en présence des photocatalyseurs à base de ZnO pur et ZnO dopé à l'azote N et à l'azote combiné à l'oxyde de graphène (N-GO). Les matériaux synthétisés ont été caractérisés en utilisant les techniques SEM, TEM, XRD, sorption de l'azote, photoluminescence, UV-Vis et FTIR. Les résultats obtenus ont mis en évidence les performances photocatalytiques élevées du N-GO-ZnO permettant une dégradation complète de l'acétamipride après 5 heures de réaction à température ambiante. Dans les mêmes conditions opératoires, des conversions de 12, 38 et 68 % ont été atteintes en l'absence de tout photocatalyseur, sur les matériaux ZnO pur et ZnO dopé à l'azote, respectivement.

Abstract

The present investigation focused on the photocatalytic degradation of acetamiprid in aqueous solutions under visible light over bare ZnO as well as N- and N-GO-doped photocatalysts. The synthesized materials were characterized using SEM, TEM, XRD, nitrogen sorption, photoluminescence, UV-Vis and FTIR techniques. The obtained results pointed out the high photocatalytic performances of the N-GO-ZnO allowing complete degradation of the acetamiprid after 5 hours of reaction at ambient temperature. Under otherwise the same operating conditions, 12, 38 and 68 % conversion were reached in the absence of any photocatalyst, over the bare ZnO and N-doped ZnO materials, respectively.

4.1 INTRODUCTION

Neonicotinoids are the most widely and extensively used insecticides in the world, for crop protection, pest management or parasite control (Cimino et al., 2017 Wood & Goulson 2017). They can be applied flexibly in a variety of ways, such as sprays, injections and drenches (Jeschke et al., 2011). Along with the properties of relatively long half-life in soil and high solubility in water, neonicotinoids have the potential to accumulate in soil and leach into surface water and groundwater, which could represent a direct threat to non-target organisms, especially honeybees (Wood & Goulson 2017).

Acetamiprid, a widely used neonicotinoid in crop protection, was considered to be a favorable choice for controlling those pests that are severely resistant to organophosphorus pesticides, owing to its broad insecticidal spectrum and relatively low acute and chronic mammalian toxicity (Fu et al., 2020; Watanabe et al., 2018). Because of the widespread use of acetamiprid in many areas and its potential toxicity to humans, the residues present in the environment have received considerable attention, and methods for the degradation of neonicotinoids are being actively investigated (Kinjal et al., 2016).

The advanced oxidative processes (AOPs) are potential candidates for the treatment of water polluted from industry and agriculture (Bethi et al., 2016). Among the AOPs, photocatalytic degradation under visible light represents a potential process to get rid of numerous organic pollutants in water and wastewaters. The oxides, sulfides, and halides of Ti, Zn, Cd, Ag and so forth are the most explored photocatalysts (Zhou et al., 2018). To enhance their photocatalytic activity, features like adsorption, utilisation of visible light or sunlight and charge separation can be tuned by doping with transition metals, rare earth metals as well as non-metals such as N and S (Abdelhaleem et al., 2019; Wetchakun et al., 2019).

The use of semiconductors as photocatalysts is common and well known in advanced oxidation. ZnO material proved to be effective when compared to other semiconductors and has been studied extensively due to its interesting features like weak toxicity, high electron mobility, and strong oxidizing power (Rajbongshi et al., 2014). However, using ZnO as a photocatalyst exhibits some drawbacks which include its wide band gap energy, the low surface area of the bulk form as well as the high rate at which the photogenerated electron

and hole recombine. In addition, ZnO has the intrinsic disadvantage of the photocorrosion effect which limits its practical applications, particularly in water treatment (Tasso Guaraldo et al., 2021; Sridharan et al., 2015) To overcome these challenges and drawbacks, several modifications have been made on ZnO to extend its light absorption to the visible light region and thus enhance its photocatalytic capability and applicability. These modifications included the preparation of nanocomposites with organic materials, co-doping, and coupling with other semiconductors (Mzoughi et al., 2016).

The nitrogen atoms can easily substitute oxygen atoms and dope into ZnO (Lautenschlaeger et al., 2011). Nitrogen doping has been widely used to increase visible light absorption by modifying the band gap energy. Indeed, while the band gap energy was generally evaluated to be around 3.21 eV for pristine ZnO, nitrogen doped ZnO materials exhibited lower values within the range 3.08-2.95 eV (Baitha & Manam 2015; Peter et al., 2019). The graphene oxide (GO) is also a promising material having an atomic thick nanosheet of covalently organized two-dimensional lattice of carbon atoms (Kubacka et al., 2012). Moreover, the surface properties of GO can be adjusted through chemical modification, which favors its perfect solubility in solvents and provides efficient opportunities for the synthesis of GO based nanocomposites (Kusiak-Nejman et al., 2019). The advantages of doping with graphene oxide are related to the reduction of the bandgap energy of ZnO and suppression of the rapid recombination of electrons and holes. Both effects have been proven to enhance the photocatalytic performances of ZnO (Durmus et al., 2019) For instance, band gap energy values comprised between 3.06 and 3.17 eV were reported for GO-doped ZnO materials (Suresh & Sivasamy 2020; Dai et al., 2014). Moreover, doping with a combination of nitrogen and graphene oxide also offers the advantage of lowering the band gap energy of ZnO. In this connection, the band gap energy was reported to be close to 2.83-2.90 eV for the N-GO doped ZnO (Peter et al., 2019)

So far, various methods of ZnO nanoparticles doping with nitrogen and graphene oxide have been explored, such as thermal nitridation, (Valour et al., 2016) in-situ synthesis, (Gan et al., 2017) chemical vapor deposition (CVD) (Li et al., 2017) and so forth. However, these methods exhibited disadvantages such as severe synthesis conditions and random distribution of the doping species. Thus, finding a facile doping method is still challenging (Kaur et al., 2018; Lee et al., 2018).

The present work is devoted to the investigation of the visible light-driven photocatalytic degradation for acetamiprid aqueous solutions over ZnO, N-doped ZnO and N-GO- doped ZnO photocatalysts. The specific objectives are: (1) Catalysts synthesis and characterization and (2) Investigation of the effect of different operating conditions on the photocatalytic degradation reaction.

4.2 MATERIALS AND METHODS

4.2.1 *Materials*

All reagents were of the highest purity and were used without further purification. Acetamiprid (N-(6-Chloro-3-pyridylmethyl)-N'-cyano-acetamidine) was purchased from Sigma-Aldrich. Zinc nitrate ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$) and sodium hydroxide were acquired from JT Baker. Urea was purchased from BDH. For the synthesis of graphene oxide, natural graphite flakes (AlfaAesar, 325 mesh, 99.8%), potassium persulfate ($K_2S_2O_8$, Anachemia, $\geq 99\%$), phosphorus pentoxide (P_2O_5 , J. T. Baker, $\geq 99\%$), sulfuric acid (H_2SO_4 , Fisher, 98%), potassium permanganate ($KMnO_4$, Fisher, $\geq 99\%$), hydrogen peroxide solution (H_2O_2 , EMD Millipore, 30 wt% in water), hydrochloric acid (HCl, Fisher, 36%), and ethylene glycol (BDH, $\geq 99\%$) were used.

4.2.2 *Synthesis of the catalyst ZnO and N-ZnO*

ZnO photocatalyst was synthesized according to a modified methodology reported by Perillo et al., (2017). To this purpose, solutions of Zn (NO_3)₂ (0.3 M) and NaOH (5 M) were prepared. Precipitation was performed at $65 \text{ }^\circ\text{C} \pm 3$ by adding NaOH solution to the zinc solution dropwise. The mixture was left under intense agitation for 2 hours. The obtained white precipitate was filtered, washed, and dried overnight at $150 \text{ }^\circ\text{C}$, then calcined at $420 \text{ }^\circ\text{C}$ for 4 hours. N-ZnO material was synthesized following the same procedure except that urea was added to the Zn precursor solution (0.5/1 molar ratio) before precipitation.

4.2.3 *Synthesis of the nanocomposite N-ZnO mixed with GO*

The synthesis of graphene oxide was carried out as reported by Andrade et al., (2019). The nanocomposites N-GO-ZnO were prepared according to a modified method reported by Yousaf, et al., (2019). Therefore, 90, 92.5 and 95 mg of N-ZnO and correspondingly 10, 7.5 and 5 mg of GO were suspended in deionized water in separate beakers and sonicated for one hour. Then, the contents of both beakers were mixed and sonicated for 2 hours. The suspensions were then dried at 100 °C overnight and grinded to a fine powder. The obtained materials were correspondingly denoted as N-GO-ZnO-5, N-GO-ZnO-7.5 and N-GO-ZnO-10.

4.2.4 *Characterization*

The morphology and elemental composition of the photocatalysts were examined by scanning electron microscopy (SEM) using a JEOL model JSM-840A microscope equipped with an energy dispersive X-ray spectrometry (EDX). Transmission electron microscopy (TEM) was performed using JEOL JEM-1230 electron microscope, at an accelerating voltage of 80 kV. Fourier transform infrared (FTIR) spectra were collected between 300 and 4000 cm^{-1} on a Varian 1000 (Scimitar series) spectrometer with a resolution of 2 cm^{-1} using KBr pellets at room temperature. The textural properties of the samples were investigated using nitrogen adsorption/desorption analyses at 77 K using a volumetric adsorption analyser (Model Autosorb-1C, Quantachrome Instruments). The specific surface area was determined from the linear part of the Brunauer-Emmett-Teller (BET) plot ($P/P_0 = 0.05-0.30$). The pore size distribution curves were calculated from the desorption branch, using the Barrett-Joyner-Hallenda (BJH) method. The total pore volume was evaluated from the adsorbed amount at a relative pressure $P/P_0 = 0.99$ single point. The crystal structures of the samples were determined by X-ray powder diffraction (XRD) using a Rigaku D-Max-Ultima III diffractometer with nickel-filtered Cu $K\alpha$ radiation of wavelength 1.5406 Å with a step size of 0.04° for 2 θ angles ranging from 10° to 80°. The optical properties were recorded on a UV-visible HP UV-8453 spectrophotometer. The photoluminescence (PL) spectra were obtained using a fluorescence spectrometer Horiba Quantamaster 8000. The photoelectrochemical measurements were conducted in a standard three-electrode system, using Pt wire and Ag/AgCl as working and reference electrodes, respectively. The working

electrode was prepared on fluorine-doped tin oxide (FTO) glass cells (2.5 cm x 2.5 cm) by spray-coating with 10 mL of a suspension containing the photocatalyst (10 mg) and methanol (2.5 mL) under sonication for 3 h. The side part of the FTO slide was previously protected with scotch tape. The transient photocurrent response was performed on an Autolab PGSTAT204 electrochemical workstation with a 0.5 M aqueous solution of Na₂SO₄ as the electrolyte. The photocurrent was measured under solar-light irradiation (150 W xenon lamp) with a 20 s light on–off cycle with a reference voltage of 0.8 V. The surface chemical composition of the photocatalysts was investigated by X-ray Photoelectron Spectroscopy, using a PHI 5600-ci spectrometer (Physical Electronics, Eden Prairie, MN). The main XPS chamber was maintained at a base pressure < 8x10⁻⁹ Torr. A standard aluminum X-ray source was used to record survey and high-resolution spectra without charge neutralization. The binding energies (B.E.) of core levels in the observed XPS spectra were referenced to C1s core (B.E. at 285 eV).

4.2.5 Photocatalytic activity

The acetamiprid was photo-oxidized in a home-made photocatalytic reactor operating under visible light at a wavelength $\lambda > 420$ nm. The tests were operated batchwise under the following ranges of initial acetamiprid concentration [5-20 mg/L], photocatalyst loading [0.1-0.4 g/L], temperature [25-45 °C] and time [0-300 min]. The reacting volume was 250 mL for all the tests performed under agitation (600 rpm). Furthermore, tests were performed without catalyst to assess the photolysis. At pre-set reaction times, aliquots of the aqueous solution were withdrawn, filtered with a microsyringe (0.2 μ m) and analyzed for acetamiprid content using an HP 6890 Series gas chromatograph equipped with a flame ionization detector (Agilent ChemStation). The column used was an HP-5 (30 m \times 0.25 mm ID \times 0.25 μ m film thickness). The injector and detector temperatures were set to 250 °C and 1 μ L sample was injected with a split ratio of 50:1. The oven temperature profile was: initial temperature 100 °C, ramp at 10 °C/min to 250 °C, hold for 5 min; ramp at 30 °C/min to 300 °C, hold for 5 min. The conversion of acetamiprid during experiment was calculated by the following equation:

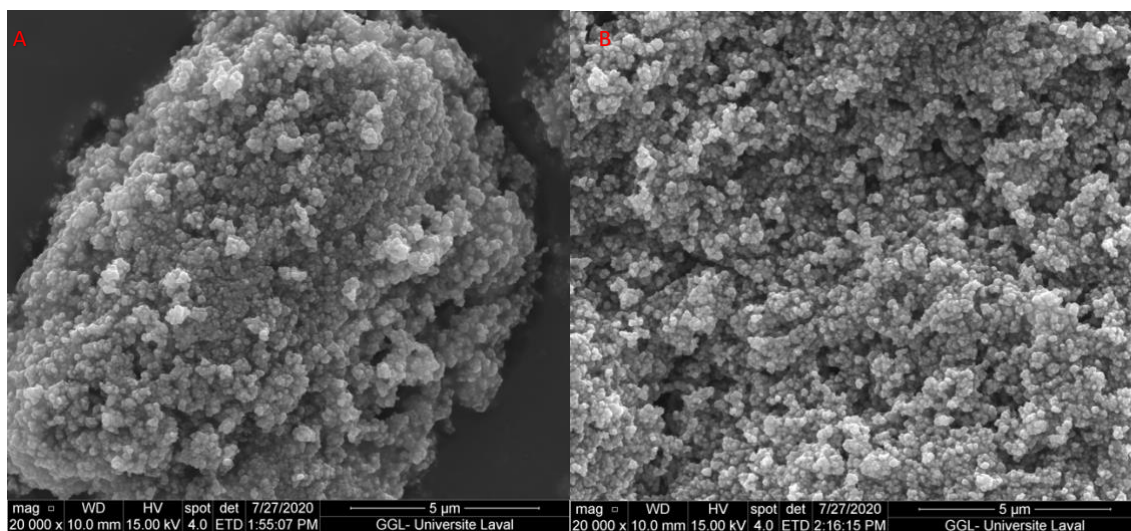
$$\text{Conversion} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100$$

Where, C_0 and C_t are the initial concentration of the acetamiprid solution and the concentration after different intervals of the irradiation time, respectively. All the tests reported in the present investigation were performed in duplicate and analyzed twice.

4.3 RESULTS AND DISCUSSION

4.3.1 Characterization

The SEM images of ZnO, N-ZnO and N-GO-ZnO-5 are depicted in Figure 4-1A, B, C respectively, while Fig 4-1 D is relative to the EDX profile of the N-GO-ZnO-5 material. The predominant morphology of the samples is almost homogeneous spherical nanoparticles sized between ca. 110 and 130 nm in the form of aggregates for ZnO and N-ZnO samples (see Figure 4-1 A and B). The N-GO-ZnO-5 exhibited nanoparticles of relatively uniform size densely packed on the surface of GO nanosheets (see Figure 4-1 C). The coupling of N-ZnO onto the surface of GO nanosheets may be attributed to the presence of epoxide together with hydroxide groups on the GO sheets which act as attachment sites for N-ZnO nanoparticles (Park et al., 2008). Moreover, the EDX analysis of the N-GO-ZnO-5 (see Fig 4-1D) confirmed the composition of this composite material demonstrating the occurrence of C, N, Zn and O. The C peak is attributed to the basal plane of graphene oxide nanosheets, while O is assigned to both ZnO and GO.



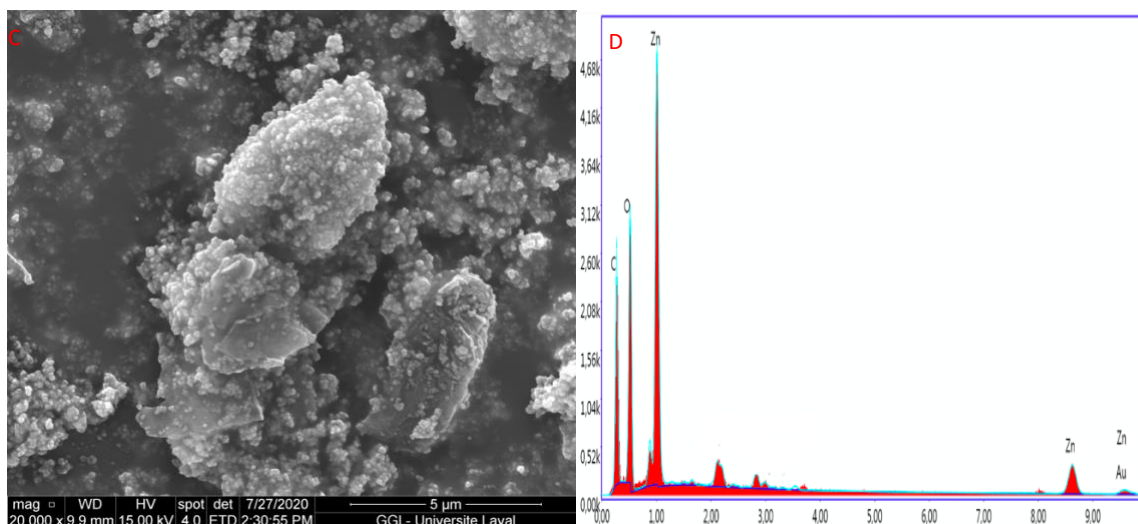


Figure 4-1 SEM images for: A) ZnO; B) N-ZnO; C) N-GO-ZnO and D) N-GO-ZnO EDX analysis.

The TEM images (Figure 4-2 A-C) of the different materials revealed the occurrence of nanoparticles aggregated in hexagonal-like structures having sizes around 100 nm. This behavior was especially marked in the case of the N-doped ZnO sample (Figure 4-2 B). The unit particles embedded in the hexagonal-like structures exhibited much lower sizes around 25 nm for all the samples. As evidenced in Figure 4-2 C, N-ZnO aggregates were successfully linked on the of GO nanosheets surface.

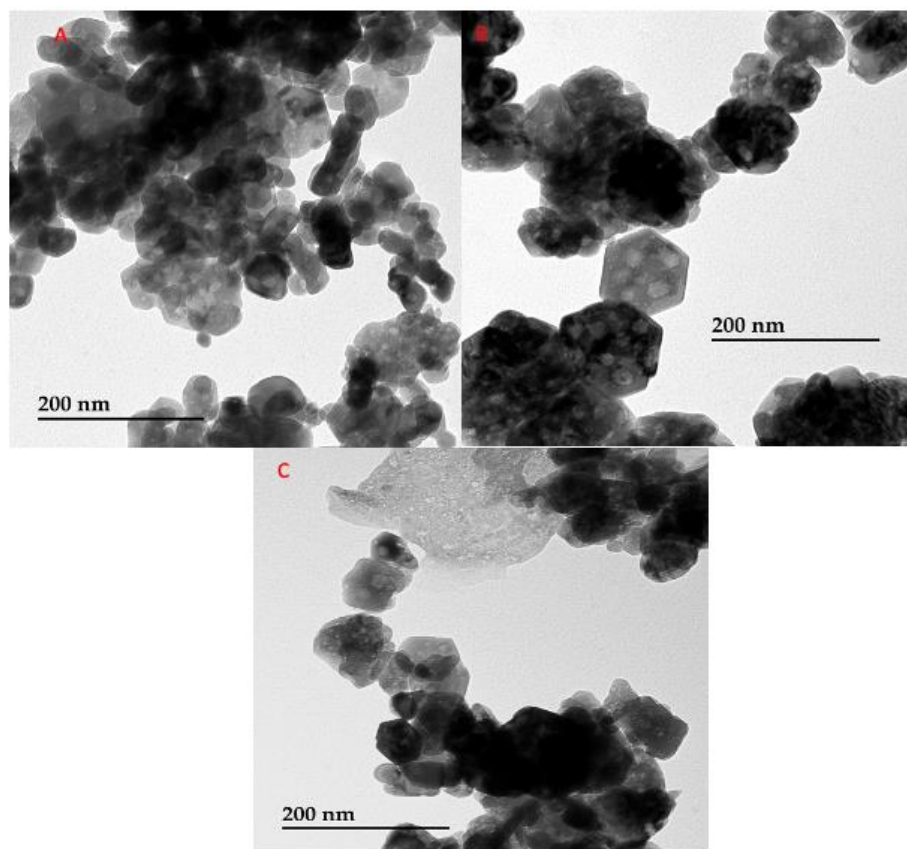


Figure 4-2 TEM images of A) ZnO; B) N-ZnO and C) N-GO-ZnO.

The X-ray diffractograms of the ZnO, N-ZnO and N-GO-ZnO materials are depicted in Figure 4-3. As seen, the diffractograms exhibited prominent XRD lines at 31.6° , 34.3° , 36.1° , 47.4° , 56.4° , 62.7° , 66.4° , 67.8° , 69.1° . These lines indexed respectively as (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201) were assigned to hexagonal wurtzite phase of ZnO (Sahai & Goswami 2014). Both doped materials exhibited almost similar XRD patterns to bare ZnO and no other crystallite phases were detected, indicating that the presence of GO did not result in the growth of new crystals or changes in preferential orientation of ZnO. The average crystallite sizes evaluated using the Scherrer's equation were 90, 110 and around 170 nm for ZnO, N-ZnO and N-GO-ZnO materials, respectively.

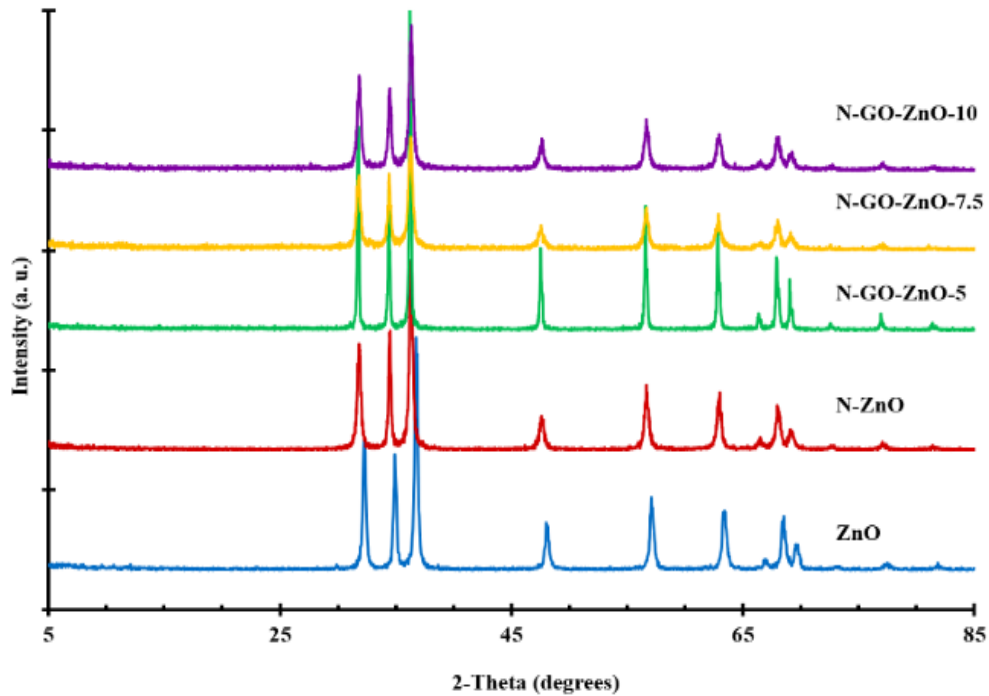


Figure 4-3 XRD patterns of the synthesized materials.

FTIR spectra registered in the range $[300-4000\text{ cm}^{-1}]$ for ZnO, N-ZnO and N-GO-ZnO materials are presented in Fig 4-4. All the spectra revealed absorption peaks at 3426 cm^{-1} corresponding to characteristic O–H stretching and bonding vibration of the water molecule. The peak at 1502 cm^{-1} water molecule. The peak at 1502 cm^{-1} for N-doped ZnO sample may correspond to the vibration of the Zn–N bond (Sahai & Goswami 2014). The other peaks at 1180 cm^{-1} and 1565 cm^{-1} were assigned to C–N and C=C bond. The spectra also exhibited an absorption peak at 500 cm^{-1} , usually attributed to the characteristic absorption of Zn–O bond in zinc oxide (Lavand & Malghe, 2015; Singh et al., 2017).

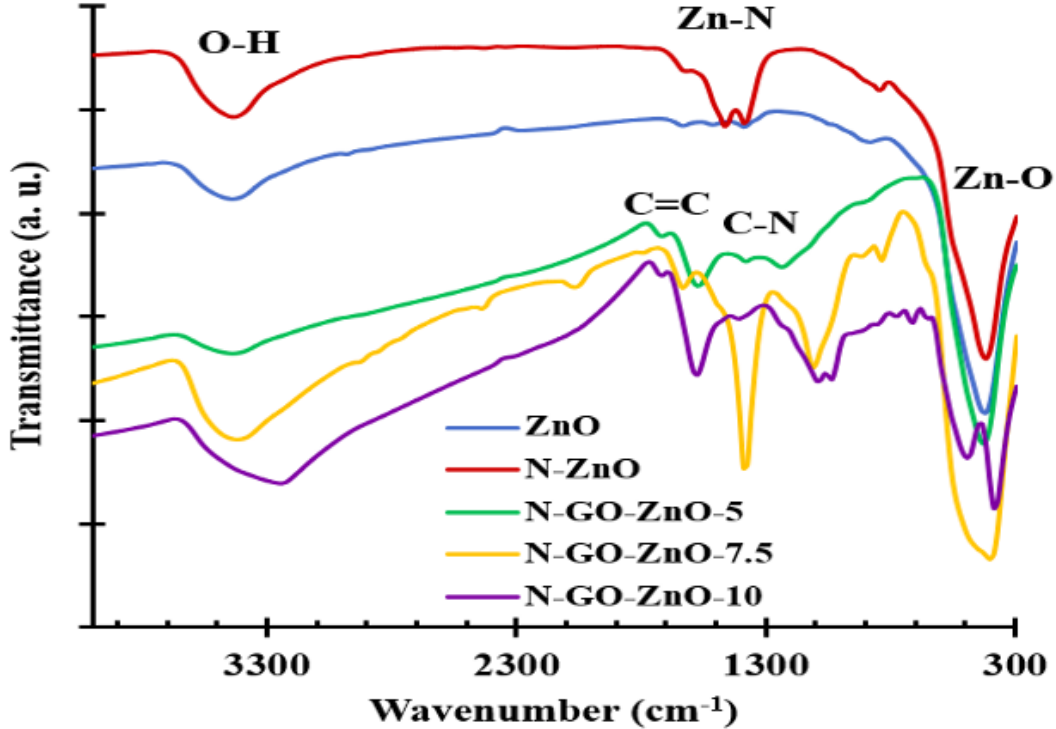


Figure 4-4 FTIR Spectra of the synthesized materials.

The optical absorption behavior of the pure ZnO as well as N-ZnO and N-GO-ZnO samples was investigated using UV–visible spectroscopy. As presented in Figure 4-5 A, the absorbance of the N-GO composite increased even in the visible light region due to the increase of surface electric charge of the oxides, and the modification of the fundamental process of electron-hole pair formation during irradiation (Chandel et al., 2020) Therefore, the presence of N-GO in ZnO can increase the light absorption intensity and range, which is beneficial to the photocatalytic performance (Xu et al., 2011; Min et al., 2012). The band gap energy (E_g) values of the investigated photocatalysts were estimated from the UV-Vis data (Figure 4-5 B) using the following equation:

$$(\alpha h\nu)^2 = A (h\nu - E_g)$$

Where $h\nu$ = Photon energy, α = Absorption coefficient E_g = Energy band gap, A = constant, $n = 1/2$ for allowed direct band gap.

After doping with N-GO, the obtained spectra exhibited an additional tail-like absorption in the visible region. The band gap energies of the ZnO and N-ZnO materials were

very close to 3.20 eV. The N-GO-ZnO-5 material exhibited slightly lower band gap energy estimated to be 3.17 eV. The contribution of nitrogen and graphene oxide to the top of the valence band (VB) of ZnO played a major role in extending the absorption of doped ZnO to the visible region. Interestingly, the band gap energy was evaluated to be ca. 3.05 and 3.02 eV for the N-GO-ZnO-7.5 and N-GO-ZnO-10 materials, respectively. A scrutiny of the literature allowed to note that band gap energy was generally evaluated to be around 3.21 eV for pristine ZnO, while nitrogen doped ZnO exhibited lower values in the vicinity of 3.08 to 2.95 eV (Baitha & Manam 2015; Peter et al., 2019) As for the N-GO doped ZnO, the band gap energy was reported to be close to 2.83-2.90 eV (Peter et al., 2019).

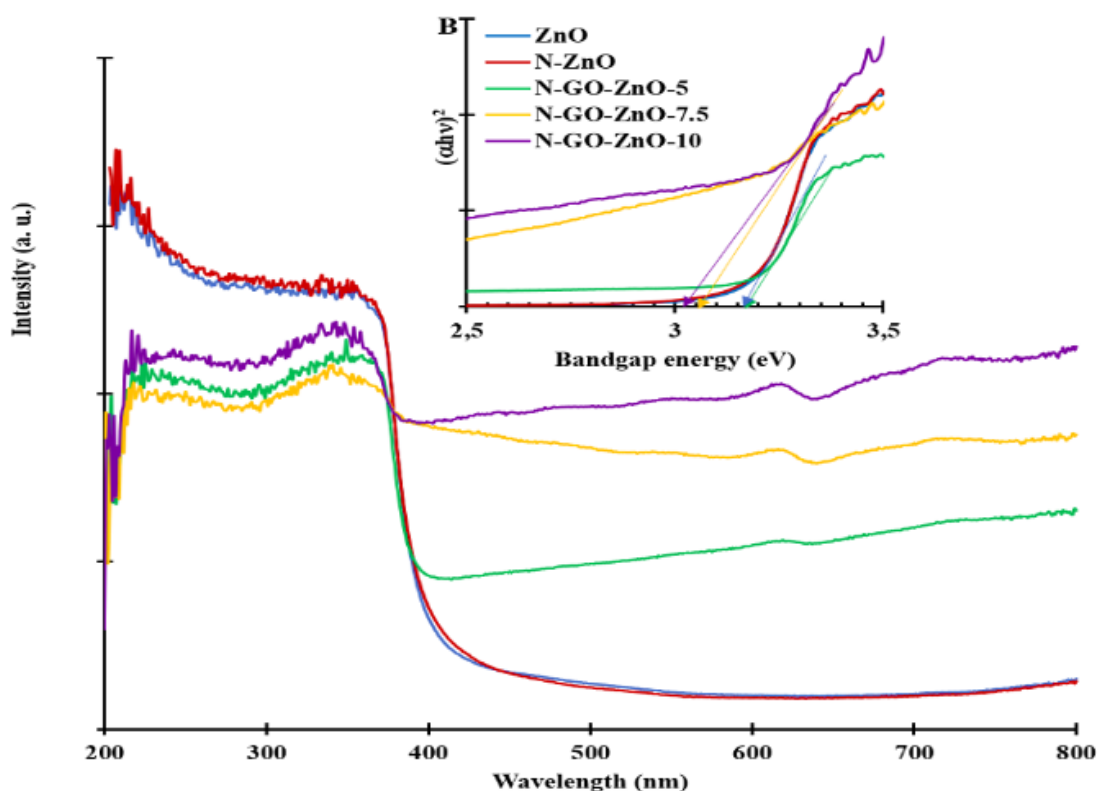


Figure 4-5 (A) UV-vis spectra and (B) Estimated band gap energies from the Tauc plot.

Photoluminescence (PL) spectra were recorded for the five photocatalysts investigated, i.e., ZnO N-ZnO and N-GO-ZnO-5, 7.5 and 10. The obtained spectra are depicted in Fig 4-6. Such characterization is usually used to assess the effect of nitrogen and GO on the electron-hole recombination rate of ZnO. As seen, the ZnO photocatalyst exhibited the highest photoluminescence emission intensity, thus indicating a faster electron-hole recombination rate. The photoluminescence emission was lowered for the nitrogen doped

ZnO. It is worth to notice that the photoluminescence emission was remarkably lowered for the three N-GO-ZnO photocatalysts, indicating a slower electron-hole recombination rate. This behavior reveals an enhancement in the transfer charges occurring at the interface which eliminates the electron-hole recombination arising at the defect sites. As a result, the generation of photo-induced electrons in the conduction band of N-ZnO nanoparticles is transferred speedily to GO sheets (Peter et al., 2019) As to be demonstrated later, the three N-GO-ZnO photocatalysts exhibited the best performances in the photodegradation of aqueous acetamiprid.

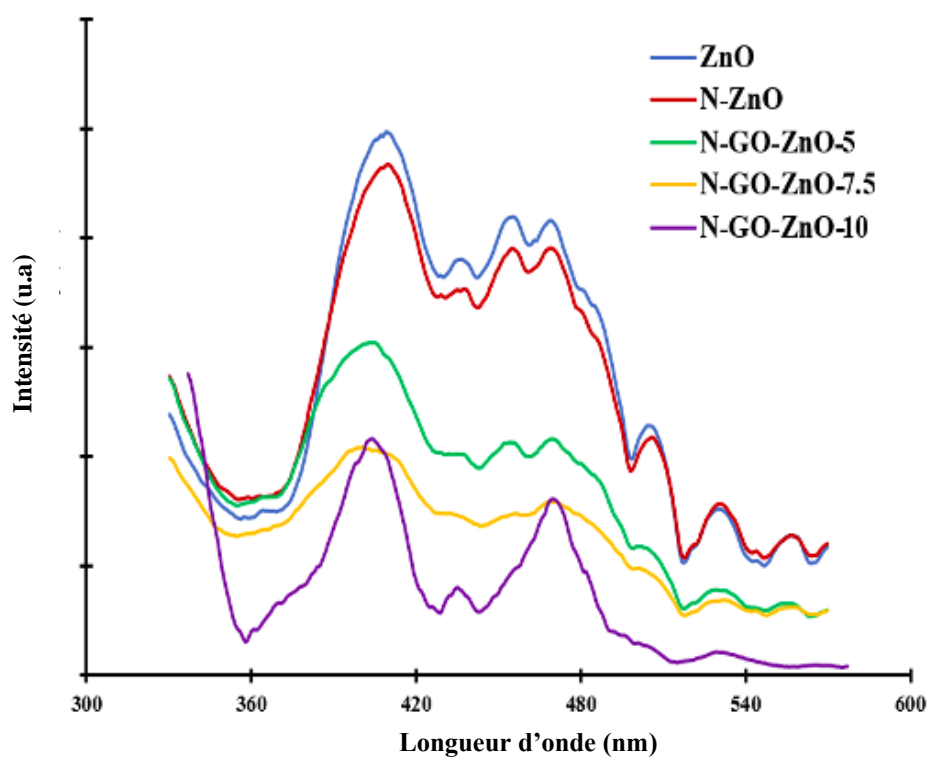


Figure 4-6 Photoluminescence spectra of the synthesized materials.

The surface elemental composition of the different synthesized photocatalysts was analyzed by XPS. Figure 4-7 (A) depicts the wide survey spectra of bare ZnO, N-ZnO and N-GO-ZnO-5 confirming the occurrence of the different constituting elements present on the materials surfaces, i.e., Zn, O, N and C. In the case of pure ZnO, the detected carbon is attributed to the adsorption of carbonaceous species upon exposure to the ambient atmosphere. The Zn 2p_{3/2} high resolution spectra indicated a clear shift in the binding energies which were evaluated to 1022.52, 1023.30 and 1022.70 eV for the ZnO, N-ZnO and

N-GO-ZnO-5 samples, respectively (see Figure 4-7 (Insert)). Such variation in the binding energies indicates that the chemical environment of the Zn surface atoms was modified upon incorporation of nitrogen and graphene oxide on the ZnO material. Moreover, the occurrence of nitrogen in the prepared nanocomposites N-ZnO and N-GO-ZnO-5 with the N 1s peak was detected at ca. 399.96 eV (Figure 4-7). Indeed, the nitrogen atomic surface concentration was 2.7 % for the N-ZnO material, while it oscillated between 0.9 and 2.5 % for the N-GO-ZnO materials.

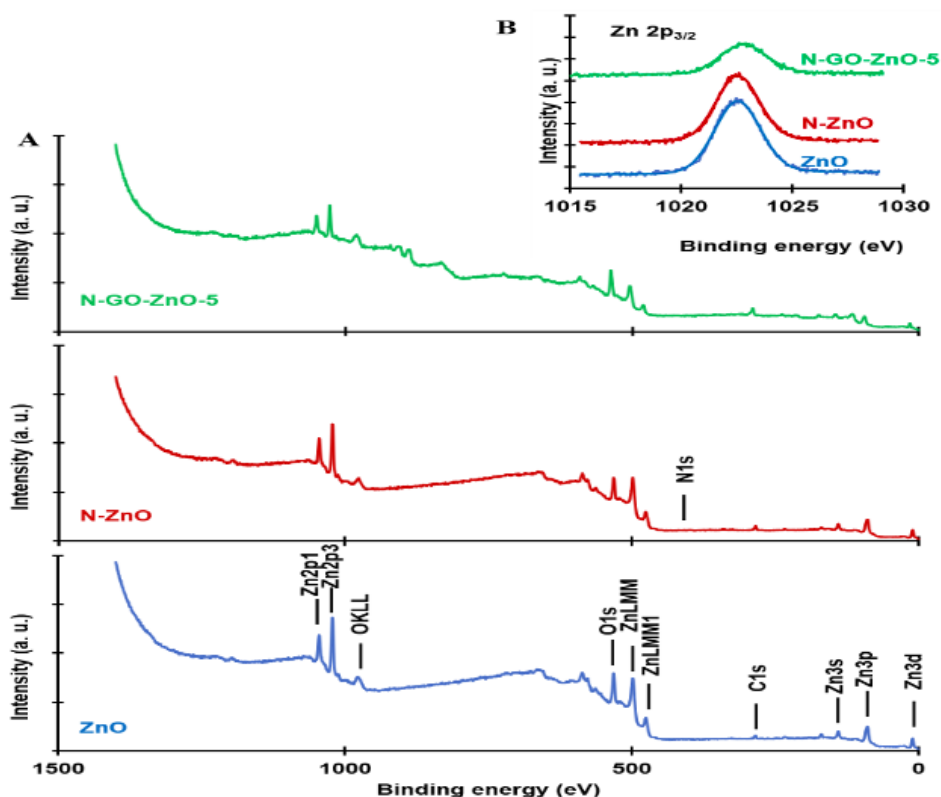


Figure 4-7 (A) XPS survey spectra; (B) high-resolution Zn 2p_{3/2} core level spectra of ZnO, N-ZnO and N-GO-ZnO-5 materials.

The electrochemical impedance spectroscopy and photocurrent density measurements were conducted to evaluate the internal resistance and photocurrent for the charge transfer process of the synthesized N-ZnO and N-GO-ZnO-5 materials. To understand the improved performance of these two materials, the photoelectrochemical behavior from the photocurrent was evaluated. Nyquist plots were measured as shown in Figure. 4-8 (A). It is well known that the smaller arc of Nyquist plots represents the higher separation efficiency of the photo-generated charges. Clearly, the arc of N-ZnO material decreased dramatically

after incorporating GO on the N-ZnO, thus indicating the high separation of photo-induced charges on the N-GO-ZnO-5 photocatalyst. This reveals that the prepared nanocomposite could facilitate charge carrier's separation leading to the improved photocatalytic performances of the GO containing photocatalyst as previously reported for graphene-ZnO nanocomposites (Salem et al., 2018). In Figure 4-8 (B), it is evident that the short-circuit current of N-GO-ZnO-5 was largely higher than that of N-ZnO. Such a remarkable enhancement of the photocurrent is attributed to the higher photo-absorption and better carrier transport in N-GO-ZnO-5 material (Neena et al., 2019).

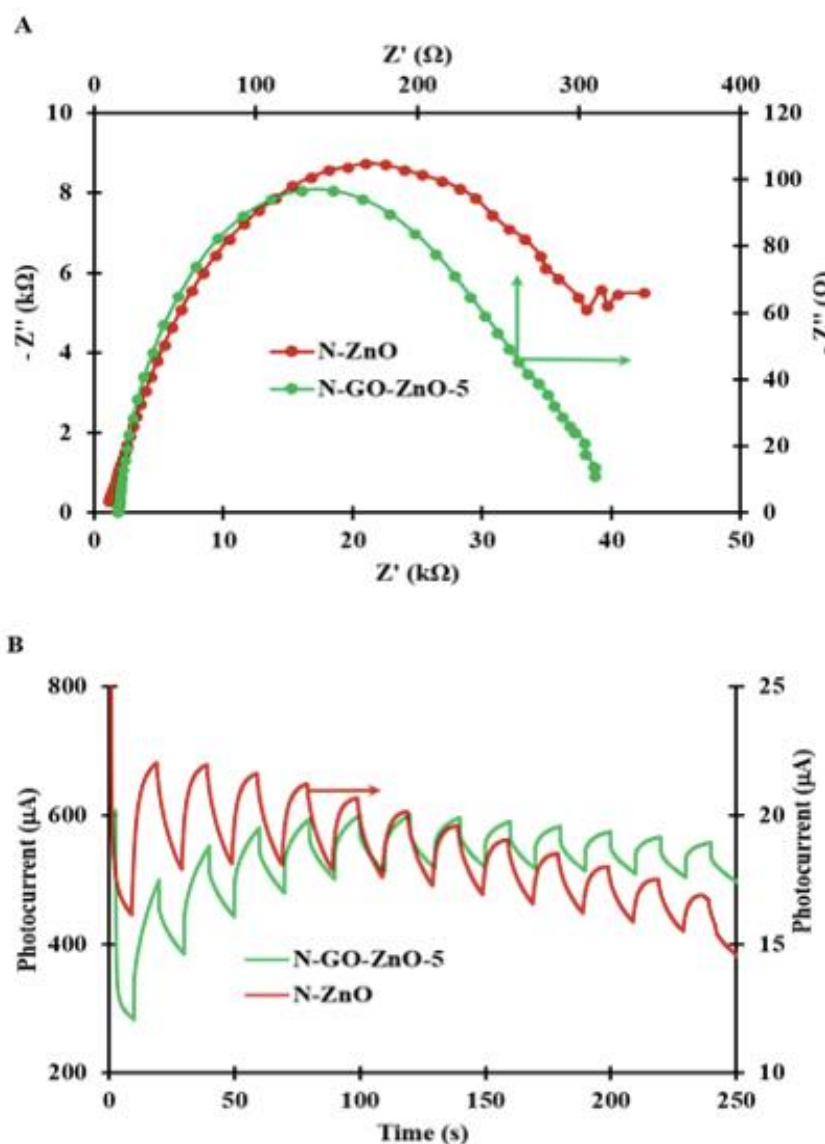


Figure 4-8 (A) Electrochemical impedance spectroscopy; (B) Photocurrent of N-ZnO and N-GO-ZnO-5 materials.

Textural properties of the ZnO, N-ZnO and N-GO-ZnO materials were investigated using N₂ adsorption–desorption volumetric analysis. As depicted in Figure 4-9, the obtained isotherms were attributed to the type IV with H3 hysteresis loop according to the IUPAC classification. The BET specific surface area varied from 17.22 to 47.60 m²/g. The highest value was observed for the N-GO-ZnO-10 material. This greater surface area along with highly porous structure provide more active sites and abundant transport pathways for the adsorption of the acetamiprid molecules, leading to superior photocatalytic performance as reported in the next section.

Tableau 4-1 Textural properties.

| Material | Surface area (m ² g ⁻¹) | Pore volume (mL.g ⁻¹) | Average pore size (nm) |
|--------------|--|-----------------------------------|------------------------|
| ZnO | 20.85 | 0.16 | 5.14 |
| N-ZnO | 17.22 | 0.17 | 3.92 |
| N-GO-ZnO 5 | 29.69 | 0.13 | 1.92 |
| N-GO-ZnO 7.5 | 41.19 | 0.14 | 4.81 |
| N-GO-ZnO 10 | 47.60 | 0.12 | 7.71 |

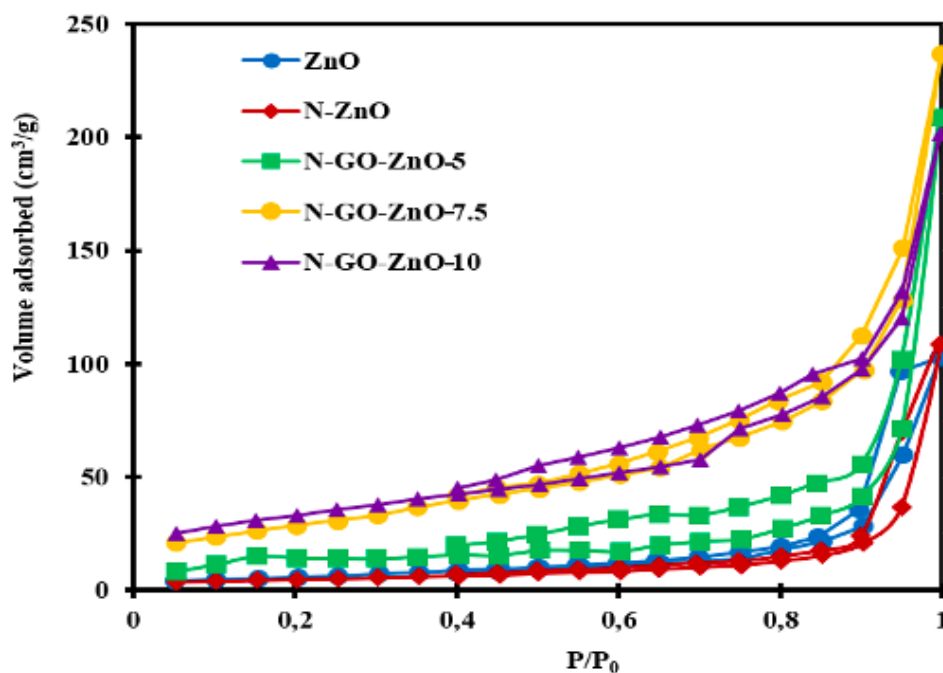


Figure 4-9 Nitrogen physisorption isotherms of ZnO, N-ZnO and N-GO-ZnO materials.

4.4 Photocatalytic efficiency on the degradation of acetamiprid

Acetamiprid degradation reactions were carried out under two different conditions, i.e., photolysis (no catalyst) and heterogeneous photocatalysis over ZnO catalyst (see Fig 4-10).

In the absence of a catalyst, the photodegradation of acetamiprid under visible light occurred at a lower rate than that observed in the photocatalytic reaction, and only 12% conversion of the initial concentration of acetamiprid was reached after 5 hours of reaction. Under otherwise the same operating conditions, the presence of ZnO catalyst allowed reaching 38% acetamiprid conversion after 5 hours of reaction. Although the uncatalysed photolysis reaction did occur, clearly ZnO photocatalyst enhanced appreciably the acetamiprid degradation.

The photodegradation of acetamiprid was investigated comparatively in the presence of bare ZnO as well as N-ZnO and N-GO-ZnO under otherwise the same operating conditions (see Figure 4-10). As seen, after 5 hours of reaction under visible light, while only 38% acetamiprid degradation was reached in the presence of bare ZnO, 68 % degradation was obtained in the presence of N-doped ZnO. More interestingly, almost complete (99.4 %) acetamiprid degradation was achieved in the presence of the three N-GO-ZnO photocatalysts with no major difference between them. The high degradation efficiency under visible light radiation of the N-GO doped ZnO can be explained by the presence of N surface species, such as C=N, rich in electrons providing a great potential to activate the catalyst. Moreover, N functional groups conjugating with the long-pair electrons can activate the effective sites of the sp² carbon of graphene oxide with abundant free-flowing π -electrons of nitrogen species (Wei et al., 2018). Furthermore, charge transport by graphene oxide leads to increased lifetimes of photogenerated electrons and holes, and thus promotes the formation of hydroxyl and superoxide radicals, which are responsible for the oxidation and degradation of acetamiprid molecules (Liu et al., 2011).

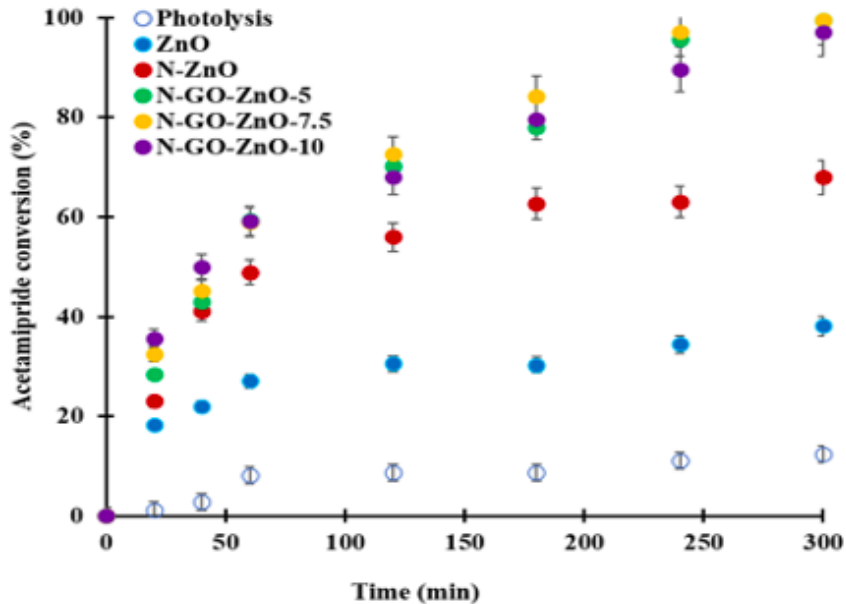


Figure 4-10 Acetamiprid photodegradation time profiles in the absence and over bare ZnO, N-ZnO and N-GO-ZnO materials. Catalyst loading = 0.2 g/L; Temperature= 25 °C; C₀= 15 ppm; Error bars indicate standard deviation.

4.5 Effect of catalyst loading

The influence of N-GO-ZnO-5 loading, within the range of 0.1– 0.4 g/L is presented in Figure 4-11 A. As seen, conversion of acetamiprid reached ca. 50 % with the lowest catalyst loading (0.1 g/L) within 300 min of reaction. A two-fold increase of the catalyst loading (from 0.1 to 0.2 g/L) allowed reaching almost 100 % acetamiprid conversion after 300 min of reaction. However, a further increase of the catalyst loading to 0.4 g/L translated into acetamiprid conversion of ca. 85%. This behavior may be attributed to the catalyst particles agglomeration, thus making the active sites unavailable due to the opacity induced in the reaction medium (suspension). Hence, the catalyst becomes less illuminated which decreases the photocatalytic conversion due to a lower production rate of hydroxyl radicals (Qiu et al., 2013).

4.6 Effect of acetamiprid initial concentration

The effect of the initial pesticide concentration was investigated in the range 5-20 ppm at ambient temperature over N-GO-ZnO-5 at a loading of 0.2 g/L. As evidenced in Figure 4-11 B, pesticide was efficiently degraded (more than 85%) when the initial

concentration was below 15 ppm. However, with further increase in pesticide concentration, the degradation was less efficient reaching a maximum conversion of 68 % after 5 h of reaction. This behavior can be due to the lack of available surface-bound reactive oxygen species on the photocatalyst surface when the pesticide initial concentration is higher in agreement with previous investigations (Tabasum et al., 2019). As presented in table 4-2, comparison of the acetamiprid degradation data obtained in this work with those reported in the recent literature under comparable operating conditions, reveals the remarkable performances of the N-GO-ZnO photocatalyst. Furthermore, it is worth to mention that acetamiprid is known to be recalcitrant to oxidative degradation (Gonzalez et al., 2020).

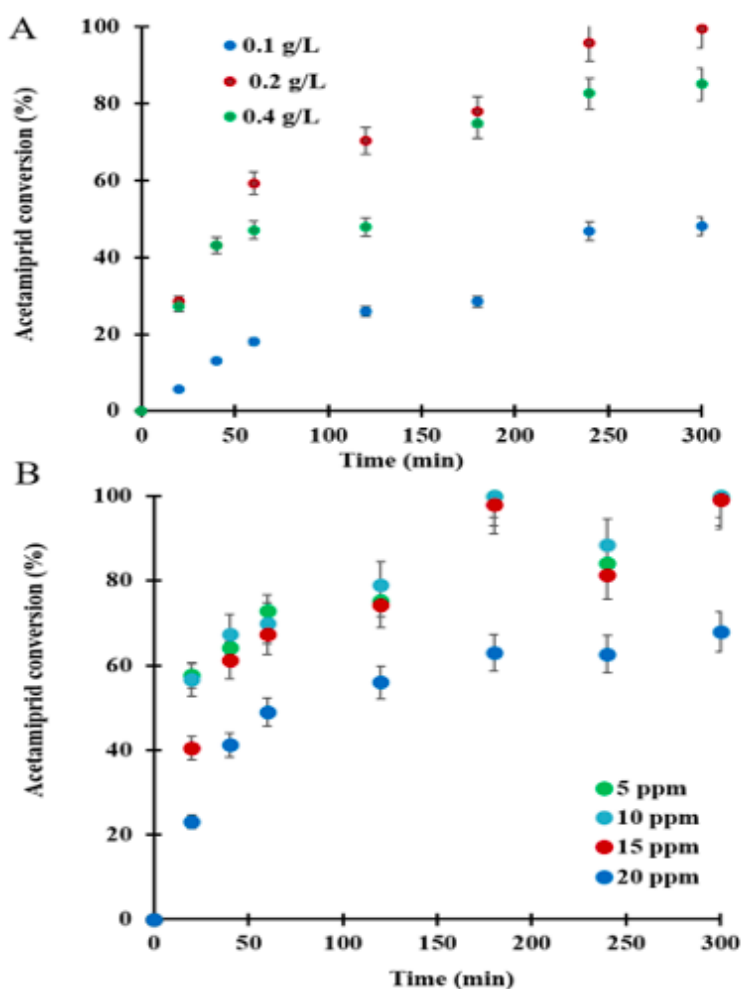


Figure 4-11 (A) Effect of N-GO-ZnO photocatalyst loading; Temperature= 25 °C; C_0 = 15 ppm; (B) Effect of acetamiprid initial concentration. N-GO-ZnO catalyst loading = 0.2 g/L; Temperature= 25 °C. Error bars indicate standard deviation.

Tableau 4-2 Comparison with photocatalytic performances in the literature for aqueous acetamiprid degradation under visible light at ambient temperature.

| Photocatalyst ^a | C ₀ (mg/L) ^b | Conversion (%) ^c | Ref. |
|--|------------------------------------|-----------------------------|-----------|
| C ₃ N ₄ /HPW (0.7) | 10 | 58 (180) | 47 |
| g- C ₃ N ₄ (1) | 5 | 82 (300) | 48 |
| SO ₄ -Ag ₃ PO ₄ (0.8) | 5 | 50 (60) | 49 |
| C ₃ N ₄ (0.33) | 50 | 55 (180) | 50 |
| TiO ₂ (1) | 22 | 38 (80) | 51 |
| N-GO-ZnO-5 (0.2) | 15 | 98 (300) | This work |

^a Values in parentheses are for photocatalyst loading (g/L).

^b C₀ is the acetamiprid initial concentration.

^c Values in parentheses are for the reaction time (min).

4.7 Effect of reaction temperature

The effect of temperature on acetamiprid photodegradation over N-GO-ZnO-5 in the range [25-45 °C] under constant agitation (600 rpm), 15 ppm initial pesticide concentration, 0.2 g/l catalyst loading, is depicted in Figure 4-12 A as pesticide conversion time profiles. As seen, while complete removal of the pollutant was achieved within 120 min at 45 °C, almost 300 min were required at 25 °C to get rid of the pesticide under otherwise the same operating conditions. Moreover, when acetamiprid solutions were photodegraded at very short reaction times (2 min) at the three temperatures investigated, initial rates could be evaluated. Considering that the reaction can be assumed to be first order with respect to acetamiprid at very short reaction times, rate constants were estimated. The corresponding Arrhenius plots (Fig 4- 12 B) allowed to determine the activation energies which were (Park et al., 2008; Sahai & Goswami 2014). and 25.04 kJ/mol for the uncatalysed and photocatalysed (over N-GO-ZnO-5) reactions, respectively.

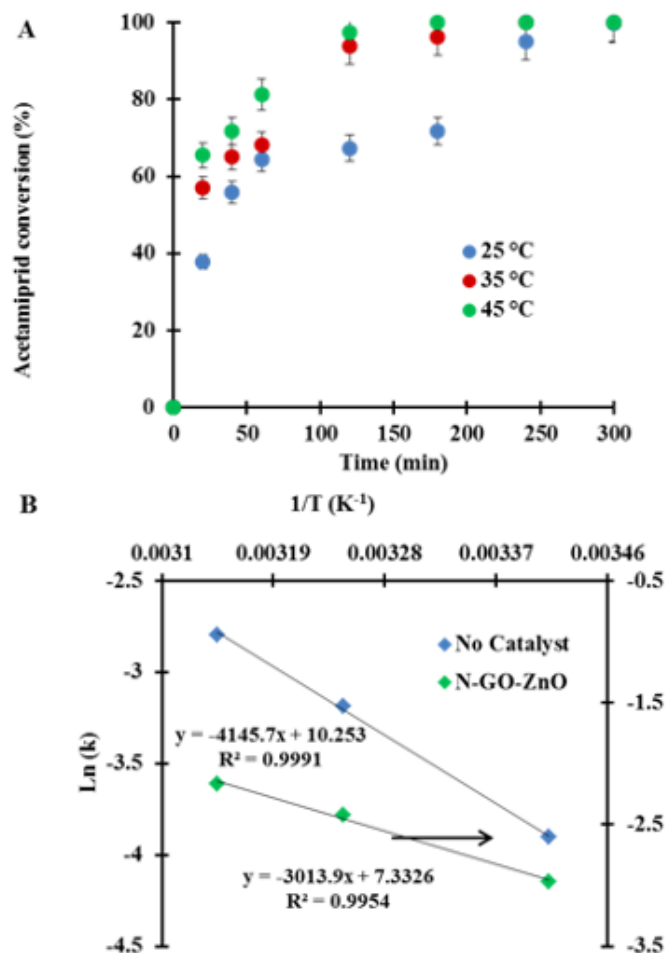


Figure 4-12 (A) Photodegradation profiles of the acetamiprid over N-GO-ZnO-5 under visible light at different temperatures. $C_0 = 15$ ppm; Catalyst loading = 0.2 g/L. (B) Arrhenius plots for the catalysed and uncatalysed photoreaction. Error bars indicate standard deviation.

4.8 Photocatalyst reusability

The reusability was verified by conducting successive trials of the repeatedly used N-GO-ZnO-5 catalyst (Table 4-3). Therefore, the used N-GO-ZnO-5 photocatalyst was washed several times with distilled water and alcohol and dried in the oven at 60 °C. The recovered N-GO-ZnO-5 was then reused for a new photodegradation batch, without further treatment. As evidenced, 90% degradation of acetamiprid was still achieved even after five cycles of photodegradation. Clearly, this illustrates the photocatalyst stability and long lasting as it keeps its high photo-degradative performances towards acetamiprid making it suitable for a large-scale use.

Table 4-3 N-GO-ZnO recycling. N-GO-ZnO Catalyst loading = 0.2 g/L; C₀ = 15ppm; Temperature = 25 °C; Reaction time = 4h.

| Reaction cycle | Acetamiprid conversion (%) |
|----------------|----------------------------|
| 1 | 99.41 |
| 2 | 99.16 |
| 3 | 98.75 |
| 4 | 94.12 |
| 5 | 90.85 |

4.9 CONCLUSION

The photocatalytic degradation of acetamiprid in aqueous solutions was investigated in the presence of ZnO, N-ZnO and N-GO-ZnO photocatalysts under visible light. Both photocatalysts were characterized using powerful and appropriate techniques. The effects of doping as well as different operating conditions such as the photocatalyst loading, acetamiprid initial concentration and temperature were investigated. In the absence of any photocatalyst, only 12 % acetamiprid conversion was reached after 5 h of photolysis. The different N-GO-ZnO photocatalysts exhibited the highest activities in comparison to the N-ZnO and bare ZnO materials. Indeed, acetamiprid conversion after 5h of reaction was almost 100 % over N-GO-ZnO-(5, 7.5 and 10), while it levelled off at 68 and 38 % over N-ZnO and ZnO photocatalysts, respectively, thus demonstrating the high potential of N-GO-ZnO. This remarkable improvement in the photocatalytic performances was attributed to the synergetic effect of N-doping and the occurrence of oxygen vacancies ascribed to the increased electrical conductivity of graphene oxide.

Chapitre 5: The effect of palladium and graphene oxide on ZnO properties prepared by microwave hydrothermal method for acetamiprid degradation

Carolina Sayury Miyashiro and Safia Hamoudi

Department of Soil Sciences & Agri-Food Engineering; Centre in Green Chemistry & Catalysis; Centr'Eau, Université Laval, Québec, G1V 0A6, Canada.

Cet article sera soumis à un journal avec comité de lecture dans les plus brefs délais.

Résumé

L'acétamipride (ACE) est un insecticide néonicotinoïde largement utilisé dans la lutte antiparasitaire. Au cours des dernières années, il a été trouvé comme contaminant dans les eaux souterraines, les lacs et les rivières. La photocatalyse sous rayonnement de lumière visible s'est avérée être un processus efficace dans la photodégradation de plusieurs polluants organiques. Dans le présent travail, la photodégradation de l'ACE aqueux a été étudiée en présence de photocatalyseurs à base d'oxyde de zinc pur (ZnO) ainsi que le ZnO dopé avec du palladium ou du palladium combiné avec de l'oxyde de graphène. Le ZnO et le ZnO contenant différentes quantités de dopants ont été synthétisés via une simple procédure hydrothermale assistée par microondes à une température de 160 ° C pendant 5 min. Les photocatalyseurs obtenus ont été caractérisés par microscopie électronique à balayage (MEB), microscopie électronique à transmission (MET), diffraction des rayons X (XRD), spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), UV-Vis, photoluminescence (PL) et sorption de l'azote (BET). Après 5 heures de réaction à température ambiante sous irradiation à la lumière visible, des conversions d'acétamipride atteignant respectivement 38, 82 et 98 % en présence de photocatalyseurs ZnO pur, ZnO dopé au Pd et ZnO dopé au Pd-GO, démontrant ainsi que la synthèse via la méthode hydrothermale assistée par microonde associée au dopage a produit des photocatalyseurs efficaces. De plus, il a été démontré que le ZnO dopé au Pd-GO conserve son activité même lorsqu'il est recyclé 5 fois, prouvant ainsi sa stabilité dans le milieu réactionnel.

Abstract

Acetamiprid (ACE) is a neonicotinoid insecticide that is widely used in pest control. In recent years, it has been found a contaminant in groundwater, lakes, and rivers. Photocatalysis under visible light radiation proved to be an effective process in the photodegradation of several organic pollutants. In the present work, photodegradation of aqueous ACE was investigated over bare zinc oxide (ZnO) photocatalyst as well as ZnO doped with either palladium or palladium combined with graphene oxide. Both ZnO and ZnO containing different amounts of the dopants were synthesized via a simple microwave-assisted hydrothermal procedure at a temperature of 160 °C during 5 min. The obtained photocatalysts were characterized by scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), UV-Vis, photoluminescence (PL), and nitrogen sorption (BET). After 5 hours of reaction at ambient temperature under visible light irradiation, acetamiprid conversions reaching 38, 82 and 98 % in the presence of bare ZnO, Pd-doped ZnO and Pd-GO-doped ZnO photocatalysts, respectively, thus demonstrating that the microwave hydrothermal method together with doping produced efficient photocatalysts. In addition, Pd-GO-doped ZnO was shown to keep its activity even when it is recycled 5 times, thus proving its stability in the reaction medium.

5.1 INTRODUCTION

The extensive use of insecticides in agriculture fields frequently leads to the contamination of both surface and groundwater streams. The neonicotinoids are being recommended as substitutes for organophosphate and carbamate pesticides because of their efficacy and selective nervous system attacking mechanism (Garrido et al., 2020; Suganthi et al., 2018). Acetamiprid is widely used for controlling sucking-type insects. This insecticide presents a significant leaching potential because of its high solubility in water which may complicate its removal by conventional technologies (Kanjilal et al., 2015).

Among the current technologies used for the remediation of contaminated water, the metal oxide semiconductors based photodegradation has received increasing attention for its promising application environmental decontamination. Due to the mild operation, high-efficiency, low-cost and environmental friendliness, heterogeneous photocatalysis has been considered as a favorable technology (Ahmed & Haider 2018; Gusain et al., 2019; Vela et al., 2019).

Semiconductor metal oxides present unique properties such as chemical stability, tunable compositions, and various morphologies (Júnior et al., 2017). Among the numerous semiconductors, zinc oxide (ZnO) has been widely applied in photocatalysis due to its extraordinary characteristics. It is a semiconductor having a direct bandgap energy of 3.37 eV, non-toxicity nature, long-term photo-stability, good optical properties, and high electrochemical stability (Ong et al., 2018). However, the major drawback of ZnO is its low photocatalytic activity under visible light, which limits its wide application in advanced oxidation techniques.

Doping was demonstrated to be promising to make changes in the physical and chemical properties by incorporating impurities such as metals or non-metals resulting in a shift in the valence band energy of ZnO. Different constituents, mainly graphene oxide and noble metals, are considered effective to improve the photocatalytic performances of ZnO in the degradation of organic materials under visible light due to the bandgap energy shrinking and the unique electronic orbitals (Ahn et al., 2016; Ghasemi et al., 2016; Hasija et al., 2019). Among the different synthesis procedures allowing the introduction of dopants to ZnO,

mechanical mixing was reported to be an easy and convenient method (Xie et al., 2017; Ran et al., 2017; Liu et al., 2021).

A variety of conventional methods have been applied to produce semiconductors, namely sol-gel (Hasnidawani et al., 2016), mechanochemical (Sabri et al., 2012), and solvothermal (Bai et al., 2015) methods. However, the use of microwave is highlighted as an interesting synthesis route along with hydrothermal method for producing nanostructures in a controlled environment. Indeed, microwave energy has become a very efficient means of heating synthesis and reaction media. Chemical reactions usually taking a long time to complete can now be accomplished in minutes with the aid of microwave, in addition to being considered as a reliable, economic, and highly adaptive way of synthesizing nanostructures (Sharma et al., 2011).

In the present work, environmentally friendly synthesis of palladium and graphene oxide doped ZnO photocatalyst via the promising microwave hydrothermal method is reported with the aim of photodegradation of aqueous acetamiprid under visible light.

5.2 EXPERIMENTAL METHODS

5.2.1 Materials

All reagents were of the highest purity and were used without further purification. Acetamiprid (N-(6-Chloro-3-pyridylmethyl)-N'-cyano-acetamidine) was purchased from Sigma-Aldrich. Zinc nitrate ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) and sodium hydroxide were acquired from JT Baker. Palladium nitrate hydrate $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ was purchased from Sigma-Aldrich. For the synthesis of graphene oxide, natural graphite flakes (AlfaAesar, 325 mesh, 99.8%), potassium persulfate ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, Anachemia, $\geq 99\%$), phosphorus pentoxide (P_2O_5 , J. T. Baker, $\geq 99\%$), sulfuric acid (H_2SO_4 , Fisher, 98%), potassium permanganate (KMnO_4 , Fisher, $\geq 99\%$), hydrogen peroxide solution (H_2O_2 , EMD Millipore, 30 wt. % in water), hydrochloric acid (HCl, Fisher, 36%), and ethylene glycol (BDH, $\geq 99\%$) were used.

5.2.2 *Synthesis of ZnO and Pd-ZnO nanocatalysts by microwave hydrothermal method*

The ZnO nanocatalyst was synthesized by a microwave-assisted hydrothermal process according to the method reported by Guy et al., (2016) with slight modifications. Therefore, ZnO was prepared using aqueous solutions of zinc nitrate (0.16 mol L^{-1}) and sodium hydroxide (2 mol L^{-1}). A volume of 10 mL of the NaOH solution was added dropwise to a beaker containing 10 mL of the zinc nitrate solution under vigorous stirring for 1h to obtain a uniform mixture. The mixed solution was placed in microwave oven (CEM Phoenix model) to $160 \text{ }^\circ\text{C}$ degree for 5 minutes. After the reaction time, the autoclave was removed from the microwave and cooled down to the ambient temperature. The obtained precipitate was removed by centrifugation (5000 rpm), washed several times with distilled water and absolute ethanol, then dried in an oven at $100 \text{ }^\circ\text{C}$ overnight.

The Pd-ZnO synthesis was prepared using the same procedure described above for the ZnO synthesis except that different amount of palladium nitrate were added the zinc nitrate solution resulting in weight ratios Pd/ZnO of 5, 7.5 and 10 % before precipitation with NaOH solution. The resulting materials were denoted as Pd-ZnO-5, Pd-ZnO-7.5 and Pd-ZnO-10, respectively.

5.2.3 *Synthesis from the physical process of Pd-ZnO with GO*

The synthesis of graphene oxide was carried out following the work of Andrade et al., (2019). The obtained graphene oxide leaves were grinded in a high energy ball miller (Emax from ATS Scientific Inc) under a rotation speed of 1000 rpm at room temperature for 15 minutes. This high energy ball milling allowed to obtain GO in the form of fine powder particles facilitating their incorporation into the photocatalytic material. After the preparation of Pd-ZnO, the material was weighed and added to 10 mL of distilled water, in addition to the GO with 5%, 7.5% and 10% following a method adapted from the work of Yousaf et al., (2019). The obtained materials were designated as Pd-GO-ZnO-5, Pd-GO-ZnO-7.5 and Pd-GO-ZnO-10, respectively. The synthesis procedure is illustrated in Figure 5-1.

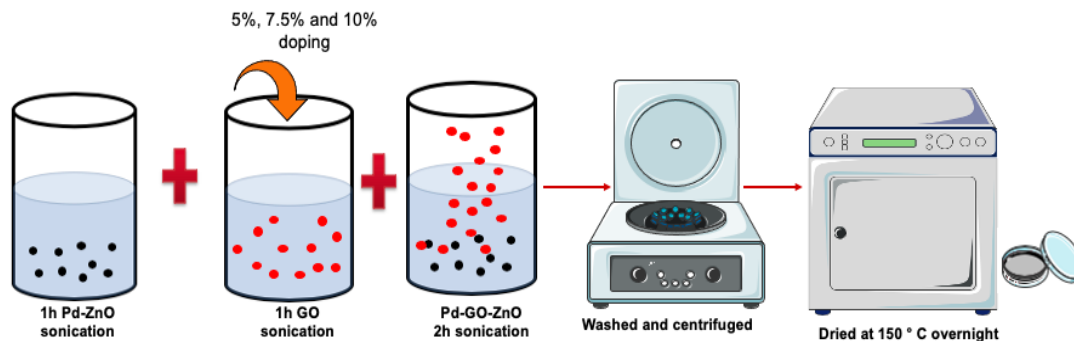


Figure 5-1 Schematic representation of the physical process of Pd-GO-ZnO nanocatalysts.

5.3 Characterization of photocatalysts

The structural and morphological properties were analyzed by transmission electron microscopy (JEOL JEM-1230 electron microscope), at an accelerating voltage of 80 kV, scanning electron microscopy (JEOL model JSM-840A) equipped with an energy-dispersive X-ray spectrometer (EDX) for elemental analysis. The chemical composition and molecular structure of the material were determined by Fourier-transform infrared (FTIR) spectra were collected between 300 and 4000 cm^{-1} on a Varian 1000 (Scimitar series) spectrometer with a resolution of 2 cm^{-1} using KBr pellets at room temperature. Powder X-ray diffraction (XRD) measurements of the samples were performed with a Rigaku D-Max-Ultima III diffractometer with $\text{Cu K}\alpha$ radiation in the 2θ range 10° to 80° . The textural properties of the samples were investigated using nitrogen adsorption/desorption analyses at 77 K using a volumetric adsorption analyzer (Model Autosorb-1, Quantachrome Instruments). The specific surface area was determined from the linear part of the Brunauer-Emmett-Teller (BET) plot ($P/P_0 = 0.05-0.30$). The pore size distribution curves were calculated from the desorption branch, using the Barrett-Joyner-Hallenda (BJH) method. The total pore volume was evaluated from the adsorbed amount at a relative pressure $P/P_0 = 0.99$ single point. The optical properties were recorded on a UV-visible spectrophotometer HP UV-8453 (UV-Vis). The photoluminescence (PL) spectra were obtained from a fluorescence spectrometer Horiba Quantamaster 8000. The surface chemical composition of the photocatalysts was investigated by X-ray Photoelectron Spectroscopy, using a PHI 5600-ci spectrometer (Physical Electronics, Eden Prairie, MN). The main XPS chamber was maintained at a base

pressure $< 8 \times 10^{-9}$ Torr. A standard aluminum X-ray source was used to record survey and high-resolution spectra without charge neutralization. The binding energies (B.E.) of core levels in the observed XPS spectra were referenced to C1s core (B.E. at 285 eV). High resolution spectra have been done on C1s, O1s, Zn and N1s with 30, 20, 30, 40 and 50 sweeps, respectively.

5.4 Photocatalytic testing

Photocatalytic activities were evaluated in a home-made photocatalytic operating under visible light irradiation system at a wavelength $\lambda > 420$ nm. The reaction conditions in terms of acetamiprid concentration, catalyst loading, temperature, agitation, and time were established based on the best performances obtained in the previous work reported by Miyashiro & Hamoudi (2021). Before irradiation, the suspensions were stirred for 15 minutes under dark conditions to ensure the establishment of adsorption/desorption equilibrium between the photocatalyst and acetamiprid solution. The reaction volume was 250 mL for a concentration of 15 ppm acetamiprid, with a catalyst load of 0.2 g /L under agitation of 600 rpm at room temperature. The photodegradation reaction time profiles were performed within the time interval of 0-300 minutes. All tests reported in this article were performed in duplicate and analyzed twice.

At predefined reaction times, aliquots of the aqueous solution were taken, filtered with a micro syringe (0.2 μ m) and analyzed for acetamiprid content using an HP 6890 Series gas chromatograph equipped with a gas detector. flame ionization (Agilent ChemStation). The column used was HP-5 measuring 30m x 0.25mm ID x 0.25mm film thickness. The temperature of the injector and the detector was adjusted to 250 °C and 1 μ L of sample was injected with a division ratio of 50:1. The temperature profile of the oven was: initial temperature 100 °C, ramp from 10 °C/min to 250 °C, hold for 5 min; ramp from 30 °C/min to 300 °C, hold for 5 min. The conversion of acetamiprid during the experiment was calculated by the following equation.

$$\text{Conversion (\%)} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100$$

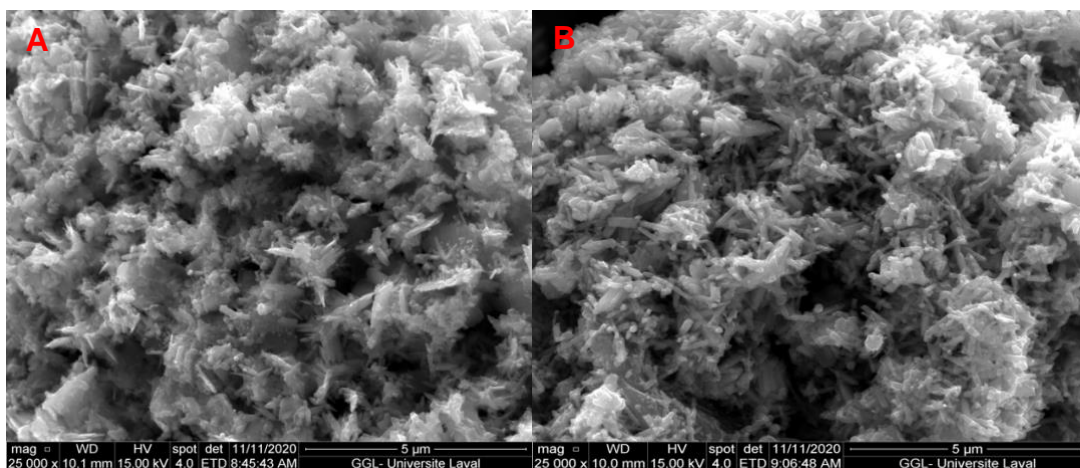
where, C_0 and C_t are the initial concentration of the acetamiprid solution and the concentration after different intervals of the irradiation time, respectively.

5.5 RESULTS AND DISCUSSION

5.5.1 Photocatalysts characterization

The morphology, particle size, and shape of ZnO, Pd-ZnO, and Pd-GO-ZnO-5, and EDX were studied by the SEM. The obtained results are presented in Figure 5-2 A, B, C and D. respectively.

The micrograph in Figure 5-2 A shows elongated and irregularly shaped bats. After doping with palladium, no marked change in the morphology was observed as illustrated in Figure 5-2 B. The sizes of the particles were close and ranged between 190 nm and 172 nm for both materials. As for the Pd-GO-ZnO-5, it exhibited irregular shapes of smaller sizes (112 nm) wrapped on the GO sheets (See Figure 5-2 C). This fact may be related to the addition of GO (Romeiro et al., 2017). The elemental composition spectrum (EDX analyses) confirmed the presence of C, Pd, Zn, and O on this material. The peak of Pd appeared less intense due to its low concentration, the peak of C was attributed to the basal plane of graphene oxide nanosheets, while O was attributed to both ZnO and GO.



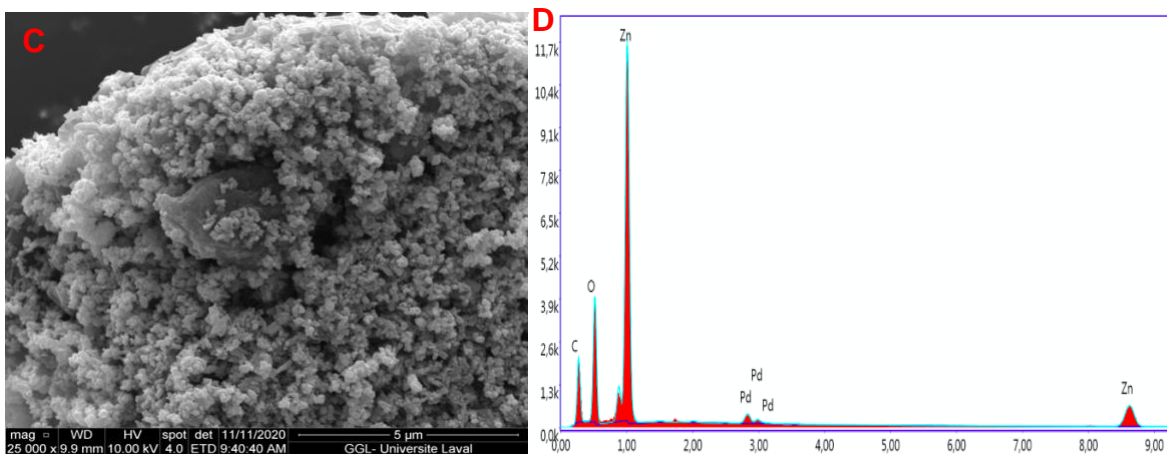


Figure 5-2 SEM images for A) ZnO; B) Pd-ZnO-5; C) Pd-GO-ZnO-5; D) EDX spectra analysis.

The TEM images illustrated in Figure 5-3 A and B indicated the occurrence of very tiny spherical nanoparticles (5-10 nm) aggregated on rods having sizes of about 400 nm length and ca. 50 nm width. In the case of the Pd-ZnO-5 sample (Figure 5-3 B), the unit particles incorporated in the branch structures seemed to be smaller in size. As shown in Figure 5-3 C, the Pd-ZnO arrangements have been successfully coupled to the GO nanosheets surface.

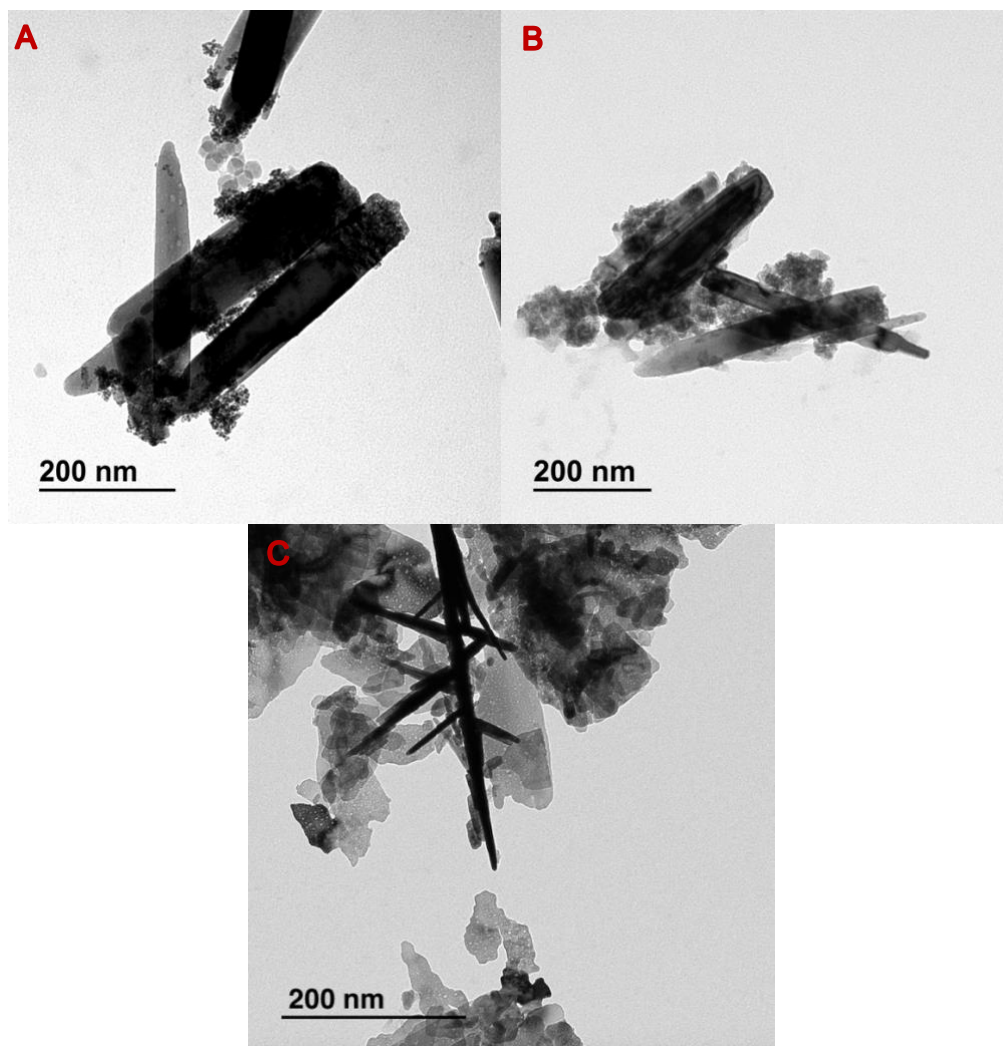


Figure 5-3 TEM images for A) ZnO B) Pd-ZnO-5 and C) Pd-GO-ZnO-5.

The diffraction patterns in the theta range of 20–80° are presented in Figure 5-4. As seen, all the diffractograms presented strong peaks which can be indexed to the hexagonal phase of ZnO wurtzite-type. The characteristic diffraction lines of ZnO were found at $2\theta = 31.75^\circ, 34.40^\circ, 36.25^\circ, 47.55^\circ, 56.6^\circ,$ and 62.85° and 68.90° . These peaks correspond to the reflections from (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200) (Khurshid et al., 2019). When comparing with the diffraction peaks of pure ZnO and Pd-doped ZnO, characteristic peaks of dopant Pd metal nanoparticles are associated at $2\theta = 40.32^\circ$ and 58.38° corresponding to the (112) and (201) planes. Confirmation of incorporation of GO in Pd-ZnO can be stated by the characteristic peak at 24.25° indexed line (001) in Pd-GO-ZnO-5, Pd-GO-ZnO-7.5 and Pd-GO-ZnO-10. The average crystallite sizes assessed using the Scherrer's equation were

170, 130 and 80 nm respectively for Pd-GO-ZnO-5, Pd-GO-ZnO-7.5 and Pd-GO-ZnO-10 materials.

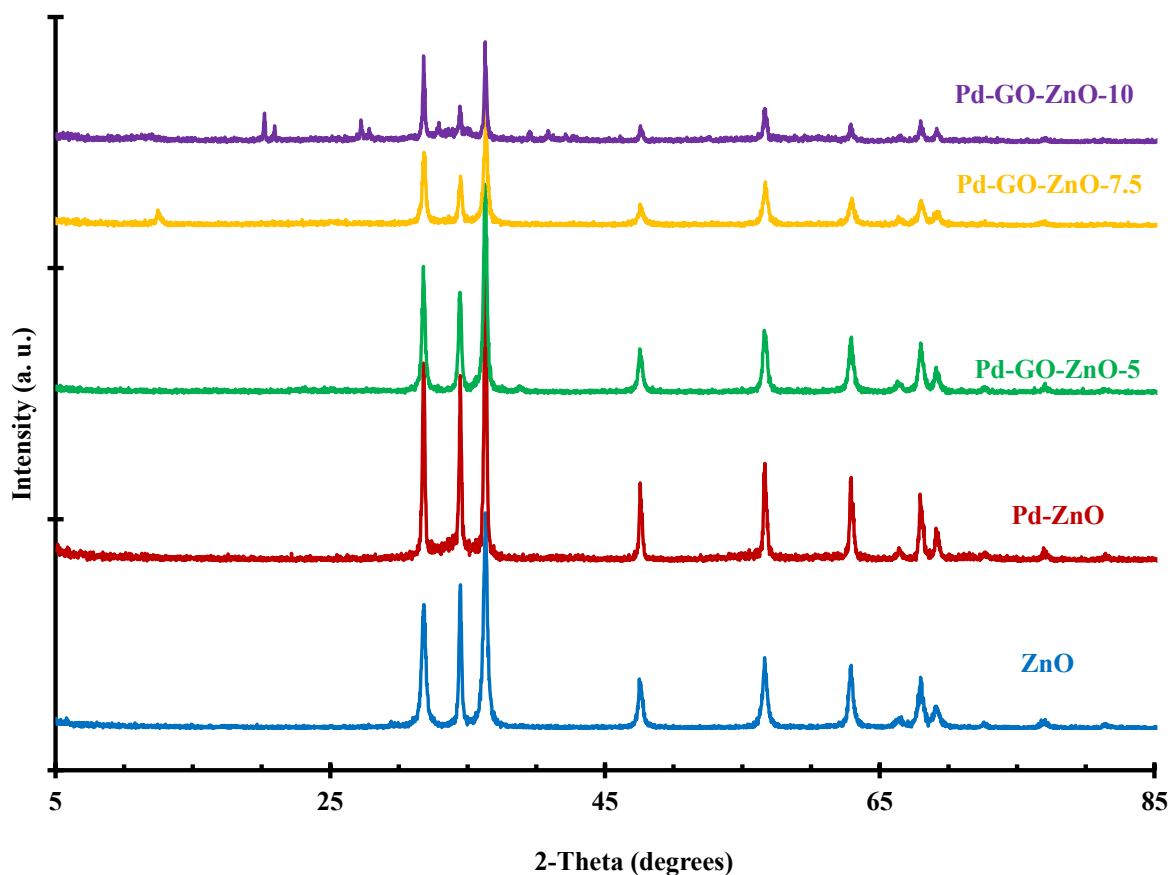


Figure 5-4 XRD patterns of pure ZnO, Pd-ZnO-5 and Pd-GO-ZnO-5, Pd-GO-ZnO-7.5 and Pd-GO-ZnO-10.

The functional groups of the synthesized photocatalysts were examined by FTIR spectroscopy (Figure 5-5). All the FTIR spectra exhibited bands of stretching of hydroxyl groups (O-H) in $3390\text{--}3420\text{cm}^{-1}$ related to residues of alcohol and water molecules. These stretching vibration values are gradually decreased in Pd-ZnO and Pd-GO-ZnO-5, Pd-GO-ZnO-7.5 and Pd-GO-ZnO-10. The band at $\sim 380\text{--}432\text{ cm}^{-1}$ can be attributed to the stretching vibration of Zn-O and Pd (Veerakumar et al., 2021). The absorption bands at 1085 cm^{-1} and 1724 cm^{-1} can be assigned to the stretching vibrations of, respectively C-O and C=C occurring in the GO composites (Liu et al., 2012).

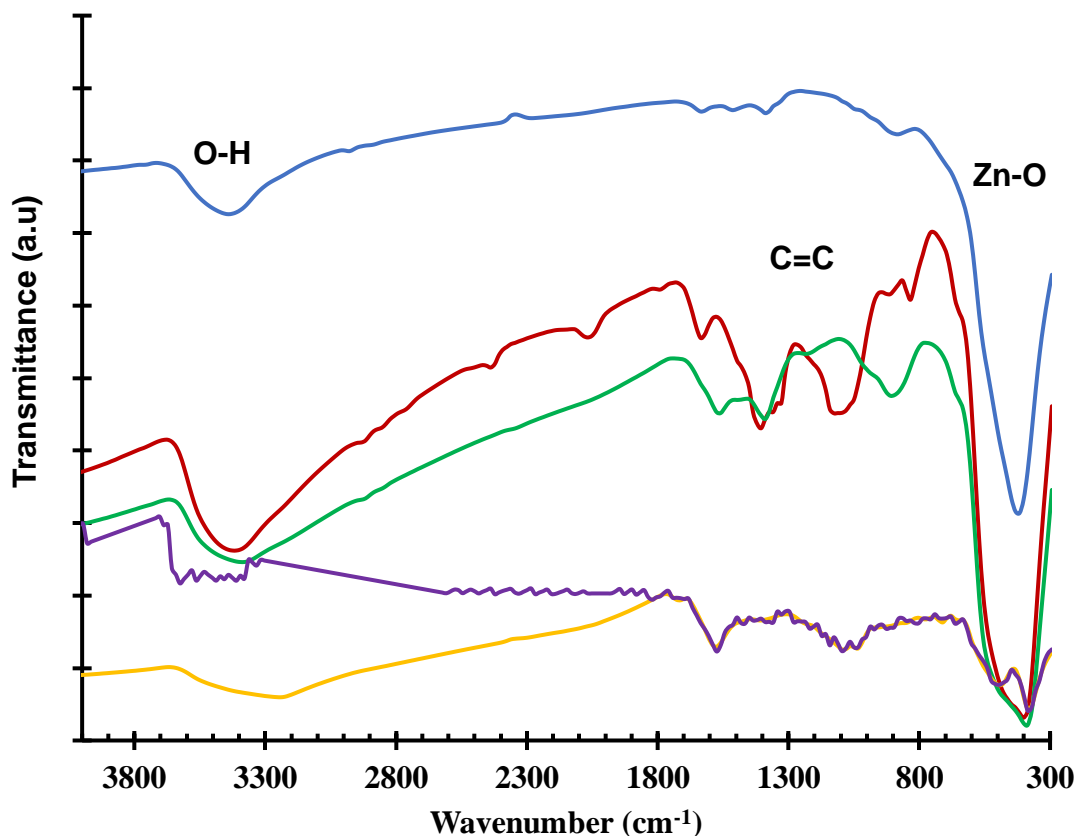


Figure 5-5 FTIR spectra of ZnO, Pd-ZnO, Pd-GO-ZnO-5, Pd-GO-ZnO-7.5 and Pd-GO-ZnO-10.

The UV-vis absorption spectra of the ZnO, Pd-ZnO, and Pd-GO-ZnO samples were measured at room temperature are shown in Figure 5-6 A.

The absorption spectra of the samples exhibited a broad absorption band in the UV region with a shoulder peak located at about 375 nm, such a shift in the onset of absorption is usually attributed to the size effects in the photocatalyst, which is characteristic of the ZnO wide band semiconductor material (Hu & Chen 2008). However, the peak position changes with the addition of Pd-GO. The shift of the absorption peak to higher wavelengths indicates the decrease in the optical bandgap of ZnO with GO doping effect. Such behavior was attributed to the better separation and transport of the photogenerated charge carriers in the presence of GO (Pudukudy & Yaakob 2015).

The bandgap energy was determined from Tauc's plots, yielding the optical absorption strength as the function of the photon energy ($h\nu$) using the following equation.

$$(\alpha h\nu)^2 = A*(h\nu - E_g)$$

Where $h\nu$ = Photon energy, α = Absorption coefficient E_g = Energy bandgap, A = constant, $n = 1/2$ for allowed direct bandgap. An extrapolation of the linear region of a plot of $(\alpha h\nu)^2$ versus photon energy ($h\nu$) gives the value of the E_g as shown in Figure 5-6 B.

As shown in Figure 5-6 B, the bandgap energy was significantly lowered from ca. 3.25 eV for bare ZnO synthesized using microwave to ca. 3.10 eV for the Pd-ZnO. Interestingly, the bandgap energy was estimated to be 3.15, 3.0 and 2.70 eV for the Pd-GO-ZnO-5, Pd-GO-ZnO-7.5 and Pd-GO-ZnO-10 materials, respectively. These results reveal an appreciable reduction in the bandgap energy playing an important role in extending the absorption of doped ZnO to the visible region, which in turn is advantageous to the photocatalytic degradation of organic molecules under visible light (Rajeswari & Prabu, 2020).

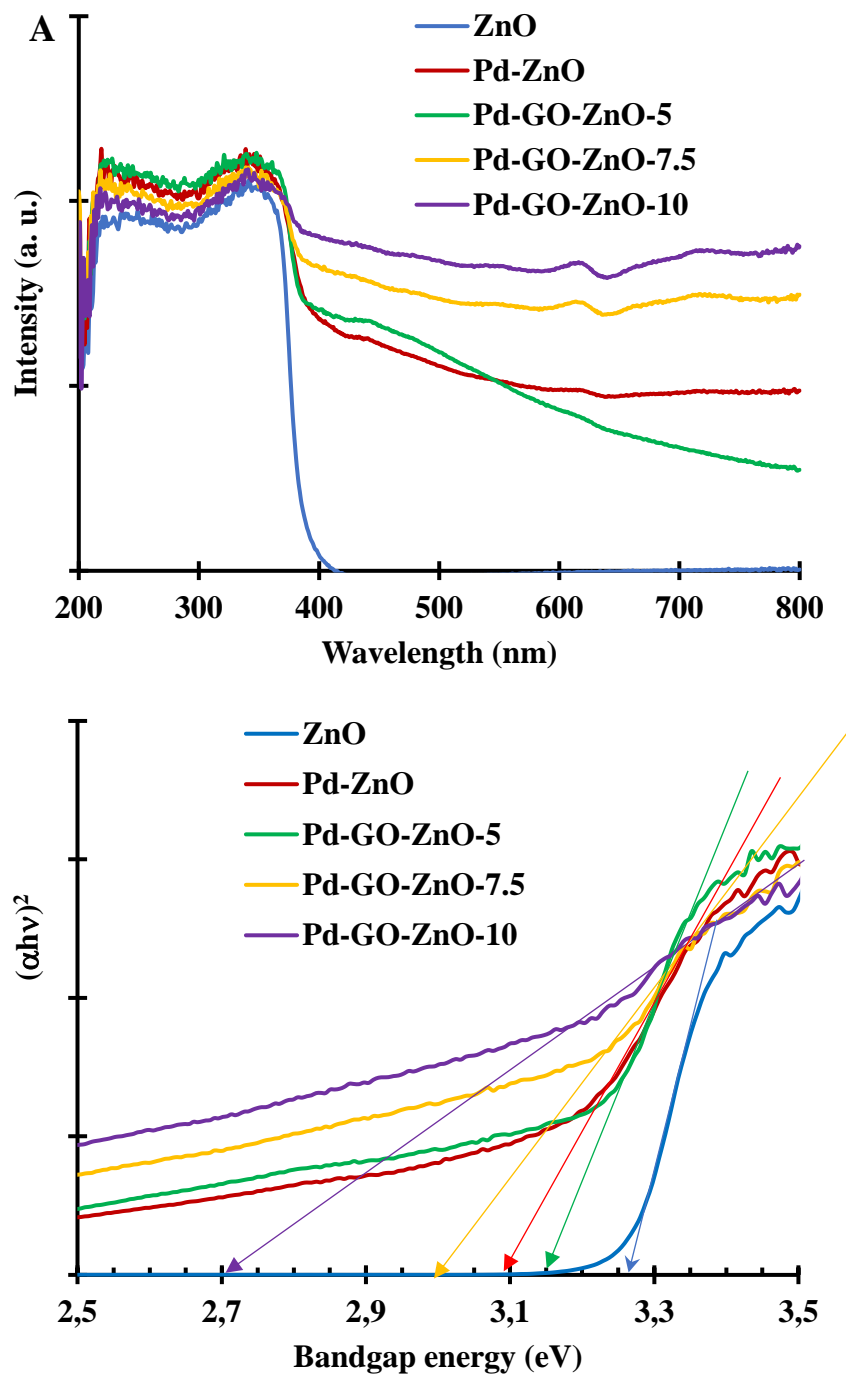


Figure 5-6 A) UV-vis spectra and B) Estimated band gap energies from the Tauc plot.

Nitrogen adsorption-desorption volumetric analysis data are illustrated in Figure 5-7. The isotherms of the catalysts can be described as type IV, presenting an H3 type hysteresis loop according to the IUPAC classification, characteristic of the presence of mesopores (2–

50 nm) (Hosseini-Sarvari & Doroodmand 2014). Table 5-1 presents the results of surface area, average pore volume, and pore size. Interestingly, Pd-ZnO and Pd-GO-ZnO-10 exhibited larger surface area being $49.52 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ to $46.61 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, respectively, in comparison with the bare ZnO material surface area of $30.90 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Therefore, incorporation of Pd-GO offered an additional advantage with the increase in the surface area, thus providing more active sites and increasing the transport routes for adsorption of acetamiprid molecules which translates into better photodegradation performances (see Fig 5-7).

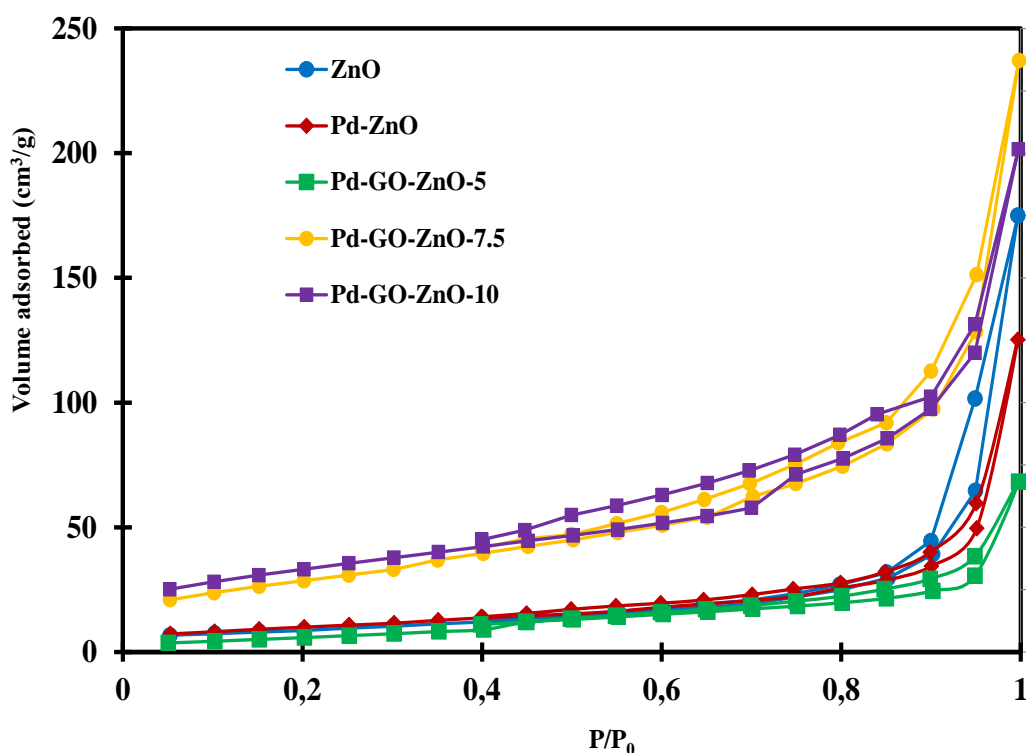


Figure 5-7 N₂ physisorption isotherms of ZnO, Pd-ZnO, Pd-GO-ZnO-5, Pd-GO-ZnO-7.5 and Pd-GO-ZnO-10 materials.

Tableau 5-1 Textural properties of ZnO, Pd-ZnO, Pd-GO-ZnO-5, Pd-GO-ZnO-7.5 and Pd-GO-ZnO-10.

| Material | Surface area (m^2g^{-1}) | Pore volume (mL.g^{-1}) | Average pore size (nm) |
|---------------|---|---------------------------------------|---------------------------|
| ZnO | 30.90 | 0.27 | 6.38 |
| Pd-ZnO | 49.52 | 0.18 | 9.53 |
| Pd-GO-ZnO-5 | 36.27 | 0.19 | 8.81 |
| Pd-GO-ZnO-7.5 | 41.54 | 0.15 | 9.11 |
| Pd-GO-ZnO-10 | 46.61 | 0.12 | 10.81 |

To explore the effect of Pd and GO on the optical properties of the different synthesized photocatalysts, photoluminescence (PL) spectra were measured with a 300 nm excitation at room temperature (Figure 5-8). The pure ZnO exhibited three PL bands, one in the UV region (band at 400 nm) and two in the visible region (bands at 450 and 500 nm), which can be attributed to the recombination of free excitons, impurities, and structural defects such as oxygen vacancies, zinc vacancies, oxygen and zinc interstitials (Yu & Yu 2008). The PL intensity of Pd-ZnO, Pd-GO-ZnO-5, Pd-GO-ZnO-7.5 and Pd-GO-ZnO-10 was remarkably lowered due to the effective charge transfer from ZnO to Pd-GO. Moreover, the reduced emission intensity indicates that the electron-hole recombination rate is significantly inhibited. This behavior is an asset in the process of photogenerated carriers in the reaction, representing a better performance in the photodegradation process in the ACE solution (Zhang et al., 2016).

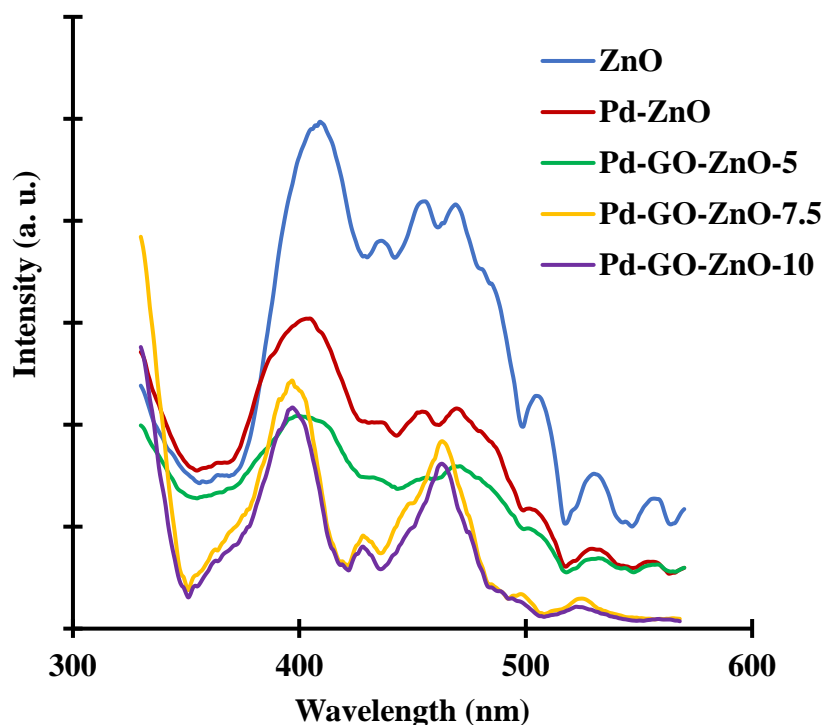


Figure 5-8 The photoluminescence spectra of pure ZnO, Pd-ZnO, Pd-GO-ZnO-5, Pd-GO-ZnO-7.5 and Pd-GO-ZnO-10.

The XPS survey spectra (not shown) demonstrated the occurrence of O, Zn, C and Pd. In the case of bare ZnO and Pd-ZnO, the detected carbon was attributed to the adventitious carbon contamination usually encountered in the analysis of several samples by XPS. Figure 5-9 shows the high resolution XPS spectra of the ZnO, Pd-ZnO, and Pd-GO-ZnO-5 materials. Since the XPS spectra of the Pd-GO-ZnO samples, containing different amounts of palladium and GO, are quite similar in their characteristics, representative XPS data are reported herein for the Pd-GO-ZnO-5 together with the data belonging to bare ZnO and Pd-ZnO (See Figure 5-9).

The Zn $2p_{3/2}$ XP core level of the three samples is depicted in Figure 5-9-A. As seen, both samples exhibited symmetric Zn $2p_{3/2}$ peaks centered at 1022.63, 1022.85 and 1022.95 eV for the bare ZnO, Pd-ZnO and Pd-GO-ZnO-5 samples, respectively. The registered slight shifts towards higher binding energies denote clearly that the chemical environment of the Zn surface atoms was modified upon incorporation of palladium and graphene oxide on the ZnO material. Furthermore, as depicted in Figure 5-9 B for the O1s region, the bare ZnO sample exhibited a peak deconvoluted into two contributing peaks centered at 530.85 eV and 532.72 eV. These peaks were assigned to the O^{2-} ions in the wurzite structure surrounded by the Zn atoms and to the specific chemisorbed oxygen, adsorbed O_2 , or adsorbed H_2O , respectively (Meng et al., 1994; Boulares et al., 2004). Moreover, an additional peak centered at ca. 534.4 eV was observed in the O1s region of the Pd-ZnO and Pd-GO-ZnO samples (Figure 5-9 B), corresponding probably to the formation of metal-oxide such as Pd-O-Zn (Weng et al., 2016). As for the Pd $3d_{5/2}$ high resolution spectra presented in Figure 5-9 C, they could be deconvoluted into two contributing peaks centered at 335.35 and 337.49 eV and attributed to metallic palladium Pd(0) and oxidized Pd(II), respectively (Kemache et al., 2010; Rajeswari and Prabu, 2020).

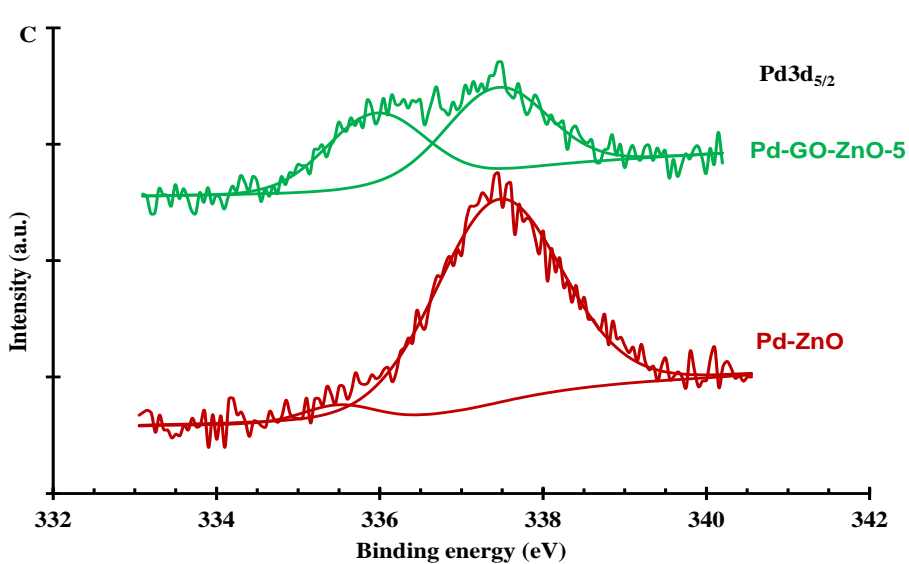
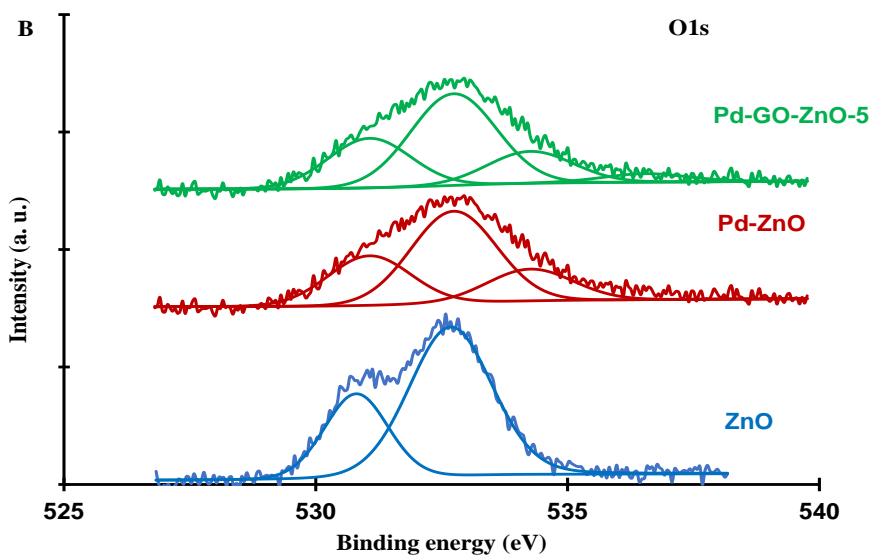
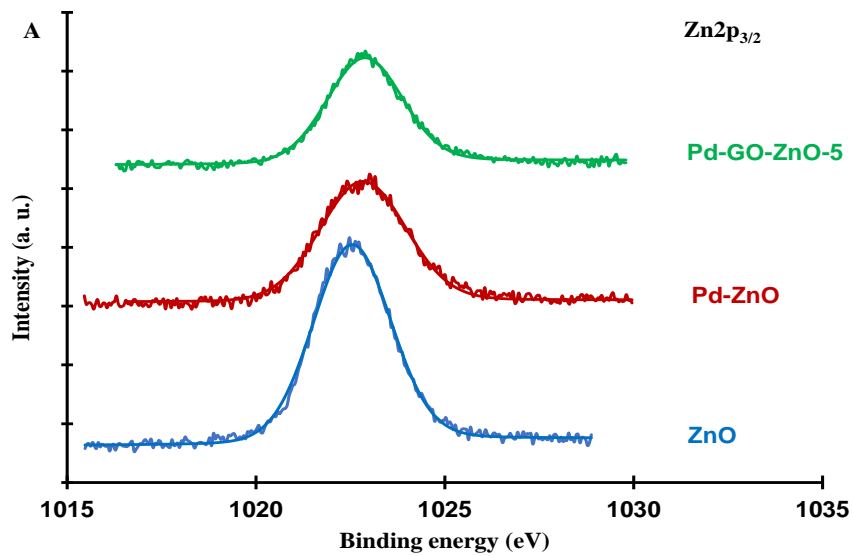


Figure 5-9 XPS high resolution spectra (A) Zn2p_{3/2}; (B) O 1s; (C) Pd3d_{5/2}.

5.6 Photocatalytic photodegradation of acetamiprid

As reported in our previous work submitted by Miyashiro & Hamoudi (2021), photodegradation tests of aqueous acetamiprid were performed in the absence of any photocatalyst (photolysis) and over heterogeneous photocatalysts under visible light. The results depicted in Figure 5-10 showed that photolysis allowed to reach only 12 % acetamiprid conversion within 5 hours of reaction time at ambient temperature. Under otherwise the same experimental conditions, the presence of 0.2 g/L of ZnO photocatalyst enhanced the acetamiprid conversion to 38 %. With the goal to obtain better performances allowing to get rid of the aqueous acetamiprid, Pd- and Pd-GO-doped ZnO photocatalysts were tested as reported in Figure 5-10.

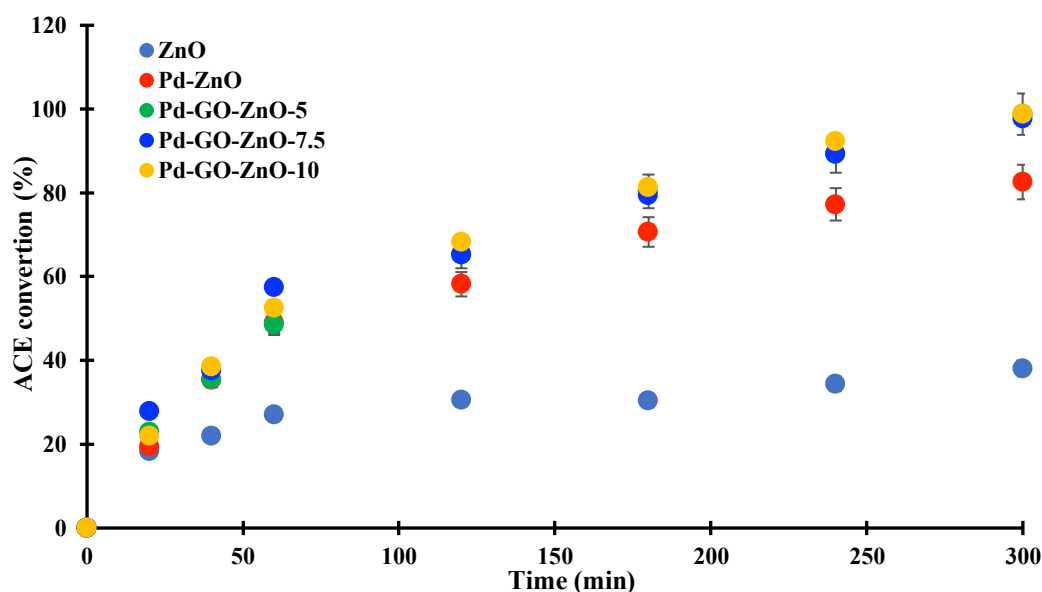


Figure 5-10 Acetamiprid photodegradation time profiles in the absence and over bare ZnO, Pd-ZnO, Pd-GO-ZnO materials. Catalyst loading = 0.2 g/L; Temperature= 25 °C; C₀= 15 ppm; Error bars indicate standard deviation.

As seen, doping ZnO with palladium resulted in an impressive enhancement of the photocatalytic activity. Indeed, while in the presence of bare ZnO, acetamiprid conversion leveled off at 38 % with 5 hours of reaction, 82 % conversion was reached over Pd-ZnO

under the same operating conditions. This fact may be related to the lowered bandgap energy of the doped ZnO and the high activity of the noble metal atoms aggregated on the ZnO surface as evidenced by the EDX, XRD, XPS and FTIR characterizations presented above. Similar behavior was previously reported for Pd-doped ZnWO₄ composite used for the photodegradation of atrazine (Al-Amshany & Hussein 2018).

Moreover, the addition of GO to Pd-ZnO caused a significant increase in degradation with 98% conversion obtained over Pd-GO-ZnO-5 within 5h of reaction. This notable performance may be attributed to the lowered bandgap energy of the composite Pd-GO-ZnO which becomes more active under visible light and to the slowed down recombination of electron-hole pairs, thus improving photocatalytic activity (Ali et al., 2018). Also, the formation of hydroxyls and superoxide radicals on the promoted photocatalysts surface is responsible for the enhanced degradation of ACE (Liu et al., 2011; Rajeswari & Prabu 2020; Veerakumar et al., 2021). However, the performances of the Pd-GO-ZnO-7.5 and Pd-GO-ZnO-10 photocatalysts did not exhibit a significant change in the acetamiprid conversion time profiles since the photocatalyst activity was already maximized.

5.7 Photocatalyst stability

Investigation of the photocatalysts stability was conducted using repeated photodegradation tests over the same batch of Pd-GO-ZnO-5 material. Thus, after conducting the first reaction, the Pd-GO-ZnO-5 photocatalyst was recovered by filtration, washed several times with distilled water and alcohol, then dried in the oven at 60 ° C. These steps constitute the first reaction cycle which was repeated another 5 times in further photodegradation reactions. Table 5-2 presents the obtained acetamiprid conversion data after 3 hours of reaction. As seen, the photocatalyst activity remained stable quite stable with conversions fluctuating from ca. 97 % to ca. 90 % from the first to the fifth cycle. This demonstrates the stability and long lasting of the photocatalyst which makes it worthwhile to a large-scale application.

Tableau 5-2 Pd-GO-ZnO-5 recycling ^(a)Catalyst loading = 0.2 g/L; C₀ = 15ppm;
Temperature = 25 °C; Reaction time = 3h.

| Reaction cycle | ACE conversion (%) ^(a) |
|----------------|-----------------------------------|
| 1 | 96.70 |
| 2 | 94.52 |
| 3 | 93.45 |
| 4 | 92.02 |
| 5 | 89.95 |

5.8 CONCLUSION

The microwave hydrothermal technique used to produce bare and doped ZnO photocatalysts was satisfactory, in addition to being a fast technique, where the catalysts were synthesized in much shorter periods (in the order of 5 min) compared to conventional methods that require hours. The effective doping of Pd and Pd combined to GO was demonstrated through several characterization techniques. Indeed, the bandgap energy of the doped materials was lowered in comparison to bare ZnO. Also, additional infrared stretching bands were observed for the doped materials which exhibited higher surface areas and reduced photoluminescence emission spectra. Photocatalytic degradation of acetamiprid over the Pd-GO-ZnO materials carried out at room temperature allowed to get rid of the notorious pesticide water pollutant within 5 hours of reaction. Moreover, the doped photocatalyst was shown to be stable even after 5 reaction cycles, thus confirming its willingness to be used at the industrial scale.

Chapitre 6: Comprehensive solution for acetamiprid degradation: Combined cavitation method and heterogeneous photocatalysis process

Carolina Sayury Miyashiro and Safia Hamoudi

Department of Soil Sciences & Agri-Food Engineering; Centre in Green Chemistry & Catalysis; Centr'Eau, Université Laval, Québec, G1V 0A6, Canada.

Cet article est en cours de finalisation avant soumission.

Résumé

L'acétamipride (ACE), un pesticide néonicotinoïde largement utilisé dans la lutte antiparasitaire, est présent en fortes concentrations dans les sols, les rivières et les lacs. Ce pesticide tueur d'abeilles est soupçonné d'induire aussi des effets nocifs sur la santé humaine et la vie aquatique. Dans la présente étude, la dégradation de l'ACE a été étudiée à l'aide d'ultrasons mis en œuvre soit comme un prétraitement (sonolyse), soit simultanément avec la photocatalyse sous la lumière visible en présence des photocatalyseurs ZnO dopés à l'azote plus l'oxyde de graphène (N-GO) et au palladium plus l'oxyde de graphène (Pd-GO). (sonophotocatalyse). L'efficacité des deux processus de dégradation de l'ACE a été déterminée séparément. Le prétraitement par sonolyse a permis d'atteindre près de 40 % de conversion de l'acétamipride en 30 min de réaction. La poursuite de la réaction de photodégradation en présence de N-GO-ZnO et Pd-GO-ZnO a entraîné une conversion maximale de 98 % de l'ACE en 5h. Quant au procédé de sonophotocatalyse, le temps de réaction a été raccourci de 5h à 2h avec une conversion de 100 % de l'acétamipride. De plus, les catalyseurs ont été appliqués à plusieurs reprises pendant 5 cycles pour tester leur réutilisabilité et ont montré des dégradations supérieures à 90 % dans tous les cas.

Abstract

Acetamiprid (ACE), a neonicotinoid pesticide widely used in pest control was found in high concentrations in soils, rivers, and lakes. This bee-killer pesticide is suspected to induce harmful effects to human and aquatic life. In the present study, ACE degradation was investigated using ultrasounds implemented either as a pretreatment (sonolysis) or operated simultaneously with visible light driven photocatalysis over nitrogen-graphene oxide (N-GO) and palladium-graphene oxide (Pd-GO) doped ZnO photocatalysts (sonophotocatalysis). The effectiveness of the two ACE degradation processes was determined separately. The sonolysis pretreatment allowed to reach almost 40 % acetamiprid conversion within 30 min of reaction. Pursuing with the photodegradation reaction in the presence of N-GO-ZnO and Pd-GO-ZnO resulted in a maximum conversion of 98% of ACE within 5h. As for the sonophotocatalysis process, the reaction time was shortened from 5h to 2h with 100% acetamiprid conversion. In addition, the catalysts were applied repeatedly for 5 cycles to test their reusability and showed degradations greater than 90% in all results.

6.1 INTRODUCTION

Acetamiprid, (N-(6-Chloro-3-pyridylmethyl)-N'-cyano-acetamidine), is a systematic insecticide belonging to the neonicotinoid group. It shows excellent efficacy in the control of several insects affecting a wide range of cultures. This pesticide is used extensively in foliar sprays. However, only approximately 2–20% of the applied acetamiprid is absorbed by crops, while the remaining enters the environment. Therefore, acetamiprid residues may cause food-chain contamination, and threaten the ecosystem and affect invertebrates (Chakroun et al., 2016).

Acetamiprid has often been detected in natural bodies of ground-, surface- and drinking water due to its excessive use to enhance crop production (Cruz-Alcalde et al., 2017; Berny's et al., 2019). Consequently, agricultural applications of acetamiprid are associated with a significant risk to the environment and human health as well. Hence the removal of this deleterious pollutant is essential to eliminate or at least minimize its negative impacts (Guo et al., 2019).

Currently, some physicochemical methods such as high-temperature wet air oxidation (Mishra et al., 1995) and chemical decomposition (Song et al., 2017) were used successfully to eliminate organic compounds from water. Among the numerous processes carried out for degradation of organic pollutants, the ultrasonic cavitation and heterogeneous photocatalysis process have been very attractive. The combination of the cavitation method with other advanced oxidation processes has several advantages over other conventional treatment methods in terms of higher degradation efficiencies, reduction in sludge production, less chemicals utilized, and overall reduction in the environmental impact to a greater extent.

The degradation due to cavitation occurs from jets of microbubbles at high speed that collide with the polluting compounds. Also, the cavitation method is a simple process that can be performed under ambient conditions without the help of external chemicals or catalysts (Raut-Jadhav et al., 2013). However, the degradation of wastewater using only ultrasonic cavitation, in the case of a mixture of pollutants, is difficult. To achieve better removal efficiencies, ultrasounds are mainly used in combination with other advanced oxidation processes (Thanekar et al., 2021).

Furthermore, heterogeneous photocatalysis mainly relies on the generation of hydroxyl radicals which can convert a wide range of toxic organic compounds into relatively harmless end-products such as CO₂ and H₂O. The combined action of semiconductor photocatalyst, an energetic radiation source, and an oxidizing agent leads to the destruction of organic compounds (Fenoll et al., 2015; Pérez et al., 2018).

Zinc oxide (ZnO) is considered among the most common semiconductor photocatalysts for their good stability, low-cost, non-toxicity, and the easiness of synthesis. However, the usability of ZnO has been restricted due to its narrow light-absorption range and the high-speed of combination of photogenerated electron-hole pairs. Therefore, to circumvent this problem, doping with noble metals, nitrogen, graphene and so on represents a judicious strategy (Pathak et al., 2019; Sun et al., 2020; Huo et al., 2016).

In the present work, degradation of acetamiprid in aqueous solution was investigated using: (i) the ultrasonic cavitation as a pretreatment to heterogeneous photocatalytic process making use of ZnO-based photocatalysts and (ii) simultaneous combination of ultrasonic cavitation and photocatalysis (sonophotocatalysis).

6.2 EXPERIMENTAL

6.2.1 Materials and methods

All reagents were of the highest purity and were used without further purification. Acetamiprid (N-(6-Chloro-3-pyridylmethyl)-N'-cyano-acetamidine) was purchased from Sigma-Aldrich. Zinc nitrate (Zn(NO₃)₂·6H₂O) and sodium hydroxide were acquired from JT Baker. Urea was purchased from BDH. Palladium nitrate hydrate Pd(NO₃)₂·6H₂O was purchased from Sigma-Aldrich. For the synthesis of graphene oxide, natural graphite flakes (AlfaAesar, 325 mesh, 99.8%), potassium persulfate (K₂S₂O₈, Anachemia, ≥99%), phosphorus pentoxide (P₂O₅, J. T. Baker, ≥99%), sulfuric acid (H₂SO₄, Fisher, 98%), potassium permanganate (KMnO₄, Fisher, ≥99%), hydrogen peroxide solution (H₂O₂, EMD Millipore, 30 wt. % in water), hydrochloric acid (HCl, Fisher, 36%), ethylene glycol (BDH, ≥99%) were used. For the sample extraction, magnesium sulfate (MgSO₄) and anhydrous sodium chloride (NaCl) for Sigma-Aldrich.

6.2.2 Synthesis of the ZnO, N-ZnO catalysts

The synthesis of the catalysts was carried out according to our previous work which can be seen more details about the published method (Miyashiro & Hamoudi 2021). Basically, the synthesis of ZnO-based catalysts was conducted using the precipitation method reported in the work of Perillo et al., (2017) with some modifications. As seen in Figure 6-1, the synthesis of N-ZnO followed the same method of precipitation of ZnO, except that urea was added in the zinc nitrate solution.

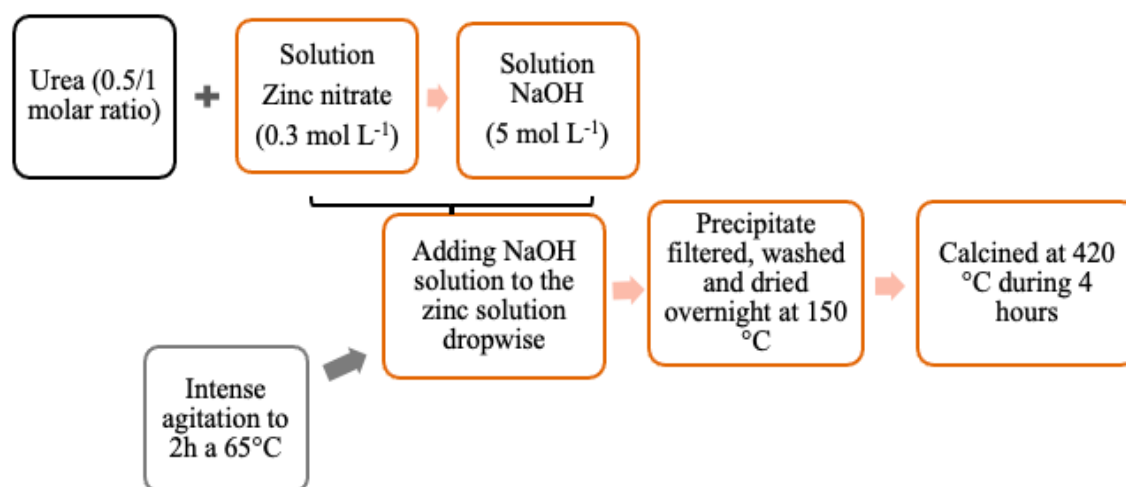


Figure 6-1 Schematic representation of the N-ZnO synthesis.

6.2.3 Synthesis of Pd-ZnO by microwave hydrothermal method

The synthesis of Pd-ZnO catalyst was carried out following the precipitation method reported in the work of Guy et al., (2016) with some modifications. As shown in Figure6-2, a microwave hydrothermal method (CEM Phoenix model) was used.

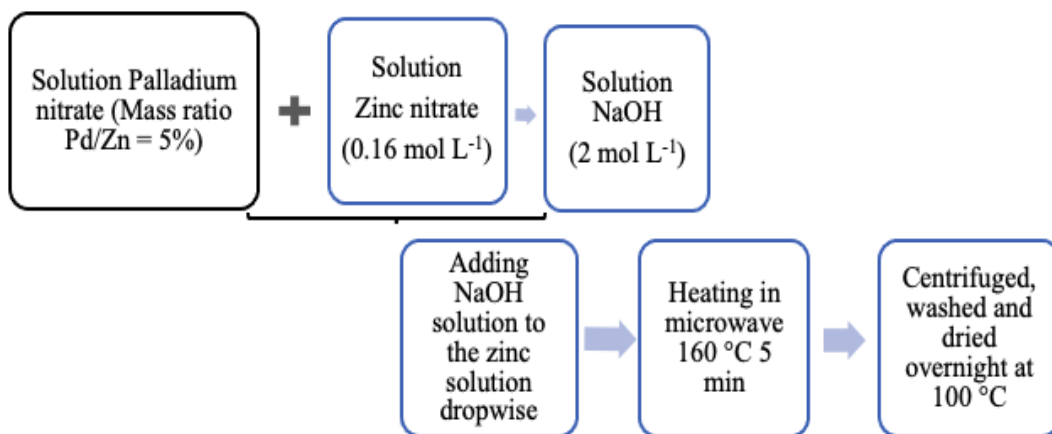


Figure 6-2 Representation for the Pd-ZnO synthesis.

6.2.4 Synthesis of N-GO-ZnO and Pd-GO-ZnO

Synthesis of the composites containing graphene oxide was carried out using the method reported by Andrade et al., (2019) and Yousaf et al., (2019) with modifications. Figure 6-3 shows the preparation steps for the synthesis of both N- GO-ZnO and Pd-GO-ZnO catalysts.

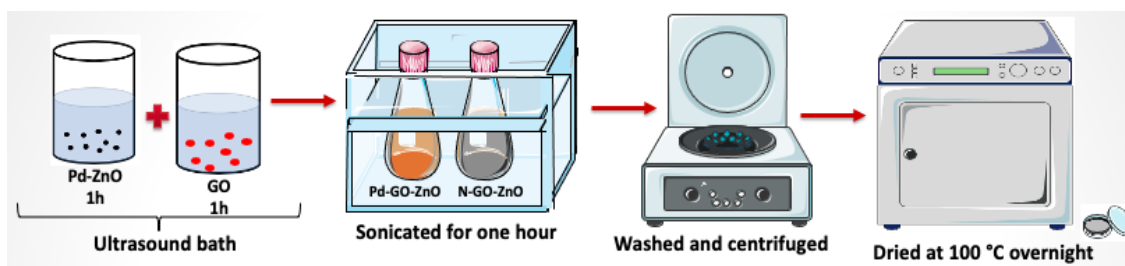


Figure 6-3 Representation for the synthesis of N-GO-ZnO and Pd-GO-ZnO.

6.2.5 Photocatalysts characterization

All the apparatuses and techniques used for structural, optical, and morphological characterization of the photocatalysts were previously reported (Miyashiro & Hamoudi 2021).

6.2.6 Sonolysis tests

For the tests carried out under sonication, an ultrasound generator from Branson Ultrasonics Corporation (Model 250/450) working at a nominal power of 200 W and a fixed frequency of 20 kHz variable amplitude. The generator is equipped with a high gain probe (2 cm width, 23 cm length). In a typical experiment, a double wall glass reactor was filled with 250 mL of a 15-ppm acetamiprid aqueous solution. The ultrasonic probe was positioned at the center of the glass reactor aperture to avoid any contact with the glass wall, then dipped in the solution. A temperature -controlled circulating bath was used to control the reactor temperature through the jacket inside the double wall. This sonolytic treatment lasting 30 min was undertaken before the subsequent photocatalytic tests described below. All experiments reported in the present investigation were carried out in duplicate and analyzed twice.

6.2.7 Efficiency Power

Calorimetric method was used to determine the power developed by the ultrasound generator during the tests. To this purpose, the rise in temperature of a fixed quantity of water in an insulated container was measured. The actual power output was calculated using the equation according to Plattes et al., (2017).

$$Power (W) = Cp \times M \left(\frac{dT}{dt} \right)$$

Where C_p is the heat capacity of the solvent (J/g °C), M is the mass of solvent (g), T is the temperature in the container, and t is the time.

6.2.8 Photocatalysis tests

The photocatalytic activity was investigated as previously reported (See Miyashiro & Hamoudi, 2021). The acetamiprid initial concentration was fixed to 15 ppm, the photocatalyst loading to 0.2 g/L, temperature (23°C), and time interval [0-300 min]. The reaction volume was 250 mL for all tests performed under agitation (600 rpm). At preset reaction times, aliquots of the reaction medium were withdrawn, filtered, and analyzed.

6.2.9 Sonophotocatalysis tests

The experimental setup used for these tests combining photocatalysis and ultrasounds is presented in Figure 6-4. The tests were carried under the same conditions as described for the photocatalytic tests except that in this case the ultrasonic probe was used.



Figure 6-4 Illustration of the sonophotocatalysis experimental setup.

6.2.10 Reaction Sample Analysis

In the present study, the reaction samples were solvent extracted before their analysis by gas chromatography. The extraction was carried out according to the method reported by Suganthi et al., (2018) with slight modification. Basically a 4 g sample of acetamiprid reaction sample was accurately weighed in a 15 mL centrifuge tube and 8 mL acetonitrile were added and vortexed for 20 min. About 1.5 grams of anhydrous MgSO_4 and 0.4 mg NaCl were subsequently added and vortexed. In addition, the mixture was centrifuged for 10 min. After centrifugation, 2 mL of the supernatant aliquot was transferred to a 15 mL centrifuge tube containing 240 mg of anhydrous MgSO_4 . The mixture was vortexed during a minute

and then centrifuged for 10 min. Afterwards, 1 mL of the supernatant was transferred to a vial and concentrated to dryness at 40 °C. The final volume was adjusted to one mL using acetonitrile and transferred to auto sampler vial for gas chromatography analysis using an HP 6890 Series gas chromatograph equipped with a flame ionization detector (Agilent ChemStation). The column used was HP-5 measuring 30 m x 0.25 mm ID x 0.25 mm film thickness. The injector and detector temperature were adjusted to 250 °C and 1 µL of the sample was injected with a 50:1 split ratio. The oven temperature profile was initial temperature 100 °C, ramp 10 °C /min at 250 °C, hold for 5 min, ramp 30 °C/min to 300 °C, hold for 5 min. The conversion of acetamiprid during the experiment was calculated according to the following equation.

$$Conversion = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100$$

6.3 RESULTS AND DISCUSSION

6.3.1 Characterization of catalysts

A detailed characterization of the photocatalysts morphology, structure and chemical composition performed by X-ray diffraction, UV-Vis, FTIR, Photoluminescence, XPS and nitrogen sorption was reported in our last two works by Miyashiro & Hamoudi (2021a and 2021b).

6.3.2 Effect of ultrasonic power

The power developed by the ultrasound generator used in the present investigation was measured for the three amplitudes 20%, 50%, and 100% (see Table 6-1). As seen, a significant increase in ultrasonic power was reached as the amplitude increased. Also, an increase in temperature increase was correlated with the amplitude increase. Therefore, as the ultrasounds amplitude was increased, the energy output for the acetamiprid solution increased leading to a higher temperature which in turn helped in the formation of very reactive hydroxyl radicals responsible of the degradation of acetamiprid. Among the tested amplitudes, the greatest degradation of the acetamiprid was obtained with the highest amplitude. Indeed, 37% acetamiprid conversion was reached after 30 minutes with the

highest amplitude (100%). In addition to the increase in hydroxyl radicals generation, the increase in amplitude causes an increase in pressure, temperature, and microbubbles formed at high power, which lead to a higher extent of acetamiprid degradation. As reported by Patil et al., (2014), the use of ultrasounds induces high degradation due to the acoustic cavitation phenomenon causing the formation of microjets, turbulence, water cleavage and generation of more OH⁻ radicals responsible of the organic molecule's degradation.

Tableau 6-1 Effect of amplitude on temperature, energy dissipation, and ACE degradation.

| Amplitude (%) | Temperature (°C) | Power (W) | Energy dissipation (W/m³) | Degradation ACE (%) |
|----------------------|-------------------------|------------------|---|----------------------------|
| 20 | 21 | 0.03 | 139.3 | 12 |
| 50 | 24 | 0.24 | 935.5 | 25 |
| 100 | 29 | 0.58 | 2354 | 37 |

The acetamiprid degradation time profile obtained with the application of ultrasounds at an amplitude of 100% is depicted in Figure 6-5.

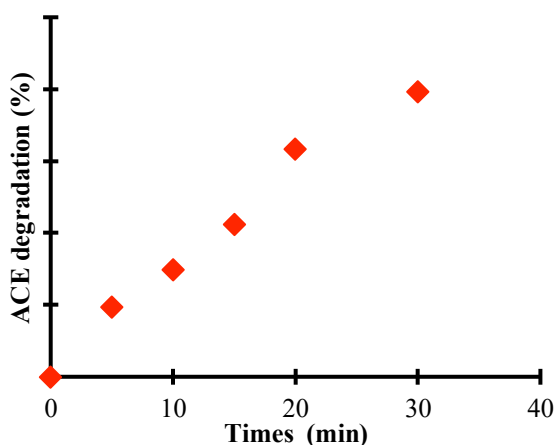


Figure 6-5 Acetamiprid sonolytic degradation time profile. Temperature: 25 °C, Initial acetamiprid concentration: 15 ppm.

Almost 40 % acetamiprid degradation was obtained within 30 minutes of reaction. This clearly demonstrates that the pressure and velocity of the cavitation bubbles are sufficient to break down the acetamiprid molecules. The formation, growth and collapse of gas filled cavities in a liquid, are formed in regions where these cavities grow and oscillate in a varying pressure field and subsequently collapse in a region of higher pressure. Collapse of cavities

results in localized regions with intense shear, leading to the formation of highly oxidizing hydroxyl radicals (Bai et al., 2017; Yasui et al., 2019).

The comparative degradation time profiles of acetamiprid are depicted in Figure 6-6. was investigated through the processes of ultrasonic, photolysis and heterogeneous photocatalysis over bare ZnO and doped N-GO-ZnO and Pd-GO-ZnO materials.

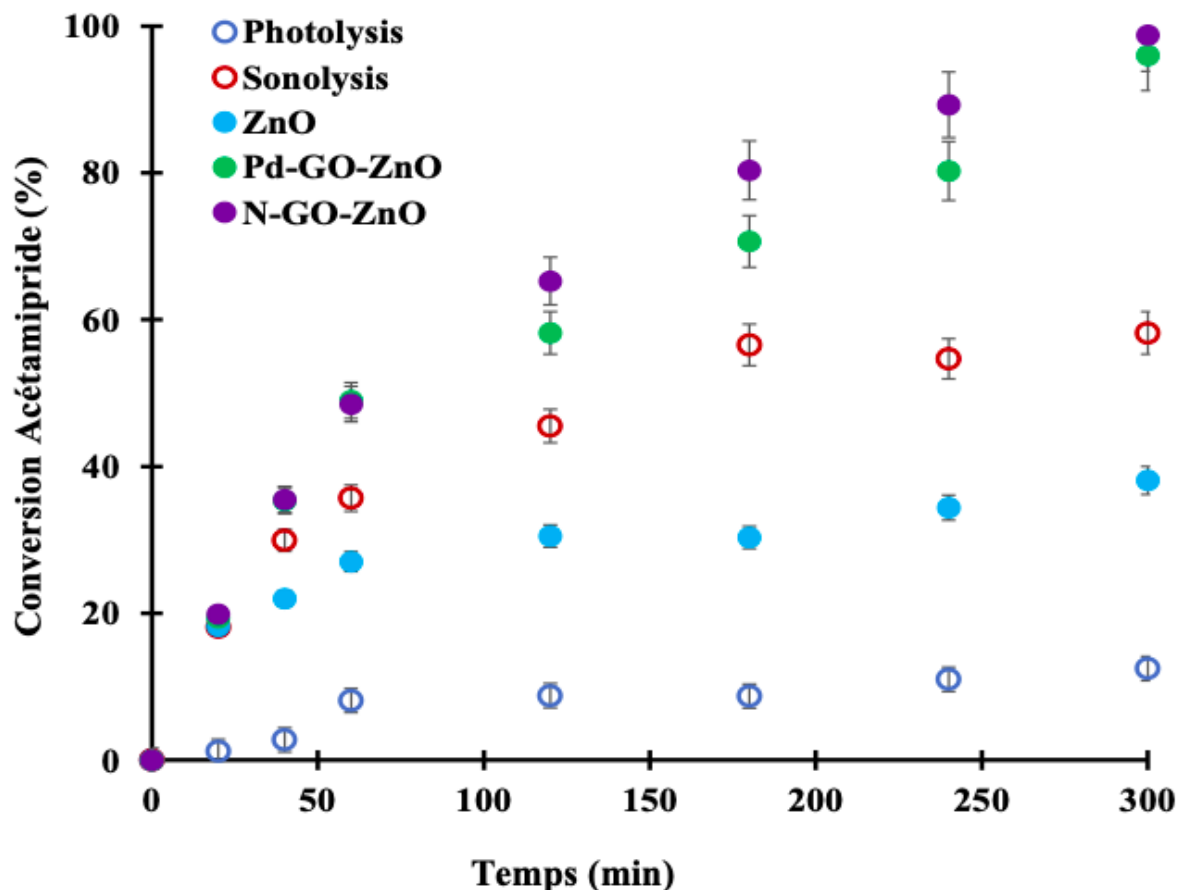


Figure 6-6 Acetamiprid degradation time profiles under photolysis, sonolysis and heterogeneous photocatalysis in the presence of ZnO, N-GO-ZnO and Pd-GO-ZnO [0.2 g/L], at room temperature. Error bars denote standard deviation.

As seen, in the absence of any catalyst, while photolysis allowed to reach ca. 12 % acetamiprid conversion within 5 hours of reaction, sonolysis attained almost 60 % acetamiprid conversion within the same time interval. Interestingly, sonolysis outperformed photocatalysis over the bare ZnO photocatalyst. However, the best performances were achieved using photocatalysis over the composites N-GO-ZnO and Pd-GO-ZnO which allowed to completely degrade the acetamiprid within 5 hours of reaction under visible light.

On the light of these promising results combination of sonolysis with photocatalysis appeared to be a judicious approach to implement in view to get rid of pesticides in water.

6.3.3 Sonolysis as a pretreatment before heterogeneous photocatalysis

Figure 6-7 depicts the results obtained on the application of ultrasonic cavitation as a pretreatment during 30min before the photocatalytic degradation of acetamidrid.

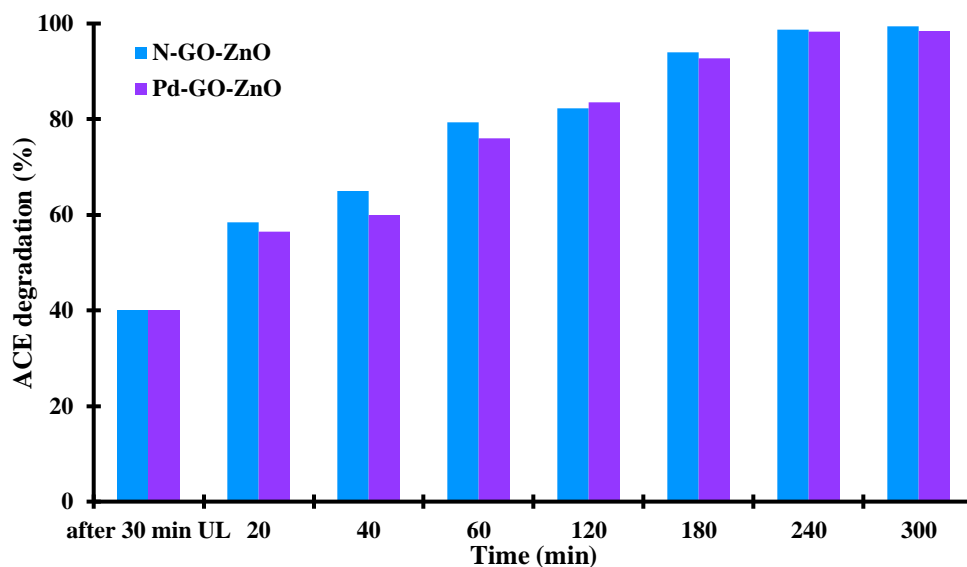


Figure 6-7 Effect of sonolysis as pretreatment before photocatalysis over N-GO-ZnO and Pd-GO-ZnO for the degradation of acetamidrid.

As shown, even with the ultrasonic cavitation process helping in the degradation of acetamidrid with 40% conversion reached after 30 min, continuing the reaction under visible light irradiation in the presence of N-GO-ZnO and Pd-GO-ZnO photocatalysts allowed to achieve almost complete acetamidrid degradation within 4 hours. The combination of ultrasonic cavitation with other advanced oxidation processes ensures efficient mineralization of pollutants with better synergistic effects compared to stand-alone advanced oxidation processes (Gore et al., 2014). It is worth to mention that only few investigations were reported in the open literature on the combination of sonolysis and photocatalysis.

6.3.4 Sonophotocatalytic process for acetamiprid degradation

The concomitant combination of sonolysis and photocatalysis (sonophotocatalysis) was conducted to optimize acetamiprid degradation in terms of percentage of degradation and reaction duration before reaching complete acetamiprid degradation. The results of this process are illustrated in Figure 6-8.

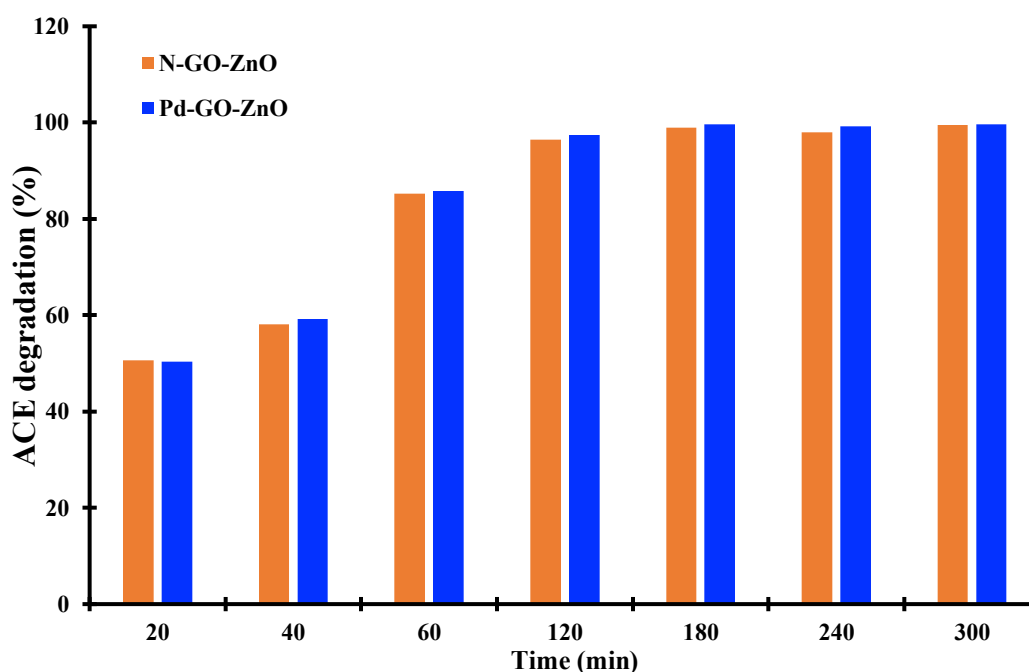


Figure 6-8 Sonophotocatalytic acetamiprid degradation times profiles in the presence of N-GO-ZnO and Pd-GO-ZnO.

Clearly, the combination of ultrasonic cavitation and photocatalysis over both photocatalysts allowed to reach 98% acetamiprid within 3 hours of reaction. Under otherwise the same operating conditions 80% was obtained without the application of ultrasounds. Such outstanding performances confirm the effectiveness of combining the two advanced oxidation processes in the degradation of aqueous acetamiprid. Indeed, the application of ultrasonic cavitation effectively benefits the breakdown of acetamiprid molecules in contact with the cavitation bubbles causing the formation of very reactive radicals from the dissociation of water molecules (Gogate & Boshale 2013).

6.3.5 Reuse of N-GO-ZnO and Pd-GO ZnO catalysts during the Sonophotocatalytic process

Recycling tests were conducted for both photocatalysts to probe their stability for ACE degradation (Table 6-2). The experiments were conducted for 5 continuous cycles. After each run, the catalysts were collected and rinsed several times with distilled water and ethanol and dried at 100 °C for 24 h before the beginning of the next cycle. The results revealed for the two photocatalysts that their performances remained almost unchanged maintaining almost 95 % acetamiprid degradation after 5 successive cycles, thus proving their stability and promising long lasting use without loss of activity.

Tableau 6-2 Photocatalysts recycling during sonophotocatalysis. Reaction time = 2h.

| Reaction cycle | Acetamiprid conversion (%) | |
|----------------|----------------------------|-----------|
| | N-GO-ZnO | Pd-GO-ZnO |
| 1 | 99.89 | 98.60 |
| 2 | 98.92 | 98.54 |
| 3 | 98.51 | 98.10 |
| 4 | 97.21 | 97.31 |
| 5 | 96.15 | 96.02 |

Table 6-3 shows some recent investigations reported in the open literature on the application of the ultrasonic cavitation process for the degradation of organic pollutants in water. In the study by Chakma et al., (2017), application of ultrasounds in addition to persulfate resulted in only 9.82 % azorubine degradation. In the reports by Jawale & Gogate (2018), Prakash et al., (2021); and Patil et al., (2021), combination of Fenton reagents (FeSO₄/H₂O₂) with ultrasounds resulted in conversions higher than 85% in the case of triazofos, acid blue 15 and thiamethoxan pollutants. Liu et al., (2018) used a ZnO-based catalyst with activated carbon doping together with the persulfate additive and obtained 81% degradation for Acide Orange 7 with a relatively high catalyst concentration and high temperatures. Therefore, the present study proved the high efficiency of sonophotocatalysis in the complete degradation of acetamiprid with the application of easy-to-produce photocatalysts and without the addition of any additional reagents to the process.

Table 6-3 Application of ultrasounds for degradation of organic pollutants

| Organic pollutant | Pollutant concentration (mg/L) | Catalyst/ additional compounds | Catalyst loading (g/L) | Ultrasonic properties (kHz/W) | Time (min) | Temperature (°C) | Degradation % | References |
|-------------------|--------------------------------|---|------------------------|-------------------------------|------------|------------------|---------------|----------------------|
| Azorubine | 20 | Persulfate | 0.004 | 40/200 | 60 | - | 9.82 | Chakma et al., 2017 |
| Acid Orange 7 | 50 | Persulfate + ZnO+(activated carbon) | 0.5 +0.5 | 20/60 | 60 | 32 | 81.3 | Liu et al., 2018 |
| Triazofos | 20 | FeSO ₄ /H ₂ O ₂ /UVC 250nm | 0.8 | 40/200 | 90 | 37 | 92 | Jawale & Gogate 2018 |
| Acid Blue 15 | 100 | FeSO ₄ /H ₂ O ₂ | 1/0.015 | 50/1200 | 20 | 35 | 98 | Prakash et al., 2021 |
| Thiametoxan | 10 | FeSO ₄ /H ₂ O ₂ | 1/15 | -/0.22W | 120 | 30 | 85 | Patil et al., 2021 |
| Acetamiprid | 15 | N-GO-ZnO Pd-GO-ZnO | 0.2 | 20/200 | 180 | 25 | 100 | This work |

6.4 CONCLUSION

The degradation of acetamiprid was investigated using ultrasonic cavitation either as a pretreatment before photocatalysis or simultaneously with photocatalysis. The ultrasonic pretreatment resulted in approximately 40 % acetamiprid conversion within 30 min of reaction. Following such pretreatment, the use of N-GO-ZnO and Pd-GO-ZnO as photocatalysts under visible light irradiation permitted to reach almost complete acetamiprid conversion within 3h of reaction at ambient temperature. Moreover, the sonophotocatalytic degradation of acetamiprid proved to be very effective as it shortened the reaction time at which complete pollutant conversion was reached. It is worth to mention that sonophotocatalytic degradation of pesticides was scarcely reported in the open literature.

Conclusion générale

L'objectif de la recherche décrite dans cette thèse était de concevoir des photocatalyseurs efficaces à base de ZnO pour la dégradation de l'acétamipride dans l'eau. Plusieurs stratégies visant l'amélioration performances photocatalytiques du ZnO ont été explorées. Ces stratégies incluant le dopage avec des composants métalliques et non métalliques visent à augmenter l'efficacité de plusieurs étapes du processus général de photocatalyse qui comprend l'absorption de la lumière, la génération et la séparation de charges et le processus réactionnel.

Comme démontré dans les premières étapes de ce projet de thèse, plusieurs catalyseurs ont été produits avec différents matériaux afin de trouver le catalyseur le plus prometteur sous rayonnement visible qui pourrait dégrader complètement le polluant acétamipride. Parmi les différents éléments dopants, l'azote sous forme d'urée et le palladium en combinaison avec l'oxyde de graphène se sont démarqués.

Concernant la synthèse des photocatalyseurs, l'utilisation des microondes dans le processus de précipitation a assuré un mélange homogène qui a permis de produire des catalyseurs mésoporeux.

Les paramètres opérationnels testés ont eu une influence sur l'efficacité de la dégradation de l'acétamipride. Ainsi, il a été possible d'optimiser le processus de dégradation en identifiant la meilleure charge en catalyseur (0.2 g/L), la meilleure concentration initiale en polluant (15 ppm) et la meilleure température (45 °C). Cependant, afin de minimiser les dépenses énergétiques liées au chauffage tout en limitant la recombinaison des paires électrons-trous, la majorité des essais réalisés ont été conduits à la température ambiante.

Les profils cinétiques de dégradation de l'acétamipride ont montré un temps de dégradation totale relativement long de 5h sous la lumière visible présentée aux Chapitres 4 et 5. Afin d'intensifier le processus photocatalytique, la combinaison avec un processus sonochimique a été investigué au Chapitre 6. Ainsi, la dégradation complète de l'acétamipride via le processus sonophotocatalytique a été rendue possible en 2 h de réaction.

En résumé, les résultats de cette thèse montrent que la photocatalyse hétérogène sous la lumière visible est une alternative prometteuse pour la dégradation de l'acétamipride et la sonophotocatalyse a montré un plus grand avantage en raccourcissant drastiquement le temps de réaction sous des conditions opératoires, autrement comparables.

Par ailleurs, les procédés mis en œuvre dans la présente thèse répondent à plusieurs exigences de la chimie verte telles que :

- L'énergie solaire est la source d'énergie.
- L'oxydant est l'oxygène ou l'eau.
- La pression de fonctionnement est atmosphérique.
- La température de fonctionnement est ambiante.
- Le procédé est catalytique hétérogène et donc les catalyseurs sont solides et peuvent être récupérés et réutilisés.

Perspectives

Pour donner suite aux travaux présentés dans la présente thèse, plusieurs avenues de recherche restent à explorer et/ou approfondir.

- La contamination par les néonicotinoïdes est un problème sérieux dans plusieurs pays et le Canada n'y échappe pas, avec la contamination des rivières et des lacs. Ce travail a ouvert la voie pour développer et investiguer des méthodes de dégradation de néonicotinoïdes autres que l'acétamipride. L'imidaclopride et le thiaméthoxame sont d'excellents candidats polluants à étudier.
- Les catalyseurs à base de ZnO ont permis d'avoir des performances prometteuses sous la lumière visible artificielle. Des études mettant en œuvre la lumière solaire seraient un bon créneau de recherche à investiguer.
- La sonophotocatalyse est une méthode innovante qui peut être explorée plus en profondeur en optimisant les paramètres opératoires tels que la température et l'intensité du rayonnement lumineux, voir même le recours au rayonnement solaire direct.
- Dans la présente thèse, les échantillons du milieu réactionnel ont été analysés par chromatographie en phase gazeuse, qui est une méthode analytique très précise. Cependant, pour confirmer la dégradation et aussi pour observer si la formation de composés secondaires s'est produite en plus de la formation de CO₂ et de H₂O, il serait opportun d'analyser les échantillons réactionnels par d'autres méthodes telles que le carbone organique total (COT), la spectroscopie UV-vis et surtout la chromatographie en phase gazeuse avec détection par spectrométrie de masse. Cette dernière permettra l'identification d'éventuels intermédiaires réactionnels et donc une meilleure compréhension de la réaction de dégradation de l'acétamipride.

Bibliographie

Abdelhaleem, A., Chu, W., & Liang, X. (2019). Diphenamid degradation via sulfite activation under visible LED using Fe (III) impregnated N-doped TiO₂ photocatalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, 244, 823-835.

Ahmed, S. N., & Haider, W. (2018). Heterogeneous photocatalysis and its potential applications in water and wastewater treatment: a review. *Nanotechnology*, 29, 342001.

Ahmed, S., Rasul, M. G., Brown, R., & Hashib, M. A. (2011). Influence of parameters on the heterogeneous photocatalytic degradation of pesticides and phenolic contaminants in wastewater: a short review. *Journal of Environmental Management*, 92, 311-330.

Ahn, Y. Y., Yun, E. T., Seo, J. W., Lee, C., Kim, S. H., Kim, J. H., & Lee, J. (2016). Activation of peroxydisulfate by surface-loaded noble metal nanoparticles for oxidative degradation of organic compounds. *Environmental Science & Technology*, 50, 10187-10197.

Akerdi, A. G., & Bahrami, S. H. (2019). Application of heterogeneous nano-semiconductors for photocatalytic advanced oxidation of organic compounds: a review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(5), 103283.

Al-Amshany, Z. M., & Hussein, M. A. (2018). Novel Pd/ZnWO₄ nanocomposite materials for photocatalytic degradation of atrazine. *Applied Nanoscience*, 8, 527-536.

Ali, A., Biswas, M. R. U. D., & Oh, W. C. (2018). Novel and simple process for the photocatalytic reduction of CO₂ with ternary Bi₂O₃-graphene-ZnO nanocomposite. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 29, 10222-10233.

Ambati, R., & Gogate, P. R. (2017). Photocatalytic degradation of Acid Blue 80 using iron doped TiO₂ catalyst: Understanding the effect of operating parameters and combinations for synergism. *Journal of Water Process Engineering*, 20, 217-225.

Anandan, S., & Miyauchi, M. (2011). Ce-doped ZnO (Ce_xZn_{1-x}O) becomes an efficient visible-light-sensitive photocatalyst by co-catalyst (Cu²⁺) grafting. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13, 14937-14945.

Anderson, T. A., Salice, C. J., Erickson, R. A., McMurry, S. T., Cox, S. B., & Smith, L. M. (2013). Effects of land use and precipitation on pesticides and water quality in playa lakes of the southern high plains. *Chemosphere*, 92, 84-90.

Andrade, M. B., Santos, T. R., Fernandes Silva, M., Vieira, M. F., Bergamasco, R., & Hamoudi, S. (2019). Graphene oxide impregnated with iron oxide nanoparticles for the removal of atrazine from the aqueous medium. *Separation Science and Technology*, 54, 2653-2670.

Ansari, S. A., Khan, M. M., Kalathil, S., Nisar, A., Lee, J., & Cho, M. H. (2013). Oxygen vacancy induced band gap narrowing of ZnO nanostructures by an electrochemically active biofilm. *Nanoscale*, 5, 9238-9246.

Arcanjo, G. S., Mounteer, A. H., Bellato, C. R., da Silva, L. M. M., Dias, S. H. B., & da Silva, P. R. (2018). Heterogeneous photocatalysis using TiO₂ modified with hydrotalcite and iron oxide under UV-visible irradiation for color and toxicity reduction in secondary textile mill effluent. *Journal of Environmental Management*, 211, 154-163.

Armbrust, K. L., & Peeler, H. B. (2002). Effects of formulation on the run-off of imidacloprid from turf. *Pest Management Science: formerly Pesticide Science*, 58, 702-706.

- Asahi, R. Y. O. J. I., Morikawa, T. A. K. E. S. H. I., Ohwaki, T., Aoki, K., & Taga, Y. (2001). Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides. *Science*, 293, 269-271.
- Attia, A. J., Kadhim, S. H., & Hussein, F. H. (2008). Photocatalytic degradation of textile dyeing wastewater using titanium dioxide and zinc oxide. *Journal of Chemistry*, 5, 219-223.
- Ba-Abbad, M. M., Kadhum, A. A. H., Mohamad, A. B., Takriff, M. S., & Sopian, K. (2013). Visible light photocatalytic activity of Fe³⁺-doped ZnO nanoparticle prepared via sol-gel technique. *Chemosphere*, 91, 1604-1611.
- Babu, S. G., Karthik, P., John, M. C., Lakhera, S. K., Ashokkumar, M., Khim, J., & Neppolian, B. (2019). Synergistic effect of sonophotocatalytic process for the degradation of organic pollutants using CuO-TiO₂/rGO. *Ultrasonics Sonochemistry*, 50, 218-223.
- Bader, K. B., Vlaisavljevich, E., & Maxwell, A. D. (2019). For whom the bubble grows: physical principles of bubble nucleation and dynamics in histotripsy ultrasound therapy. *Ultrasound in Medicine & Biology*, 45, 1056-1080.
- Bai, R. G., Muthoosamy, K., Shipton, F. N., & Manickam, S. (2017). Acoustic cavitation induced generation of stabilizer-free, extremely stable reduced graphene oxide nanodispersion for efficient delivery of paclitaxel in cancer cells. *Ultrasonics Sonochemistry*, 36, 129-138.
- Bai, X., Li, L., Liu, H., Tan, L., Liu, T., & Meng, X. (2015). Solvothermal synthesis of ZnO nanoparticles and anti-infection application in vivo. *Applied Materials & Interfaces*, 7(2), 1308-1317.
- Baitha, P. K., & Manam, J. (2015). Structural and spectroscopic diagnosis of ZnO/SnO₂ nanocomposite influenced by Eu³⁺. *Journal of Rare Earths*, 33, 805-813.
- Behrens, M., & Schlögl, R. (2012). X-ray diffraction and small angle X-ray scattering. In *Characterization of Solid Materials and Heterogeneous Catalysts: From Structure to Surface Reactivity: Part Two: Macroscopic Techniques* 89, 611-653.
- Beketov, M. A., & Liess, M. (2008). Potential of 11 pesticides to initiate downstream drift of stream macroinvertebrates. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 55, 247-253.
- Benhabiles, O., Chekir, N., Tassalit, D., Mahidine, S., & Kasbadji Merzouk, N. (2015). Degradation solaire d'un polluant pharmaceutique sur un support photocatalytique. *International Journal Sciences Researcher Engineering Technical*, 3, 107-113.
- Benhebal, H., Chaib, M., Leonard, A., Lambert, S. D., & Crine, M. (2012). Photodegradation of phenol and benzoic acid by sol-gel-synthesized alkali metal-doped ZnO. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 15, 264-269.
- Berberidou, C., Kitsiou, V., Lambropoulou, D. A., Antoniadis, A., Ntonou, E., Zalidis, G. C., & Poullos, I. (2017). Evaluation of an alternative method for wastewater treatment containing pesticides using solar photocatalytic oxidation and constructed wetlands. *Journal of Environmental Management*, 195, 133-139.
- Bernabeu, A., Vercher, R. F., Santos-Juanes, L., Simón, P. J., Lardín, C., Martínez, M. A., & Amat, A. M. (2011). Solar photocatalysis as a tertiary treatment to remove emerging pollutants from wastewater treatment plant effluents. *Catalysis Today*, 161, 235-240.
- Berny's, G. Y. M., Aïna, M. P., Toko, I. I., Igout, A., Douny, C., Brose, F., ... & Scippo, M. L. (2019). Occurrence of acétamipride residues in water reservoirs in the cotton basin of Northern Benin. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 102, 7-12.

- Bethi, B., Sonawane, S. H., Bhanvase, B. A., & Gumfekar, S. P. (2016). Nanomaterials-based advanced oxidation processes for wastewater treatment: a review. *Chemical Engineering and Processing-Process Intensification*, 109, 178-189.
- Boczka, G., & Fernandes, A. (2017). Wastewater treatment by means of advanced oxidation processes at basic pH conditions: a review. *Chemical Engineering Journal*, 320, 608-633.
- Bora, L. V., & Mewada, R. K. (2017). Visible/solar light active photocatalysts for organic effluent treatment: Fundamentals, mechanisms and parametric review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 76, 1393-1421.
- Boulares, N., Guergouri, K., Zouaghi, R., Tabet N., Lusson A., Sibieude F. & Monty, C. (2004). Photoluminescence and photodissociation properties of pure and In O₃ doped ZnO nanophases. *Physica Status Solid*, 201, 2319-2328.
- Bunaciu, A. A., Udristoiu, E. G., & Aboul-Enein, H. Y. (2015). X-ray diffraction: instrumentation and applications. *Critical Reviews in analytical Chemistry*, 45, 289-299.
- Byrne, J., Dunlop, P., Hamilton, J., Fernández-Ibáñez, P., Polo-López, I., Sharma, P., & Vennard, A. (2015). A review of heterogeneous photocatalysis for water and surface disinfection. *Molecules*, 20, 5574-5615.
- Cai, C., Zhang, Z., Liu, J., Shan, N., Zhang, H., & Dionysiou, D. D. (2016). Visible light-assisted heterogeneous Fenton with ZnFe₂O₄ for the degradation of Orange II in water. *Applied Catalysis B: Environmental*, 182, 456-468.
- Carvalho, M. D., Ferreira, L. P., Borges, R. P., & Godinho, M. (2012). Investigation of the iron site localization in doped ZnO. *Journal of Solid State Chemistry*, 185, 160-165.
- Chakma, S., Praneeth, S., & Moholkar, V. S. (2017). Mechanistic investigations in sono-hybrid (ultrasound/Fe²⁺/UVC) techniques of persulfate activation for degradation of Azorubine. *Ultrasonics Sonochemistry*, 38, 652-663.
- Chakrabarti, S., & Dutta, B. K. (2004). Photocatalytic degradation of model textile dyes in wastewater using ZnO as semiconductor catalyst. *Journal of Hazardous Materials*, 112, 269-278.
- Chakroun, S., Ezzi, L., Grissa, I., Kerkeni, E., Neffati, F., Bhourri, R., ... & Cheikh, H. B. (2016). Hematological, biochemical, and toxicopathic effects of subchronic acetaminophen toxicity in Wistar rats. *Environmental Science and Pollution Research*, 23, 25191-25199.
- Chandel, N., Sharma, K., Sudhaik, A., Raizada, P., Hosseini-Bandegharai, A., Thakur, V. K., & Singh, P. (2020). Magnetically separable ZnO/ZnFe₂O₄ and ZnO/CoFe₂O₄ photocatalysts supported onto nitrogen doped graphene for photocatalytic degradation of toxic dyes. *Arabian Journal of Chemistry*, 13, 4324-4340.
- Che, M., & Védrine, J. C. (2012). (ed). *Characterization of solid materials and heterogeneous catalysts: From structure to surface reactivity*. 1. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. ISBN: Online ISBN:9783527645329;|DOI:10.1002/9783527645329.
- Chen, X., & Burda, C. (2008). The electronic origin of the visible-light absorption properties of C-, N- and S-doped TiO₂ nanomaterials. *Journal of the American Chemical Society*, 130, 5018-5019.
- Christen, V., Bachofer, S., & Fent, K. (2017). Binary mixtures of neonicotinoids show different transcriptional changes than single neonicotinoids in honeybees (*Apis mellifera*). *Environmental Pollution*, 220, 1264-1270.
- Cimino, A. M., Boyles, A. L., Thayer, K. A., & Perry, M. J. (2017). Effects of neonicotinoid pesticide exposure on human health: a systematic review. *Environmental Health Perspectives*, 125, 155-162.

Condon, J. B. (2019). *Surface Area and Porosity. Determinations by Physisorption: Measurement, Classical Theories and Quantum Theory*. Elsevier Publisher. ISBN: 978-0-12-818785-2.

Cruz-Alcalde, A., Sans, C., & Esplugas, S. (2017). Priority pesticides abatement by advanced water technologies: the case of acetamiprid removal by ozonation. *Science of the Total Environment*, 599, 1454-1461.

Cutler, G. C., Scott-Dupree, C. D., & Drexler, D. M. (2014). Honeybees, neonicotinoids and bee incident reports: the Canadian situation. *Pest Management Science*, 70, 779-783.

Dąbrowska, S., Chudoba, T., Wojnarowicz, J., & Łojkowski, W. (2018). Current trends in the development of microwave reactors for the synthesis of nanomaterials in laboratories and industries: a review. *Crystals*, 8, 379.

Dai, K., Lu, L., Liang, C., Dai, J., Zhu, G., Liu, Z., ... & Zhang, Y. (2014). Graphene oxide modified ZnO nanorods hybrid with high reusable photocatalytic activity under UV-LED irradiation. *Materials Chemistry and Physics*, 143, 1410-1416.

Deng, Y., & Zhao, R. (2015). Advanced oxidation processes (AOPs) in wastewater treatment. *Current Pollution Reports*, 1, 167-176.

Deng, Y., & Zhao, R. (2015). Advanced oxidation processes (AOPs) in wastewater treatment. *Current Pollution Reports*, 1, 167-176.

Derbalah, A., Sunday, M., Chidya, R., Jadoon, W., & Sakugawa, H. (2019). Kinetics of photocatalytic removal of imidacloprid from water by advanced oxidation processes with respect to nanotechnology. *Journal of Water and Health*, 17, 254-265.

Durmus, Z., Kurt, B. Z., & Durmus, A. (2019). Synthesis and characterization of graphene oxide/zinc oxide (GO/ZnO) nanocomposite and its utilization for photocatalytic degradation of basic Fuchsin dye. *Chemistry Select*, 4, 271-278.

EFSA (European Food Safety Authority) (2016) Conclusion on the peer review of the pesticide risk assessment of the active substance acetamipride. *EFSA J* 14:4610–4636. <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2016.4610>.

Elbert, A., Haas, M., Springer, B., Thielert, W., & Nauen, R. (2008). Applied aspects of neonicotinoid uses in crop protection. *Pest Management Science: formerly Pesticide Science*, 64, 1099-1105.

Eskenazi, B., Bradman, A., & Castorina, R. (1999). Exposures of children to organophosphate pesticides and their potential adverse health effects. *Environmental Health Perspectives*, 107, 409-419.

Eslami, A., Asadi, A., Meserghani, M., & Bahrami, H. (2016). Optimization of sonochemical degradation of amoxicillin by sulfate radicals in aqueous solution using response surface methodology (RSM). *Journal of Molecular Liquids*, 222, 739-744.

Fenoll, J., Garrido, I., Hellín, P., Flores, P., & Navarro, S. (2015). Photodegradation of neonicotinoid insecticides in water by semiconductor oxides. *Environmental Science and Pollution Research*, 22, 15055-15066.

Fernandez, S. (2016). *An insight into nanostructures through coherent diffraction imaging: Une contribution à l'étude des nanostructures par diffraction cohérente des rayons X* (Doctoral dissertation, Aix Marseille Université).

Ferraz, M. P., Monteiro, F. J., & Manuel, C. M. (2004). Hydroxyapatite nanoparticles: a review of preparation methodologies. *Journal of Applied Biomaterials and Biomechanics*, 2, 74-80.

- Fortunato, E., Barquinha, P., & Martins, R. (2012). Oxide semiconductor thin-film transistors: a review of recent advances. *Advanced Materials*, 24, 2945-2986.
- Fu, D., Zhang, S., Wang, M., Liang, X., Xie, Y., Zhang, Y., & Zhang, C. (2020). Dissipation behavior, residue distribution and dietary risk assessment of cyromazine, acetamiprid and their mixture in cowpea and cowpea field soil. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 100, 4540-4548.
- Gaikwad, R., Bansode, A., & Urakawa, A. (2016). High-pressure advantages in stoichiometric hydrogenation of carbon dioxide to methanol. *Journal of Catalysis*, 343, 127-132.
- Galdámez-Martínez, A., Santana, G., Güell, F., Martínez-Alanis, P. R., & Dutt, A. (2020). Photoluminescence of ZnO nanowires: a review. *Nanomaterials*, 10, 857.
- Gan, Q., Zhao, K., Liu, S., & He, Z. (2017). Solvent-free synthesis of N-doped carbon coated ZnO nanorods composite anode via a ZnO support-induced ZIF-8 in-situ growth strategy. *Electrochimica Acta*, 250, 292-301.
- Gangu, K. K., Maddila, S., & Jonnalagadda, S. B. (2019). A review on novel composites of MWCNTs mediated semiconducting materials as photocatalysts in water treatment. *Science of The Total Environment*, 646, 1398-1412.
- Gao, P., Liu, J., Sun, D. D., & Ng, W. (2013). Graphene oxide–CdS composite with high photocatalytic degradation and disinfection activities under visible light irradiation. *Journal of Hazardous Materials*, 250, 412-420.
- Garrido, I., Flores, P., Hellín, P., Vela, N., Navarro, S., & Fenoll, J. (2020). Solar reclamation of agro-wastewater polluted with eight pesticides by heterogeneous photocatalysis using a modular facility. A case study. *Chemosphere*, 249, 126156.
- Gaya, U. I., & Abdullah, A. H. (2008). Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: a review of fundamentals, progress and problems. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 9, 1-12.
- Ghasemi, Z., Younesi, H., & Zinatizadeh, A. A. (2016). Kinetics and thermodynamics of photocatalytic degradation of organic pollutants in petroleum refinery wastewater over nano-TiO₂ supported on Fe-ZSM-5. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 65, 357-366.
- Gilliland, G. D. (1997). Photoluminescence spectroscopy of crystalline semiconductors. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 18, 99-399.
- Gogate, P. R., & Bhosale, G. S. (2013). Comparison of effectiveness of acoustic and hydrodynamic cavitation in combined treatment schemes for degradation of dye wastewaters. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 71, 59-69.
- Goldstein, J. I., Newbury, D. E., Michael, J. R., Ritchie, N. W., Scott, J. H. J., & Joy, D. C. (2017). *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis*. Springer.
- Gomez-Solís, C., Ballesteros, J. C., Torres-Martínez, L. M., Juárez-Ramírez, I., Torres, L. D., Zarazua-Morin, M. E., & Lee, S. W. (2015). Rapid synthesis of ZnO nanorods from Nitral solution and its application in the photodegradation of methyl orange. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 298, 49-54.
- González, T., Dominguez, J. R., & Correia, S. (2020). Neonicotinoids removal by associated binary, tertiary and quaternary advanced oxidation processes: Synergistic effects, kinetics and mineralization. *Journal of Environmental Management*, 261, 110156.
- Gore, M. M., Saharan, V. K., Pinjari, D. V., Chavan, P. V., & Pandit, A. B. (2014). Degradation of reactive orange 4 dye using hydrodynamic cavitation-based hybrid techniques. *Ultrasonics Sonochemistry*, 21, 1075-1082.

Goskonda, S., Catallo, W. J., & Junk, T. (2002). Sonochemical degradation of aromatic organic pollutants. *Waste Management*, 22, 351-356.

Gu, M., Liu, Y., Chen, T., Du, F., Zhao, X., Xiong, C., & Zhou, Y. (2014). Is graphene a promising nanomaterial for promoting surface modification of implants or scaffold materials in bone tissue engineering. *Tissue Engineering Part B: Reviews*, 20, 477-491.

Guo, L., Fang, W. W., Guo, L. L., Yao, C. F., Zhao, Y. X., Ge, F., & Dai, Y. J. (2019). Biodegradation of the neonicotinoid insecticide acetamiprid by actinomycetes *Streptomyces canus* CGMCC 13662 and characterization of the novel nitrile hydratase involved. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 67, 5922-5931.

Guohong, X., Guoguang, L., Dezhi, S., & Liqing, Z. (2009). Kinetics of acetamipride photolysis in solution. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 82, 129-132.

Gusain, R., Gupta, K., Joshi, P., & Khatri, O. P. (2019). Adsorptive removal and photocatalytic degradation of organic pollutants using metal oxides and their composites: A comprehensive review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 272, 102-009.

Guy, N., Çakar, S., & Özacar, M. (2016). Comparison of palladium/zinc oxide photocatalysts prepared by different palladium doping methods for congo red degradation. *Journal of Colloid and Interface Science*, 466, 128-137.

Haibo, O., Feng, H. J., Cuiyan, L., Liyun, C., & Jie, F. (2013). Synthesis of carbon doped ZnO with a porous structure and its solar-light photocatalytic properties. *Materials Letters*, 111, 217-220.

Hallmann, C. A., Foppen, R. P., Van Turnhout, C. A., De Kroon, H., & Jongejans, E. (2014). Declines in insectivorous birds are associated with high neonicotinoid concentrations. *Nature*, 511, 341-343.

Harish, S., Murugesan, G., Archana, J., Navaneethan, M., Ponnusamy, S., Muthamizhchelvan, C., Shimomura, M., Hayakawa, Y. (2019) Effect of organic ligand on ZnO nanostructures and to investigate the photocatalytic activity under visible light illumination, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 103, 104608.

Hasija, V., Raizada, P., Sudhaik, A., Sharma, K., Kumar, A., Singh, P., ... & Thakur, V. K. (2019). Recent advances in noble metal free doped graphitic carbon nitride based nanohybrids for photocatalysis of organic contaminants in water: a review. *Applied Materials Today*, 15, 494-524.

Hasnidawani, J. N., Azlina, H. N., Norita, H., Bonnia, N. N., Ratim, S., & Ali, E. S. (2016). Synthesis of ZnO nanostructures using sol-gel method. *Procedia Chemistry*, 19, 211-216.

Hassani, L. I., & Hermas, J. (2008). Effets de l'alimentation en *Peganum harmala* L.(Zygophyllaceae) sur le tube digestif du criquet pèlerin *Schistocerca gregaria* Forsk.(Orthoptera, Acrididae). *Zooligica Baetica*, 19, 71-84.

Hmar, J. J. L., Majumder, T., & Mondal, S. P. (2016). Growth and characteristics of PbS/polyvinyl alcohol nanocomposites for flexible high dielectric thin film applications. *Thin Solid Films*, 598, 243-251.

Hosseini-Sarvari, M., Razmi, Z., & Doroodmand, M. M. (2014). Palladium supported on zinc oxide nanoparticles: Synthesis, characterization, and application as heterogeneous catalyst for Mizoroki–Heck and Sonogashira reactions under ligand-free and air atmosphere conditions. *Applied Catalysis A: General*, 475, 477-486.

Hou, F., Ma, X., Fan, L., Wang, D., Ding, T., Ye, X., & Liu, D. (2020). Enhancement of chitin suspension hydrolysis by a combination of ultrasound and chitinase. *Carbohydrate Polymers*, 231, 115669.

Houchat, J. N., Cartereau, A., Le Mauff, A., Taillebois, E., & Thany, S. H. (2020). An overview on the effect of neonicotinoid insecticides on mammalian cholinergic functions through the activation of neuronal nicotinic acetylcholine receptors. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 17, 3222.

Hu, C., Lu, T., Chen, F., & Zhang, R. (2013). A brief review of graphene–metal oxide composites synthesis and applications in photocatalysis. *Journal of the Chinese Advanced Materials Society*, 1, 21-39.

Hu, Y., & Chen, H. J. (2008). Preparation and characterization of nanocrystalline ZnO particles from a hydrothermal process. *Journal of Nanoparticle Research*, 10, 401-407.

Hummers Jr, W. S., & Offeman, R. E. (1958). Preparation of graphitic oxide. *Journal of the American Chemical Society*, 80, 1339-1339.

Huo, P., Zhou, M., Tang, Y., Liu, X., Ma, C., Yu, L., & Yan, Y. (2016). Incorporation of N–ZnO/CdS/Graphene oxide composite photocatalyst for enhanced photocatalytic activity under visible light. *Journal of Alloys and Compounds*, 670, 198-209.

Hutson, D. H., & Roberts, T. R. (Eds.). (1999). *Metabolic pathways of agrochemicals: -Insecticides and fungicides*. Royal Society of Chemistry.

Jawale, R. H., & Gogate, P. R. (2018). Combined treatment approaches based on ultrasound for removal of triazophos from wastewater. *Ultrasonics Sonochemistry*, 40, 89-96.

Jeschke, P., & Nauen, R. (2008). Neonicotinoids—from zero to hero in insecticide chemistry. *Pest Management Science: formerly Pesticide Science*, 64, 1084-1098.

Jeschke, P., Nauen, R., Schindler, M., & Elbert, A. (2011). Overview of the status and global strategy for neonicotinoids. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 59, 2897-2908.

Júnior, O. G., Neto, W. B., Machado, A. E., Daniel, D., & Trovó, A. G. (2017). Optimization of fipronil degradation by heterogeneous photocatalysis: identification of transformation products and toxicity assessment. *Water Research*, 110, 133-140.

Kanan, S., Moyet, M. A., Arthur, R. B., & Patterson, H. H. (2019). Recent advances on TiO₂-based photocatalysts toward the degradation of pesticides and major organic pollutants from water bodies. *Catalysis Reviews*, 1-65.

Kanjilal, T., Bhattacharjee, C., & Datta, S. (2015). Bio-degradation of acetamipride from wetland wastewater using indigenous *Micrococcus luteus* strain SC 1204: Optimization, evaluation of kinetic parameter and toxicity. *Journal of Water Process Engineering*, 6, 21-31.

Kanwal, M., Tariq, S. R., & Chotana, G. A. (2018). Photocatalytic degradation of imidacloprid by Ag-ZnO composite. *Environmental Science and Pollution Research*, 25, 27307-27320.

Kappe, C. O. (2004). Controlled microwave heating in modern organic synthesis. *Angewandte Chemie International Edition*, 43, 6250-6284.

Karasek, F. W., & Clement, R. E. (2012). *Basic gas chromatography-mass spectrometry: principles and techniques*. Elsevier Publisher. eBook ISBN: 9780080929064.

Kaur, M., Kaur, M., & Sharma, V. K. (2018). Nitrogen-doped graphene and graphene quantum dots: A review on synthesis and applications in energy, sensors and environment. *Advances in Colloid and Interface Science*, 259, 44-64.

Kavitha, M. K., Gopinath, P., & John, H. (2015). Reduced graphene oxide–ZnO self-assembled films: tailoring the visible light photoconductivity by the intrinsic defect states in ZnO. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17, 14647-1465.

Kemache, N., Hamoudi, S., Arul, J., & Belkacemi, K. (2010). Activity and selectivity of nanostructured sulfur-doped Pd/SBA-15 catalyst for vegetable oil hardening. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49, 971-979.

Khan, A., Haque, M. M., Mir, N. A., Muneer, M., & Boxall, C. (2010). Heterogeneous photocatalysed degradation of an insecticide derivative acetamipride in aqueous suspensions of semiconductor. *Desalination*, 261, 169-174.

Khan, M. A., & Ho, Y. S. (2015). Impact of Brunauer Emmett Teller isotherm on research in science citation index expanded. *Environmental Engineering and Management Journal*, 14(9), 2163-2168.

Khataee, A., Honarnezhad, R., & Fathinia, M. (2018). Degradation of sodium isopropyl xanthate from aqueous solution using sonocatalytic process in the presence of chalcocite nanoparticles: insights into the degradation mechanism and phyto-toxicity impacts. *Journal of Environmental Management*, 211, 225-237.

Khurshid, F., Jeyavelan, M., Hudson, M. S. L., & Nagarajan, S. (2019). Ag-doped ZnO nanorods embedded reduced graphene oxide nanocomposite for photo-electrochemical applications. *Royal Society Open Science*, 6, 181764.

Kim, S., Nah, J., Jo, I., Shahrjerdi, D., Colombo, L., Yao, Z., ... & Banerjee, S. K. (2009). Realization of a high mobility dual-gated graphene field-effect transistor with Al₂O₃ dielectric. *Applied Physics Letters*, 94, 062107.

Kimura-Kuroda, J., Komuta, Y., Kuroda, Y., Hayashi, M., & Kawano, H. (2012). Nicotine-like effects of the neonicotinoid insecticides acetamiprid and imidacloprid on cerebellar neurons from neonatal rats. *PLoS One*, 7, e32432.

Kołodziejczak-Radzimska, A., & Jesionowski, T. (2014). Zinc oxide—from synthesis to application: a review. *Materials*, 7, 2833-2881.

Komtchou, S., Dirany, A., Drogui, P., & Lafrance, P. (2016). Application des procédés d'oxydation avancée pour le traitement des eaux contaminées par les pesticides—revue de littérature. *Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science*, 29, 231-262.

Konstantinou, I. K., & Albanis, T. A. (2004). TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: a review. *Applied Catalysis B: Environmental*, 49, 1-14.

Kosera, V. S., Cruz, T. M., Chaves, E. S., & Tiburtius, E. R. (2017). Triclosan degradation by heterogeneous photocatalysis using ZnO immobilized in biopolymer as catalyst. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 344, 184-191.

Kreuger, J., Graaf, S., Patring, J., & Adielsson, S. (2010). Pesticides in surface water in areas with open ground and greenhouse horticultural crops in Sweden 2008. *Swedish University of Agricultural Sciences*. ISSN 0347-9307.

Kubacka, A., Fernandez-Garcia, M., & Colon, G. (2012). Advanced nanoarchitectures for solar photocatalytic applications. *Chemical reviews*, 112, 1555-1614.

Kumar, R., Umar, A., Kumar, G., & Nalwa, H. S. (2017). Antimicrobial properties of ZnO nanomaterials: A review. *Ceramics International*, 43, 3940-3961.

Kumar, Y., Rana, A. K., Bhojane, P., Pusty, M., Bagwe, V., Sen, S., & Shirage, P. M. (2015). Controlling of ZnO nanostructures by solute concentration and its effect on growth, structural and optical properties. *Materials Research Express*, 2, 105017.

Kusiak-Nejman, E., Wanag, A., Kapica-Kozar, J., Kowalczyk, Ł., Zgrzebnicki, M., Tryba, B., & Morawski, A. W. (2019). Methylene blue decomposition on TiO₂/reduced graphene oxide hybrid photocatalysts obtained by a two-step hydrothermal and calcination synthesis. *Catalysis Today*, 350, 630-646.

Landers, J., Gor, G. Y., & Neimark, A. V. (2013). Density functional theory methods for characterization of porous materials. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 437, 3-32.

Lautenschlaeger, S., Hofmann, M., Eisermann, S., Haas, G., Pinnisch, M., Laufer, A., & Meyer, B. K. (2011). A model for acceptor doping in ZnO based on nitrogen pair formation. *Physica Status Solidi (b)*, 248, 1217-1221.

Lauterborn, W., & Mettin, R. (2015). Acoustic cavitation: Bubble dynamics in high-power ultrasonic fields. In *Power Ultrasonics*, 3, 37-78. Woodhead Publishing.

Lavand, A. B., & Malghe, Y. S. (2015). Synthesis, characterization and visible light photocatalytic activity of nitrogen-doped zinc oxide nanospheres. *Journal of Asian Ceramic Societies*, 3, 305-310.

Lavand, A. B., & Malghe, Y. S. (2015). Synthesis, characterization and visible light photocatalytic activity of nitrogen-doped zinc oxide nanospheres. *Journal of Asian Ceramic Societies*, 3, 305-310.

Lee, H., Paeng, K., & Kim, I. S. (2018). A review of doping modulation in graphene. *Synthetic Metals*, 244, 36-47.

Lee, K. M., Lai, C. W., Ngai, K. S., & Juan, J. C. (2016). Recent developments of zinc oxide based photocatalyst in water treatment technology: a review. *Water Research*, 88, 428-448.

Li, B., Gu, Y., & Chen, M. (2019). Cavitation inception of water with solid nanoparticles: A molecular dynamics study. *Ultrasonics Sonochemistry*, 51, 120-128.

Li, S., Wang, W., Zeng, X., & Ma, X. (2015). Electro-catalytic degradation mechanism of nitenpyram in synthetic wastewater using Ti-based SnO₂-Sb with rare earth-doped anode. *Desalination and Water Treatment*, 54, 1925-1938.

Li, X., Xing, P., Du, X., Gao, S., & Chen, C. (2017). Influencing factors and kinetics analysis on the leaching of iron from boron carbide waste-scrap with ultrasound-assisted method. *Ultrasonics Sonochemistry*, 38, 84-91.

Li, Y., Wang, L., Ran, G., Yuan, Y., Wu, L., Liu, X., ... & Huang, X. (2021). In-situ TEM investigation of 30 keV he⁺ irradiated tungsten: Effects of temperature, fluence, and sample thickness on dislocation loop evolution. *Acta Materialia*, 206, 116618.

Lin, X., Qiu, Y., Song, L., Chen, S., Chen, X., Huang, G., ... & Yang, H. (2019). Ultrasound activation of liposomes for enhanced ultrasound imaging and synergistic gas and sonodynamic cancer therapy. *Nanoscale horizons*, 4, 747-756.

Liqiang, J., Xiaojun, S., Jing, S., Weimin, C., Zili, X., Yaoguo, D., & Honggang, F. (2003). Review of surface photovoltage spectra of nano-sized semiconductor and its applications in heterogeneous photocatalysis. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 79, 133-151.

Liu, F., Yi, P., Wang, X., Gao, H., & Zhang, H. (2018). Degradation of Acid Orange 7 by an ultrasound/ZnO-GAC/persulfate process. *Separation and Purification Technology*, 194, 181-187.

Liu, J., Li, Y., Ke, J., Wang, S., Wang, L., & Xiao, H. (2018). Black NiO-TiO₂ nanorods for solar photocatalysis: recognition of electronic structure and reaction mechanism. *Applied Catalysis B: Environmental*, 224, 705-714.

Liu, X., Jiang, P., Chen, Y., Wang, Y., Ding, Q., Sui, Z., ... & Wu, X. (2021). A basic comprehensive study on synergetic effects among the metal oxides in CeO₂-WO₃/TiO₂ NH₃-SCR catalyst. *Chemical Engineering Journal*, 421, 127833.

Liu, X., Pan, L., Lv, T., Lu, T., Zhu, G., Sun, Z., & Sun, C. (2011). Microwave-assisted synthesis of ZnO-graphene composite for photocatalytic reduction of Cr (VI). *Catalysis Science & Technology*, 1, 1189-1193.

Liu, Y., Hu, Y., Zhou, M., Qian, H., & Hu, X. (2012). Microwave-assisted non-aqueous route to deposit well-dispersed ZnO nanocrystals on reduced graphene oxide sheets with improved photoactivity for the decolorization of dyes under visible light. *Applied Catalysis B: Environmental*, 125, 425-431.

Ma, H., Yue, L., Yu, C., Dong, X., Zhang, X., Xue, M., Zhang, X., Fu, Y. (2012) Synthesis, characterization and photocatalytic activity of Cu-doped Zn/ZnO photocatalyst with carbon modification, *Journal of Materials Chemistry*, 22, 23780–23788.

Machulek Jr, A., Oliveira, S. C., Osugi, M. E., Ferreira, V. S., Quina, F. H., Dantas, R. F., & Cavalcante, R. P. (2013). Application of different advanced oxidation processes for the degradation of organic pollutants. In *Organic Monitoring, risk and treatment*. IntechOpen.

Main, A. R., Headley, J. V., Peru, K. M., Michel, N. L., Cessna, A. J., & Morrissey, C. A. (2014). Widespread use and frequent detection of neonicotinoid insecticides in wetlands of Canada's Prairie Pothole Region. *PloS one*, 9, 92821.

Malato, S., Fernández-Ibáñez, P., Maldonado, M. I., Blanco, J & Gernjak, W (2009). Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: recent overview and trends. *Catalysis today*, 147, 1-59.

Mardani, H. R., Forouzani, M., Ziari, M., & Biparva, P. (2015). Visible light photo-degradation of methylene blue over Fe or Cu promoted ZnO nanoparticles. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 141, 27-33.

Marfo, J. T., Fujioka, K., Ikenaka, Y., Nakayama, S. M., Mizukawa, H., Aoyama, Y., & Taira, K. (2015). Relationship between urinary N-desmethyl-acétamipride and typical symptoms including neurological findings: a prevalence case-control study. *PloS one*, 10, 0142172.

Marszewski, M., Cao, S., Yu, J., & Jaroniec, M. (2015). Semiconductor-based photocatalytic CO₂ conversion. *Materials Horizons*, 2, 261-278.

Mason, T. J., & Lorimer, J. P. (2002). *Applied sonochemistry: the uses of power ultrasound in chemistry and processing*, 10. Weinheim: Wiley-Vch.

Mattox, D. M. (2002). Physical vapor deposition (PVD) processes. *Metal Finishing*, 100, 394-408.

Meijide, J., Rodríguez, S., Sanromán, M. A., & Pazos, M. (2018). Comprehensive solution for acétamipride degradation: combined electro-Fenton and adsorption process. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 808, 446-454.

Meng, L. J., de Sá, C. P. M., & Dos Santos, M. P. (1994). Study of the structural properties of ZnO thin films by x-ray photoelectron spectroscopy. *Applied surface science*, 78, 57-61.

Min, Y., Zhang, K., Zhao, W., Zheng, F., Chen, Y., & Zhang, Y. (2012). Enhanced chemical interaction between TiO₂ and graphene oxide for photocatalytic decolorization of methylene blue. *Chemical Engineering Journal*, 193, 203-210.

Minero, C., & Vione, D. (2006). A quantitative evaluation of the photocatalytic performance of TiO₂ slurries. *Applied Catalysis B: Environmental*, 67, 257-269.

Mishra, V. S., Mahajani, V. V., & Joshi, J. B. (1995). Wet air oxidation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 34, 2-48.

Miyashiro S. C & Hamoudi, S. (2021). Visible light driven photocatalytic degradation of aqueous acetamiprid over nitrogen and graphene oxide doped ZnO composites. *Royal Society Chemistry*. 11. 22508–22516.

Mizrahi, A., & Meyerstein, D. (2019). Plausible roles of carbonate in catalytic water oxidation. *Water Oxidation Catalysts*, 74, 343.

Mohan, R., Krishnamoorthy, K., & Kim, S. J. (2012). Enhanced photocatalytic activity of Cu-doped ZnO nanorods. *Solid State Communications*, 152, 375-380.

Montiel-León, J. M., Duy, S. V., Munoz, G., Amyot, M., & Sauvé, S. (2018). Evaluation of on-line concentration coupled to liquid chromatography tandem mass spectrometry for the quantification of neonicotinoids and fipronil in surface water and tap water. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 410, 2765-2779.

Morrissey, C. A.; Mineau, P.; Devries, J. H.; Sanchez-Bayo, F.; Liess, M.; Cavallaro, M. C.; Liber, K. Neonicotinoid Contamination of Global Surface Waters and Associated Risk to Aquatic Invertebrates: A Review. *Environ. Int.* 2015, 74, 291–303.

Muruganandham, M., & Swaminathan, M. (2006). Photocatalytic decolourisation and degradation of Reactive Orange 4 by TiO₂-UV process. *Dyes and pigments*, 68, 133-142.

Mzoughi M, Anku WW, Oppong S., O-B, Shukla S., K, Agorku ES, Govender PP (2016) Neodymium doped ZrO₂-graphene oxide nanocomposites: a promising photocatalyst for photodegradation of eosin Y dye. *Advanced Materials Letters*, 7,100–150.

Nakata, K., & Fujishima, A. (2012). TiO₂ photocatalysis: Design and applications. *Journal of photochemistry and photobiology C: Photochemistry Reviews*, 13, 169-189.

Neena, D., Humayun, M., Bhattacharyya, D., & Fu, D. (2020). Hierarchical Sr-ZnO/g-C₃N₄ heterojunction with enhanced photocatalytic activities. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 396, 112515.

Nunez-Salas, R. E., Hernández-Ramírez, A., Hinojosa-Reyes, L., Guzmán-Mar, J. L., Villanueva-Rodríguez, M., & de Lourdes Maya-Treviño, M. (2019). Cyanide degradation in aqueous solution by heterogeneous photocatalysis using boron-doped zinc oxide. *Catalysis Today*, 328, 202-209.

Ohtani, B. (2010). Photocatalysis A to Z—What we know and what we do not know in a scientific sense. *Journal of photochemistry and photobiology C: photochemistry reviews*. v. 11, 157-178.

Ohtani, B. (2013). Titania photocatalysis beyond recombination: a critical review. *Catalysts*, 3, 942-953.

Oliveira, J. A., Nogueira, A. E., Gonçalves, M. C., Paris, E. C., Ribeiro, C., Poirier, G. Y., & Giraldo, T. R. (2018). Photoactivity of N-doped ZnO nanoparticles in oxidative and reductive reactions. *Applied Surface Science*, 433, 879-886.

Oller, I., Malato, S., & Sánchez-Pérez, J. (2011). Combination of advanced oxidation processes and biological treatments for wastewater decontamination—a review. *Science of the total environment*, 409, 4141-4166.

Ong, C. B., Ng, L. Y., & Mohammad, A. W. (2018). A review of ZnO nanoparticles as solar photocatalysts: synthesis, mechanisms and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 81, 536-551.

Paganini, M. C., Dalmaso, D., Gionco, C., Polliotto, V., Mantilleri, L., & Calza, P. (2016). Beyond TiO₂: Cerium-Doped Zinc Oxide as a New Photocatalyst for the Photodegradation of Persistent Pollutants. *Chemistry Select*, 1, 3377-3383.

- Palumbo, J. C., Horowitz, A. R., & Prabhaker, N. (2001). Insecticidal control and resistance management for *Bemisia tabaci*. *Crop protection*, 20, 739-765.
- Park J.Y, Choi J.H, Kim BM, Park J.H, Cho SK, Ghafar M.W, Abd El-Aty AM, Shim J.H (2010) Determinação de resíduos de acetamipride em abobrinha cultivada em casa de vegetação: aplicação à dinâmica comportamental. *Biomed Chromatogr* 25: 136–313.
- Park S, Lee K-S, Bozoklu G, Cai W, Nguyen ST, Ruoff RS (2008) Graphene oxide papers modified by divalent ions—enhancing mechanical properties via chemical cross-linking. *American Chemical Society*, 2, 572–578
- Pathak, T. K., Kroon, R. E., Craciun, V., Popa, M., Chifiriuc, M. C., & Swart, H. C. (2019). Influence of Ag, Au and Pd noble metals doping on structural, optical and antimicrobial properties of zinc oxide and titanium dioxide nanomaterials. *Heliyon*, 5, 01333.
- Patil, A. B., Patil, K. R., & Pardeshi, S. K. (2010). Ecofriendly synthesis and solar photocatalytic activity of S-doped ZnO. *Journal of Hazardous Materials*, 183, 315-323.
- Patil, P. B., Raut-Jadhav, S., & Pandit, A. B. (2021). Effect of intensifying additives on the degradation of thiamethoxam using ultrasound cavitation. *Ultrasonics Sonochemistry*, 70, 105310.
- Patil, P. N., Bote, S. D., & Gogate, P. R. (2014). Degradation of imidacloprid using combined advanced oxidation processes based on hydrodynamic cavitation. *Ultrasonics Sonochemistry*, 21, 1770-1777.
- Pelaez, M., Nolan, N. T., Pillai, S. C., Seery, M. K., Falaras, P., Kontos, A. G., ... & Dionysiou, D. D. (2012). A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications. *Applied Catalysis B: Environmental*, 125, 331-349.
- Pérez, M. H., Vega, L. P., Zúñiga-Benítez, H., & Peñuela, G. A. (2018). Comparative degradation of alachlor using photocatalysis and photo-Fenton. *Water, Air, & Soil Pollution*, 229, 1-12.
- Perillo, P. M., Atia, M. N., & Rodríguez, D. F. (2017). Effect of the reaction conditions on the formation of the ZnO nanostructures. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 85, 185-192.
- Pestana, J. L. T., Alexander, A. C., Culp, J. M., Baird, D. J., Cessna, A. J., & Soares, A. M. V. M. (2009). Structural and functional responses of benthic invertebrates to imidacloprid in outdoor stream mesocosms. *Environmental Pollution*, 157, 2328-2334.
- Peter, C. N., Anku, W. W., Sharma, R., Joshi, G. M., Shukla, S. K., & Govender, P. P. (2019). N-doped ZnO/graphene oxide: a photostable photocatalyst for improved mineralization and photodegradation of organic dye under visible light. *Ionics*, 25, 327-339.
- Pirhashemi, M., & Habibi-Yangjeh, A. (2018). ZnO/NiWO₄/Ag₂CrO₄ nanocomposites with pnn heterojunctions: highly improved activity for degradations of water contaminants under visible light. *Separation and Purification Technology*, 193, 69-80.
- Piscopo, A., Robert, D., & Weber, J. V. (2001). Influence of pH and chloride anion on the photocatalytic degradation of organic compounds: Part I. Effect on the benzamide and para-hydroxybenzoic acid in TiO₂ aqueous solution. *Applied Catalysis B: Environmental*, 35, 117-124.
- Plantard, G., Janin, T., Goetz, V., & Brosillon, S. (2012). Solar photocatalysis treatment of phytosanitary refuses: Efficiency of industrial photocatalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 115, 38-44.
- Plattes, M., Köhler, C., & Gallé, T. (2017). Disequilibrium calorimetry for determination of ultrasonic power in sonochemistry. *Methodsx*, 4, 274-278.

Poyatos, J. M., Muño, M. M., Almecija, M. C., Torres, J. C., Hontoria, E., & Osorio, F. (2010). Advanced oxidation processes for wastewater treatment: state of the art. *Water, Air, and Soil Pollution*, 205, 187-204.

Prakash, L. V., Gopinath, A., Gandhimathi, R., Velmathi, S., Ramesh, S. T., & Nidheesh, P. V. (2021). Ultrasound aided heterogeneous Fenton degradation of Acid Blue 15 over green synthesized magnetite nanoparticles. *Separation and Purification Technology*, 266, 118230.

Pudukudy, M., & Yaakob, Z. (2015). Facile synthesis of quasi spherical ZnO nanoparticles with excellent photocatalytic activity. *Journal of Cluster Science*, 26, 1187-1201.

Putri, L. K., Ong, W. J., Chang, W. S., & Chai, S. P. (2015). Heteroatom doped graphene in photocatalysis: a review. *Applied Surface Science*, 358, 2-14.

Qiu, Y., Yang, M., Fan, H., Xu, Y., Shao, Y., Yang, X., & Yang, S. (2013). Synthesis and characterization of nitrogen doped ZnO tetrapods and application in photocatalytic degradation of organic pollutants under visible light. *Materials Letters*, 99, 105-107.

Raizada, P., Kumari, J., Shandilya, P., & Singh, P. (2017). Kinetics of photocatalytic mineralization of oxytetracycline and ampicillin using activated carbon supported ZnO/ZnWO₄. *Desalination*, 79, 204-213.

Rajbongshi, B. M., Ramchiary, A., & Samdarshi, S. K. (2014). Influence of N-doping on photocatalytic activity of ZnO nanoparticles under visible light irradiation. *Materials Letters*, 134, 111-114.

Rajeswari, R., & Prabu, H. G. (2020). Palladium-Decorated reduced graphene oxide/zinc oxide nanocomposite for enhanced antimicrobial, antioxidant and cytotoxicity activities. *Process Biochemistry*, 93, 36-47.

Ran, J., Zhu, B., & Qiao, S. Z. (2017). Phosphorene Co-catalyst Advancing Highly Efficient Visible-Light Photocatalytic Hydrogen Production. *Angewandte Chemie International Edition*, 56(35), 10373-10377.

Raut-Jadhav, S., Saharan, V. K., Pinjari, D., Sonawane, S., Saini, D., & Pandit, A. (2013). Synergetic effect of combination of AOP's (hydrodynamic cavitation and H₂O₂) on the degradation of neonicotinoid class of insecticide. *Journal of Hazardous Materials*, 261, 139-147.

Reza, K. M., Kurny, A. S. W., & Gulshan, F. (2017). Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂: a review. *Applied Water Science*, 7, 1569-1578.

Rezaei, M., & Habibi-Yangjeh, A. (2013). Simple and large-scale refluxing method for preparation of Ce-doped ZnO nanostructures as highly efficient photocatalyst. *Applied Surface Science*, 265, 591-596.

Robert, D., & Malato, S. (2002). Solar photocatalysis: a clean process for water detoxification. *Science of the Total Environment*, 291, 85-97.

Roessink, I., Merga, L. B., Zweers, H. J., & Van den Brink, P. J. (2013). The neonicotinoid imidacloprid shows high chronic toxicity to mayfly nymphs. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 32, 1096-1100.

Romeiro, F. C., Rodrigues, M. A., Silva, L. A., Catto, A. C., da Silva, L. F., Longo, E., & Lima, R. C. (2017). rGO-ZnO nanocomposites for high electrocatalytic effect on water oxidation obtained by microwave-hydrothermal method. *Applied Surface Science*, 423, 743-751.

Rozsa, G., Náfrádi, M., Alapi, T., Schrantz, K., Szabó, L., Wojnárovits, L., & Tungler, A. (2019). Photocatalytic, photolytic and radiolytic elimination of imidacloprid from aqueous solution: Reaction mechanism, efficiency and economic considerations. *Applied Catalysis B: Environmental*, 45.250, 429-439.

Sabri, N. S., Yahya, A. K., & Talari, M. K. (2012). Emission properties of Mn doped ZnO nanoparticles prepared by mechanochemical processing. *Journal of luminescence*, 132, 1735-1739.

Sahai, A., & Goswami, N. (2014). Probing the dominance of interstitial oxygen defects in ZnO nanoparticles through structural and optical characterizations. *Ceramics International*, 40, 14569-14578.

Sakar, M., Mithun Prakash, R., & Do, T. O. (2019). Insights into the TiO₂-Based Photocatalytic Systems and Their Mechanisms. *Catalysts*, 9, 680.

Salem, M., Akir, S., Massoudi, I., Litaïem, Y., Gaidi, M., & Khirouni, K. (2018). Photoelectrochemical and optical properties tuning of graphene-ZnO nanocomposites. *Journal of Alloys and Compounds*, 767, 982-987.

Samadi, M., Zirak, M., Naseri, A., Khorashadizade, E., & Moshfegh, A. Z. (2016). Recent progress on doped ZnO nanostructures for visible-light photocatalysis. *Thin Solid Films*, 605, 2-19.

Sánchez-Bayo, F., & Hyne, R. V. (2014). Detection and analysis of neonicotinoids in river waters—development of a passive sampler for three commonly used insecticides. *Chemosphere*, 99, 143-151.

Sánchez-Bayo, F., & Tennekes, H. A. (2020). Time-cumulative toxicity of neonicotinoids: experimental evidence and implications for environmental risk assessments. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 17, 1629.

Sangpour, P., Hashemi, F., & Moshfegh, A. Z. (2010). Photoenhanced degradation of methylene blue on cosputtered M: TiO₂ (M= Au, Ag, Cu) nanocomposite systems: a comparative study. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(33), 13955-13961.

Sarkar, S.; Das, R.; Choi, H.; Bhattacharjee, C. (2014). Involvement of process parameters and various modes of application of TiO₂ nanoparticles in 167 heterogeneous photocatalysis of pharmaceutical wastes – a short review. *Royal Society of Chemistry*.

Schneider, S. L., & Lim, H. W. (2019). A review of inorganic UV filters zinc oxide and titanium dioxide. *Photodermatology, Photoimmunology & Photomedicine*, 35, 442-446.

Seccia, S., Fidente, P., Barbini, D. A., & Morrica, P. (2005). Multiresidue determination of nicotinoid insecticide residues in drinking water by liquid chromatography with electrospray ionization mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 553, 21-26.

Sharma, D., Sharma, S., Kaith, B. S., Rajput, J., & Kaur, M. (2011). Synthesis of ZnO nanoparticles using surfactant free in-air and microwave method. *Applied Surface Science*, 257, 9661-9672.

Sharma, P., Kumar, N., Chauhan, R., Singh, V., Srivastava, V. C., & Bhatnagar, R. (2020). Growth of hierarchical ZnO nano flower on large functionalized rGO sheet for superior photocatalytic mineralization of antibiotic. *Chemical Engineering Journal*, 392, 123746.

Sharma, R. K., Dutta, S., Sharma, S., Zboril, R., Varma, R. S., & Gawande, M. B. (2016). Fe₃O₄ (iron oxide)-supported nanocatalysts: synthesis, characterization and applications in coupling reactions. *Green Chemistry*, 18, 3184-3209.

- Shi, L. E., Li, Z. H., Zheng, W., Zhao, Y. F., Jin, Y. F., & Tang, Z. X. (2014). Synthesis, antibacterial activity, antibacterial mechanism and food applications of ZnO nanoparticles: a review. *Food Additives & Contaminants: Part A*, 31, 173-186.
- Singh, P., Gautam, S., Shandilya, P., Priya, B., Singh, V. P., & Raizada, P. (2017). Graphene bentonite supported ZnFe₂O₄ as superparamagnetic photocatalyst for antibiotic degradation. *Advanced Materials Letters*, 8(3), 229-238.
- Singh, P., Singh, V. N., Jain, K., & Senguttuvan, T. D. (2012). Pulse-like highly selective gas sensors based on ZnO nanostructures synthesized by a chemical route: effect of in doping and Pd loading. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 166, 678-684.
- Sobczyński, A., & Dobosz, A. (2001). Water purification by photocatalysis on semiconductors. *Polish Journal of Environmental Studies*, 10, 195-205.
- Song, C., Wang, X., Zhang, J., Chen, X., & Li, C. (2017). Enhanced performance of direct Z-scheme CuS-WO₃ system towards photocatalytic decomposition of organic pollutants under visible light. *Applied Surface Science*, 425, 788-795.
- Sood, S., Umar, A., Mehta, S. K., & Kansal, S. K. (2015). Highly effective Fe-doped TiO₂ nanoparticles photocatalysts for visible-light driven photocatalytic degradation of toxic organic compounds. *Journal of Colloid and Interface Science*, 450, 213-223.
- Sridharan, K., Jang, E., Park, Y. M., & Park, T. J. (2015). Superior photostability and photocatalytic activity of ZnO nanoparticles coated with ultrathin TiO₂ layers through atomic-layer deposition. *Chemistry—A European Journal*, 21, 19136-19141.
- Stasinakis, A. S. (2008). Use of selected advanced oxidation processes (AOPs) for wastewater treatment—a mini review. *Global NEST Journal*, 10, 376-385.
- Stehle, S., & Schulz, R. (2015). Agricultural insecticides threaten surface waters at the global scale. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 112, 5750-5755.
- Struger, J. J., Grabuski, S., Cagampan, E., Sverko, D., McGoldrick, C.H. (2017). Marvin. Factors influencing the occurrence and distribution of neonicotinoid insecticides in surface waters of southern Ontario, Canada. *Chemosphere*, 169, 516-523.
- Suganthi, A., Bhuvanewari, K., & Ramya, M. (2018). Determination of neonicotinoid insecticide residues in sugarcane juice using LCMSMS. *Food Chemistry*, 241, 275-280.
- Sultana, T., Murray, C., Kleywegt, S., & Metcalfe, C. D. (2018). Neonicotinoid pesticides in drinking water in agricultural regions of southern Ontario, Canada. *Chemosphere*, 202, 506-513.
- Sun, L., Shao, Q., Zhang, Y., Jiang, H., Ge, S., Lou, S., ... & Guo, Z. (2020). N self-doped ZnO derived from microwave hydrothermal synthesized zeolitic imidazolate framework-8 toward enhanced photocatalytic degradation of methylene blue. *Journal of Colloid and Interface Science*, 565, 142-155.
- Sun, S., Chang, X., Li, X., & Li, Z. (2013). Synthesis of N-doped ZnO nanoparticles with improved photocatalytic activity. *Ceramics International*, 39, 5197-5203.
- Suresh, M., & Sivasamy, A. (2020). Fabrication of graphene nanosheets decorated by nitrogen-doped ZnO nanoparticles with enhanced visible photocatalytic activity for the degradation of Methylene Blue dye. *Journal of Molecular Liquids*, 317, 114112.
- Szkody, P., Howell, S. B., & Kennicutt, R. (1986). X-ray, UV, and optical observations of the dwarf nova BV Puppis. *Publications of the Astronomical Society of the Pacific*, 98, 1151.

Tabasum, A., Zahid, M., Bhatti, H. N., & Asghar, M. (2018). Fe₃O₄-GO composite as efficient heterogeneous photo-Fenton's catalyst to degrade pesticides. *Materials Research Express*, 6, 015608.

Tang, T., Strokal, M., van Vliet, M. T., Seuntjens, P., Burek, P., Kroeze, C., ... & Wada, Y. (2019). Bridging global, basin and local-scale water quality modeling towards enhancing water quality management worldwide. *Current Opinion in Environmental Sustainability*, 36, 39-48.

Tasso Guaraldo, T., Wenk, J., & Mattia, D. (2021). Photocatalytic ZnO Foams for Micropollutant Degradation. *Advanced Sustainable Systems*, 5, 2000208.

Thanekar, P., Gogate, P. R., Znak, Z., Sukhatskiy, Y., & Mnykh, R. (2021). Degradation of benzene present in wastewater using hydrodynamic cavitation in combination with air. *Ultrasonics Sonochemistry*, 70, 105296.

Topal, A., Alak, G., Ozkaraca, M., Yeltekin, A. C., Comaklı, S., Acıl, G., ... & Atamanalp, M. (2017). Neurotoxic responses in brain tissues of rainbow trout exposed to imidacloprid pesticide: assessment of 8-hydroxy-2-deoxyguanosine activity, oxidative stress and acetylcholinesterase activity. *Chemosphere*, 175, 186-191.

Umukoro, E. H., Kumar, N., Ngila, J. C., & Arotiba, O. A. (2018). Expanded graphite supported pn MoS₂-SnO₂ heterojunction nanocomposite electrode for enhanced photo-electrocatalytic degradation of a pharmaceutical pollutant. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 827, 193-203.

Upstone, S. L. (2006). Ultraviolet/visible light absorption spectrophotometry in clinical chemistry. *Encyclopedia of Analytical Chemistry: Applications, Theory and Instrumentation*, 2, 1699-1714

Vagi, M., & Petsas, A. (2017). Advanced oxidation processes for the removal of pesticides from wastewater: recent review and trends. In 15th international conference on environmental science and technology. CEST 2017, Rhodes, Greece 31.

Valour, A., Cheviré, F., Tessier, F., Grasset, F., Dierre, B., Jiang, T., ... & Jobic, S. (2016). Preparation of nitrogen doped zinc oxide nanoparticles and thin films by colloidal route and low temperature nitridation process. *Solid State Sciences*, 54, 30-36.

Van Dijk, T. C., Van Staalduinen, M. A., & Van der Sluijs, J. P. (2013). Macro-invertebrate decline in surface water polluted with imidacloprid. *PloS one*, 8, e62374.

Veerakumar, P., Sangili, A., Saranya, K., Pandikumar, A., & Lin, K. C. (2021). Palladium and silver nanoparticles embedded on zinc oxide nanostars for photocatalytic degradation of pesticides and herbicides. *Chemical Engineering Journal*, 410, 128434.

Vega, L. P., & Peñuela, G. A. (2018). High frequency sonochemical degradation of benzophenone-3 in water. *Journal of Environmental Engineering*, 144, 04018058.

Vela, N., Calín, M., Yáñez-Gascón, M. J., el Aatik, A., Garrido, I., Pérez-Lucas, G., & Navarro, S. (2019). Removal of Pesticides with Endocrine Disruptor Activity in Wastewater Effluent by Solar Heterogeneous Photocatalysis Using ZnO/Na₂S₂O₈. *Water, Air, & Soil Pollution*, 230-134.

Wang, J., Chen, R., Xiang, L., & Komarneni, S. (2018). Synthesis, properties and applications of ZnO nanomaterials with oxygen vacancies: A review. *Ceramics International*, 44, 7357-7377.

Wang, S., & Zhou, N. (2016). Removal of carbamazepine from aqueous solution using sono-activated persulfate process. *Ultrasonics Sonochemistry*, 29, 156-162.

Wang, X., Yang, S., Wang, J., Li, M., Jiang, X., Du, G., ... & Chang, R. P. (2001). Nitrogen doped ZnO film grown by the plasma-assisted metal-organic chemical vapor deposition. *Journal of Crystal Growth*, 226, 123-129.

Wang, Y. N., Li, J., & Wang, Q. (2020). The performance of daylight photocatalytic activity towards degradation of MB by the flower-like and approximate flower-like complexes of graphene with ZnO and Cerium doped ZnO. *Optik*, 204, 164131.

Watanabe, E., Yamasaki, T., Hirakawa, Y., Harada, A., Iwasa, S., & Miyake, S. (2018). Organic solvent-free immunoassay for quantitative detection of neonicotinoid acetamiprid residues in agricultural products. *Analytical Methods*, 10, 3162-3169.

Wei, L., Wang, P., Yang, Y., Luo, R., Li, J., Gu, X., ... & Fan, R. (2018). Facile synthesis of nitrogen-doped reduced graphene oxide as an efficient counter electrode for dye-sensitized solar cells. *Journal of Nanoparticle Research*, 20, 110.

Weng, Y.C., Hsiao, K.T., Chiu, K.C. & Su, Y.F. (2016) The identification and characterization of Ptx-Zn1-xO photocatalysts for photoelectrochemical water splitting applications. *Int. J. Hydrogen Energy* 41, 22997–23006.

Wetchakun, K., Wetchakun, N., & Sakulsermsuk, S. (2019). An overview of solar/visible light-driven heterogeneous photocatalysis for water purification: TiO₂-and ZnO-based photocatalysts used in suspension photoreactors. *Journal of industrial and engineering chemistry*, 71, 19-49.

Wood, T. J., & Goulson, D. (2017). The environmental risks of neonicotinoid pesticides: a review of the evidence post 2013. *Environmental Science and Pollution Research*, 24, 17285-17325.

Wu, W. Q., Wang, Q., Fang, Y., Shao, Y., Tang, S., Deng, Y., ... & Huang, J. (2018). Molecular doping enabled scalable blading of efficient hole-transport-layer-free perovskite solar cells. *Nature communications*, 9, 1-8.

Xie, M. H., Shao, R., Xi, X. G., Hou, G. H., Guan, R. F., Dong, P. Y., ... & Yang, X. L. (2017). Metal–Organic Framework Photosensitized TiO₂ Co-catalyst: A Facile Strategy to Achieve a High Efficiency Photocatalytic System. *Chemistry–A European Journal*, 23(16), 3931-3937.

Xu, T., Zhang, L., Cheng, H., & Zhu, Y. (2011). Significantly enhanced photocatalytic performance of ZnO via graphene hybridization and the mechanism study. *Applied Catalysis B: Environmental*, 101, 382-387.

Yari, K., Seidmohammadi, A., Khazaei, M., Bhatnagar, A., & Leili, M. (2019). A comparative study for the removal of imidacloprid insecticide from water by chemical-less UVC, UVC/TiO₂ and UVC/ZnO processes. *Journal of Environmental Health Science and Engineering*, 17, 1-15.

Yasui, K., Tuziuti, T., & Kanematsu, W. (2019). Mechanism of OH radical production from ozone bubbles in water after stopping cavitation. *Ultrasonics sonochemistry*, 58, 104707.

Yi, S., Cui, J., Li, S., Zhang, L., Wang, D., & Lin, Y. (2014). Enhanced visible-light photocatalytic activity of Fe/ZnO for rhodamine B degradation and its photogenerated charge transfer properties. *Applied surface science*, 319, 230-236.

Yogendra, K., Mahadevan, K. M., Naik, S., & Madhusudhana, N. (2011). Photocatalytic activity of synthetic ZNO composite against Coralene red F₃BS dye in presence of solar light. *International Journal of Environmental Sciences*, 1, 839.

Yousaf, S., Kousar, T., Taj, M. B., Agboola, P. O., Shakir, I., & Warsi, M. F. (2019). Synthesis and characterization of double heterojunction-graphene nano-hybrids for photocatalytic applications. *Ceramics International*, 45, 17806-17817.

Yu, J., & Yu, X. (2008). Hydrothermal synthesis and photocatalytic activity of zinc oxide hollow spheres. *Environmental science & technology*, 42, 4902-4907.

Yu, W., Zhang, J., & Peng, T. (2016). New insight into the enhanced photocatalytic activity of N-, C- and S-doped ZnO photocatalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 181, 220-227.

Zabar, R., Komel, T., Fabjan, J., Kralj, M. B., & Trebše, P. (2012). Photocatalytic degradation with immobilised TiO₂ of three selected neonicotinoid insecticides: imidacloprid, thiamethoxam and clothianidin. *Chemosphere*, 89, 293-301.

Zaviska, F., Drogui, P., Mercier, G., Blais, J-F. (2009). Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels: application à la dégradation des polluants réfractaires, *Revue des sciences de l'eau*, 22, 535-564.

Zhan, Z., Zheng, L., Pan, Y., Sun, G., & Li, L. (2012). Self-powered, visible-light photodetector based on thermally reduced graphene oxide-ZnO (rGO-ZnO) hybrid nanostructure. *Journal of Materials Chemistry*, 22, 2589-2595

Zhang, J., Suo, X., Liu, X., Liu, B., Xue, Y., Mu, L., & Shi, H. (2016). PdO loaded WO₃ composite with Na₂W₄O₁₃ flake: A 2-D heterostructure composite material. *Materials Letters*, 184, 25-28.

Zhang, P., Sun, H., Min, L., & Ren, C. (2018). Biochars change the sorption and degradation of thiacloprid in soil: insights into chemical and biological mechanisms. *Environmental Pollution*, 236, 158-167.

Zhang, W. L., & Choi, H. J. (2014). Graphene oxide based smart fluids. *Soft Matter*, 10(35), 6601-6608.

Zhao, C., Chen, Z., Xu, J., Liu, Q., Xu, H., Tang, H., ... & Yang, X. (2019). Probing supramolecular assembly and charge carrier dynamics toward enhanced photocatalytic hydrogen evolution in 2D graphitic carbon nitride nanosheets. *Applied Catalysis B: Environmental*, 256, 117867.

Zhao, Z., Tian, J., Sang, Y., Cabot, A., & Liu, H. (2015). Structure, synthesis, and applications of TiO₂ nanobelts. *Advanced Materials*, 27, 2557-2582.

Zou, X., Fan, H., Tian, Y., & Yan, S. (2014). Synthesis of Cu₂O/ZnO hetero-nanorod arrays with enhanced visible light-driven photocatalytic activity. *Cryst Eng Comm*, 16, 1149-1156.

Annexe 1

Études préliminaires

Les différents matériaux photocatalytiques utilisés pour réaliser les expériences dans ce travail sont à base de ZnO pur et de ZnO modifié par des éléments métalliques et non métalliques. Ces divers matériaux sont désignés comme suit : ZnO, Cu-ZnO, Ce-ZnO, Fe-ZnO, GO-ZnO, Pd-ZnO et N-ZnO.

Des tests préliminaires ont été effectués avec 0,5% de chaque dopant (Fe, Cu, Ce, N, Pd et GO) dans sur le ZnO. La masse du catalyseur utilisée était de 0.2 g/L et le volume réactionnel était 250 mL de solution d'acétamipride à 15 ppm. Les échantillons ont été prélevés 0, 20, 40, 60 et 80 min et analysés par GC. Les pourcentages de dégradation de l'acétamipride ont été calculés et les résultats obtenus d'analyses sont présentés à la Figure 1.

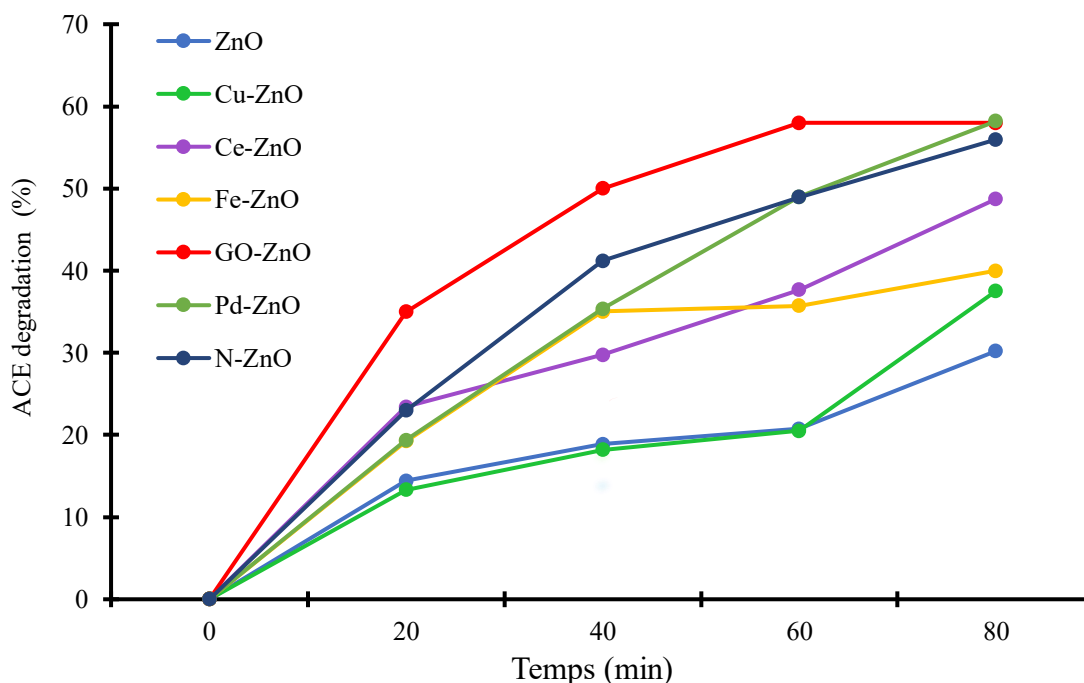


Figure 1. Résultats préliminaires avec l'utilisation de 50 mg de chaque catalyseur (ZnO, Cu-ZnO, Ce-ZnO, Fe-ZnO, GO-ZnO, Pd-ZnO et N-ZnO.).

Les résultats de la Figure 1 montrent clairement que les performances du ZnO ont été nettement améliorées à la suite du dopage. En effet, après 80 min de réaction le pourcentage d'abattement maximal obtenu a été de 30% en présence de ZnO pur alors qu'il a été de ~ 60

% en présence de Pd-ZnO, N-ZnO et GO-ZnO. Parmi les dopants métalliques, le cuivre est celui qui a montré la plus faible.

