

REPUBLIQUE DU CAMEROUN

Paix – Travail – Patrie

\*\*\*\*\*

UNIVERSITE DE YAOUNDE I

\*\*\*\*\*

FACULTE DES SCIENCES

\*\*\*\*\*

DEPARTEMENT DE CHIMIE  
INORGANIQUE

\*\*\*\*\*



REPUBLIC OF CAMEROON

Peace – Work – Fatherland

\*\*\*\*\*

UNIVERSITY OF YAOUNDE I

\*\*\*\*\*

FACULTY OF SCIENCE

\*\*\*\*\*

DEPARTMENT OF INORGANIC  
CHEMISTRY

\*\*\*\*\*

UNITE DE FORMATION ET DE RECHERCHE DOCTORALE EN CHIMIE ET APPLICATIONS

RESEARCH AND POSTGRADUATE TRAINING UNIT CHEMISTRY AND ITS APPLICATIONS

\*\*\*\*\*

LABORATOIRE DE CHIMIE PHYSIQUE ET ANALYTIQUE APPLIQUEE

APPLIED PHYSICAL AND ANALYTICAL CHEMISTRY LABORATORY

Synthèse et Caractérisation des Nanocomposites  $TiO_2/SiO_2$  et  $TiO_2/SiO_2/$   
(Ag ou Cu) : application à la Minéralisation Photocatalytique du  
Diclofénac de sodium en solution aqueuse

Thèse présentée et soutenue en vue de l'obtention du Doctorat/Ph. D en Chimie Inorganique

Par :

DANTIO NGUELA Christian Brice

Matricule 11T0058

Master en Chimie

Option : Chimie Physique et Théorique



Devant le jury composé de :

Président : KETCHA Joseph MBADCAM, Professeur, Université de Yaoundé I

Rapporteur : NGOMO Horace MANGA, Professeur, Université de Yaoundé I

Didier ROBERT Maître de Conférences (HDR) Université de Strasbourg

Membres : DJOUFAC WOUMFO Emmanuel, Professeur, Université de Yaoundé I

NDI Julius NSAMI, Maître de Conférences, Université de Yaoundé I

RAHMAN NTIECHE Abdoul, Maître de Conférences, Université de Bertoua

ANNEE 2024

RÉPUBLIQUE DU CAMEROUN  
*Paix – Travail – Patrie*  
UNIVERSITÉ DE YAOUNDÉ I  
FACULTÉ DES SCIENCES  
BP 812 Yaoundé



REPUBLIC OF CAMEROON  
*Peace – Work – Fatherland*  
THE UNIVERSITY OF YAOUNDÉ I  
FACULTY OF SCIENCE  
P.O. Box 812 Yaoundé

DÉPARTEMENT DE CHIMIE INORGANIQUE  
DEPARTMENT OF INORGANIC CHEMISTRY

## Attestation de correction du manuscrit de thèse de Doctorat/Ph.D

Nous soussignés, membres du jury de la soutenance de thèse de Doctorat/Ph.D de Monsieur **DANTIO NGUELA Christian Brice**, Matricule **11T0058**, soutenance autorisée par la correspondance N° **08774-2024/UYI/CRFD/STG/24** du 20 juin 2024 de Monsieur le Recteur de l'Université de Yaoundé I, attestons que les corrections exigées au candidat lors de cette évaluation faite le 26 septembre 2024 ont été réellement effectuée et que le présent document peut être déposé sous sa forme actuelle.

En foi de quoi la présente attestation est établie et lui délivrée pour servir et valoir ce que de droit.

**10 OCT 2024**  
Yaoundé.....

Président du Jury

Pr. KETCHA Joseph  
MBADCAM

Examineurs

Pr. DJOUFAC WOUMFO  
Emmanuel

Pr. NDI Juluis NSAMI

**LISTE DES ENSEIGNANTS**

**LISTE DES ENSEIGNANTS**

<b>UNIVERSITÉ DE YAOUNDÉ I</b> <b>Faculté des Sciences</b> Division de la Programmation et du Suivi des Activités Académiques		<b>THE UNIVERSITY OF YAOUNDE I</b> <b>Faculty of Science</b> Division of Programming and Follow-up of Academic Affairs
<b>LISTE DES ENSEIGNANTS PERMANENTS</b>	<b>LIST OF PERMANENT TEACHING STAFF</b>	

**ANNÉE ACADEMIQUE 2023/2024**

(Par Département et par Grade)

**DATE D'ACTUALISATION 04 Juin 2024**

**ADMINISTRATION**

**DOYEN** : OWONO OWONO Luc-Calvin, *Professeur*

**VICE-DOYEN / DPSAA**: ATCHADE Alex de Théodore, *Professeur*

**VICE-DOYEN / DSSE** : NYEGUE Maximilienne Ascension, *Professeur*

**VICE-DOYEN / DRC** : NOUNDJEU Pierre, *Maître de Conférences*

**Chef Division Administrative et Financière** : NDOYE FOE Florentine Marie Chantal,  
*Maître de Conférences*

**Chef Division des Affaires Académiques, de la Recherche et de la Scolarité DAARS** :  
 AJEAGAH Gideon AGHAINDUM, *Professeur*

**1- DÉPARTEMENT DE BIOCHIMIE (BC) (43)**

N°	NOMS ET PRÉNOMS	GRADE	OBSERVATIONS
1.	BIGOGA DAIGA Jude	Professeur	En poste
2.	FEKAM BOYOM Fabrice	Professeur	En poste
3.	KANSCI Germain	Professeur	En poste
4.	MBACHAM FON Wilfred	Professeur	En poste
5.	MOUNDIPA FEWOU Paul	Professeur	<i>Chef de Département</i>
6.	NGUEFACK Julienne	Professeur	En poste
7.	NJAYOU Frédéric Nico	Professeur	En poste
8.	OBEN Julius ENYONG	Professeur	En poste

9.	ACHU Merci BIH	Maître de Conférences	En poste
10	ATOGHO Barbara MMA	Maître de Conférences	En poste
11	AZANTSA KINGUE GABIN BORIS	Maître de Conférences	En poste
12	BELINGA née NDOYE FOE F. M. C.	Maître de Conférences	<i>Chef DAF / FS</i>
13	DAKOLE DABOY Charles	Maître de Conférences	En poste
14	DONGMO LEKAGNE Joseph Blaise	Maître de Conférences	En poste
15	DJUIDJE NGOUNOUE Marceline	Maître de Conférences	En poste
16	DJUIKWO NKONGA Ruth Viviane	Maître de Conférences	En poste

**LISTE DES ENSEIGNANTS**

17	EFFA ONOMO Pierre	Maître de Conférences	<i>VD/FS/Univ Ebwa</i>
18	EWANE Cécile Annie	Maître de Conférences	En poste
19	KOTUE TAPTUE Charles	Maître de Conférences	En poste
20	LUNGA Paul KEILAH	Maître de Conférences	En poste
21	MANANGA Marlyse Joséphine	Maître de Conférences	En poste
22	MBONG ANGIE M. Mary Anne	Maître de Conférences	En poste
23	MOFOR née TEUGWA Clotilde	Maître de Conférences	<i>Doyen FS / UDs</i>
24	NANA Louise épouse WAKAM	Maître de Conférences	En poste
25	NGONDI Judith Laure	Maître de Conférences	En poste
26	Palmer MASUMBE NETONGO	Maître de Conférences	En poste
27	PECHANGOU NSANGOU Sylvain	Maître de Conférences	En poste
28	TCHANA KOUATCHOUA Angèle	Maître de Conférences	En poste

29.	AKINDEH MBUH NJI	Chargé de Cours	En poste
30.	BEBEE Fadimatou	Chargée de Cours	En poste
31.	BEBOY EDJENGUELE Sara N.	Chargé de Cours	En poste
32.	FONKOUA Martin	Chargé de Cours	En poste
33.	FOUPOUAPOUOGNIGNI Yacouba	Chargé de Cours	En poste
34.	KOUOH ELOMBO Ferdinand	Chargé de Cours	En poste
35.	MBOUCHE FANMOE Marceline J.	Chargé de Cours	En poste
36.	OWONA AYISSI Vincent Brice	Chargé de Cours	En poste
37.	WILFRED ANGIE ABIA	Chargé de Cours	En poste

38.	BAKWO BASSOGOG Christian Bernard	Assistant	En Poste
39.	ELLA Fils Armand	Assistant	En Poste
40.	EYENGA Eliane Flore	Assistant	En Poste
41.	MADIESSE KEMGNE Eugenie Aimée	Assistant	En Poste
42.	MANJIA NJIKAM Jacqueline	Assistant	En Poste
43.	WOGUIA Alice Louise	Assistant	En Poste

**2- DÉPARTEMENT DE BIOLOGIE ET PHYSIOLOGIE ANIMALES (BPA) (49)**

1.	AJEAGAH Gideon AGHAINDUM	Professeur	<i>DAARS/FS</i>
2.	DIMO Théophile	Professeur	En Poste
3.	DJIETO LORDON Champlain	Professeur	En Poste
4.	DZEUFJET DJOMENI Paul Désiré	Professeur	En Poste
5.	ESSOMBA née NTSAMA MBALA	Professeur	<i>CD et Vice Doyen/FMSB/UYI</i>
6.	KEKEUNOU Sévilor	Professeur	<i>Chef de Département(a.i)</i>
7.	NJAMEN Dieudonné	Professeur	En poste
8.	NOLA Moïse	Professeur	En poste
9.	TAN Paul VERNYUY	Professeur	En poste

**LISTE DES ENSEIGNANTS**

10.	TCHUEM TCHUENTE Louis Albert	Professeur	<i>Inspecteur de service / Coord.Progr./MINSANTE</i>
11.	ZEBAZE TOGOUET Serge Hubert	Professeur	En poste

12.	ALENE Désirée Chantal	Maître de Conférences	<i>Vice Doyen/ Uté Ebwa</i>
13.	ATSAMO Albert Donatien	Maître de Conférences	En poste
14.	BILANDA Danielle Claude	Maître de Conférences	En poste
15.	DJIOGUE Séfirin	Maître de Conférences	En poste
16.	GOUNOUE KAMKUMO Raceline épse FOTSING	Maître de Conférences	En poste
17.	JATSA BOUKENG Hermine épse MEGAPTCHE	Maître de Conférences	En Poste
18.	KANDEDA KAVAYE Antoine	Maître de Conférences	En poste
19.	LEKEUFACK FOLEFACK Guy B.	Maître de Conférences	En poste
20.	MAHOB Raymond Joseph	Maître de Conférences	En poste
21.	MBENOUN MASSE Paul Serge	Maître de Conférences	En poste
22.	MEGNEKOU Rosette	Maître de Conférences	En poste
23.	MOUNGANG Luciane Marlyse	Maître de Conférences	En poste
24.	NOAH EWOTI Olive Vivien	Maître de Conférences	En poste
25.	MONY Ruth épse NTONE	Maître de Conférences	En Poste
26.	MVEYO NDANKEU Yves Patrick	Maître de Conférences	En poste
27.	NGUEGUIM TSOFAK Florence	Maître de Conférences	En poste
28.	NGUEMBOCK	Maître de Conférences	En poste
29.	TAMSA ARFAO Antoine	Maître de Conférences	En poste
30.	TOMBI Jeannette	Maître de Conférences	En poste

31.	AMBADA NDZENGUE GEORGIA ELNA	Chargé de Cours	En poste
32.	BASSOCK BAYIHA Etienne Didier	Chargé de Cours	En poste
33.	ETEME ENAMA Serge	Chargé de Cours	En poste
34.	FEUGANG YOUMSSI François	Chargé de Cours	En poste
35.	FOKAM Alvine Christelle Epse KENGNE	Chargé de Cours	En poste
36.	GONWOUE NONO Legrand	Chargé de Cours	En poste
37.	KOGA MANG DOBARA	Chargé de Cours	En poste
38.	LEME BANOCK Lucie	Chargé de Cours	En poste
39.	MAPON NSANGO Indou	Chargé de Cours	En poste
40.	METCHI DONFACK MIREILLE FLAURE EPSE GHOUMO	Chargé de Cours	En poste
41.	NGOUATEU KENFACK Omer Bébé	Chargé de Cours	En poste
42.	NJUA Clarisse YAFI	Chargée de Cours	<i>Chef Div. Uté Bamenda</i>
43.	NWANE Philippe Bienvenu	Chargé de Cours	En poste
44.	TADU Zephyrin	Chargé de Cours	En poste
45.	YEDE	Chargé de Cours	En poste
46.	YOUNOUSSA LAME	Chargé de Cours	En poste

47.	KODJOM WANCHE Jacguy Joyce	Assistante	En poste
-----	----------------------------	------------	----------

**LISTE DES ENSEIGNANTS**

48.	NDENGUE Jean De Matha	Assistant	En poste
49.	ZEMO GAMO Franklin	Assistant	En poste

**3- DÉPARTEMENT DE BIOLOGIE ET PHYSIOLOGIE VÉGÉTALES (BPV) (32)**

1.	AMBANG Zachée	Professeur	<i>Chef de Département</i>
2.	DJOCGOUE Pierre François	Professeur	En poste
3.	MBOLO Marie	Professeur	En poste
4.	MOSSEBO Dominique Claude	Professeur	En poste
5.	NDONGO BEKOLO	Professeur	En poste
6.	ZAPFACK Louis	Professeur	En poste

7.	ANGONI Hyacinthe	Maître de Conférences	En poste
8.	BIYE Elvire Hortense	Maître de Conférences	En poste
9.	MAHBOU SOMO TOUKAM. Gabriel	Maître de Conférences	En poste
10.	MALA Armand William	Maître de Conférences	En poste
11.	MBARGA BINDZI Marie Alain	Maître de Conférences	<i>DAAC /UDla</i>
12.	NGALLE Hermine BILLE	Maître de Conférences	En poste
13.	NGONKEU MAGAPTCHE Eddy L.	Maître de Conférences	<i>CT / MINRESI</i>
14.	TONFACK Libert Brice	Maître de Conférences	En poste
15.	TSOATA Esaïe	Maître de Conférences	En poste
16.	ONANA JEAN MICHEL	Maître de Conférences	En poste

17.	DJEUANI Astride Carole	Chargé de Cours	En poste
18.	GONMADGE CHRISTELLE	Chargé de Cours	En poste
19.	MAFFO MAFFO Nicole Liliane	Chargé de Cours	En poste
20.	MANGA NDJAGA JUDE	Chargé de Cours	En poste
21.	NNANGA MEBENGA Ruth Laure	Chargé de Cours	En poste
22.	NOUKEU KOUAKAM Armelle	Chargé de Cours	En poste
23.	NSOM ZAMBO EPSE PIAL ANNIE CLAUDE	Chargé de Cours	<i>En détachement/UNESCO MALI</i>
24.	GODSWILL NTSOMBOH NTSEFONG	Chargé de Cours	En poste
25.	KABELONG BANAHOU Louis-Paul-Roger	Chargé de Cours	En poste

**LISTE DES ENSEIGNANTS**

26.	KONO Léon Dieudonné	Chargé de Cours	En poste
27.	LIBALAH Moses BAKONCK	Chargé de Cours	En poste
28.	LIKENG-LI-NGUE Benoit C	Chargé de Cours	En poste
29.	TAEDOUNG Evariste Hermann	Chargé de Cours	En poste
30.	TEMEGNE NONO Carine	Chargé de Cours	En poste
31.	DIDA LONTSI Sylvere Landry	Assistant	En poste
32.	METSEBING Blondo-Pascal	Assistant	En poste

**4- DÉPARTEMENT DE CHIMIE INORGANIQUE (CI) (27)**

1.	GHOYOMU Paul MINGO	Professeur	<i>Ministre Chargé de Mission PR</i>
2.	NANSEU NJIKI Charles Péguy	Professeur	En poste
3.	NDIFON Peter TEKE	Professeur	<i>CT MINRESI</i>
4.	NENWA Justin	Professeur	En poste
5.	NGOMO Horace MANGA	Professeur	<i>Vice Chancelor/UB</i>
6.	NJIOMOU C. épouse DJANGANG	Professeur	En poste
7.	NJOYA Dayirou	Professeur	En poste

8.	ACAYANKA Elie	Maître de Conférences	En poste
9.	EMADAK Alphonse	Maître de Conférences	En poste
10.	KAMGANG YOUBI Georges	Maître de Conférences	En poste
11.	KEMMEGNE MBOUGUEM Jean C.	Maître de Conférences	En poste
12.	KENNE DEDZO GUSTAVE	Maître de Conférences	En poste
13.	MBEY Jean Aime	Maître de Conférences	En poste
14.	NDI NSAMI Julius	Maître de Conférences	<i>Chef de Département</i>
15.	NEBAH Née NDOSIRI Bridget NDOYE	Maître de Conférences	<i>Sénatrice/SENAT</i>
16.	NYAMEN Linda Dyorisse	Maître de Conférences	En poste
17.	PABOUDAM GBAMBIE AWAWOU	Maître de Conférences	En poste
18.	TCHAKOUTE KOUAMO Hervé	Maître de Conférences	En poste
19.	BELIBI BELIBI Placide Désiré	Maître de Conférences	<i>Chef Service/ ENS Bertoua</i>
20.	CHEUMANI YONA Arnaud M.	Maître de Conférences	En poste
21.	KOUOTOU DAOUDA	Maître de Conférences	En poste

22.	MAKON Thomas Beauregard	Chargé de Cours	En poste
-----	-------------------------	-----------------	----------

## LISTE DES ENSEIGNANTS

23.	NCHIMI NONO KATIA	Chargée de Cours	En poste
24.	NJANKWA NJABONG N. Eric	Chargé de Cours	En poste
25.	PATOUOSSA ISSOFA	Chargé de Cours	En poste
26.	SIEWE Jean Mermoz	Chargé de Cours	En Poste
27.	BOYOM TATCHEMO Franck W.	Assistant	En Poste

### 6- DÉPARTEMENT DE CHIMIE ORGANIQUE (CO) (34)

1.	Alex de Théodore ATCHADE	Professeur	<i>Vice-Doyen / DPSAA</i>
2.	DONGO Etienne	Professeur	<i>Vice-Doyen/FSE/UIYI</i>
3.	NGOUELA Silvère Augustin	Professeur	<i>Chef de Département UDS</i>
4.	PEGNYEMB Dieudonné Emmanuel	Professeur	<i>Recteur UBertoua/ Chef de Département</i>
5.	MBAZOA née DJAMA Céline	Professeur	En poste
6.	MKOUNGA Pierre	Professeur	En poste
7.	TCHOUANKEU Jean-Claude	Professeur	<i>Doyen /FS/ UYI</i>

8.	AMBASSA Pantaléon	Maître de Conférences	En poste
9.	EYONG Kenneth OBEN	Maître de Conférences	En poste
10.	FOTSO WABO Ghislain	Maître de Conférences	En poste
11.	KAMTO Eutrophe Le Doux	Maître de Conférences	En poste
12.	KENMOGNE Marguerite	Maître de Conférences	En poste
13.	KOUAM Jacques	Maître de Conférences	En poste
14.	MVOT AKAK CARINE	Maître de Conférences	En poste
15.	NGO MBING Joséphine	Maître de Conférences	<i>Chef de Cellule MINRESI</i>
16.	NGONO BIKOBO Dominique Serge	Maître de Conférences	<i>C.E.A/ MINESUP</i>
17.	NOTE LOUGBOT Olivier Placide	Maître de Conférences	<i>Dir ENS/Uté Bertoua</i>
18.	NOUNGOUE TCHAMO Diderot	Maître de Conférences	En poste
19.	TABOPDA KUATE Turibio	Maître de Conférences	En poste
20.	TAGATSING FOTSING Maurice	Maître de Conférences	En poste
21.	OUAHOUE WACHE Blandine M.	Maître de Conférences	En poste
22.	ZONDEGOUMBA Ernestine	Maître de Conférences	En poste

23.	MESSI Angélique Nicolas	Chargé de Cours	En poste
-----	-------------------------	-----------------	----------

## LISTE DES ENSEIGNANTS

24	MUNVERA MFIFEN Aristide	Chargé de Cours	En poste
25	NGNINTEDO Dominique	Chargé de Cours	En poste
26	NGOMO Orléans	Chargée de Cours	En poste
27	NONO NONO Éric Carly	Chargé de Cours	En poste
28	OUETE NANTCHOUANG Judith Laure	Chargée de Cours	En poste
29	SIELINOU TEDJON Valérie	Chargé de Cours	En poste
30	TCHAMGOUE Joseph	Chargé de Cours	En poste
31	TSAFFACK Maurice	Chargé de Cours	En poste
32	TSAMO TONTSA Armelle	Chargé de Cours	En poste
33	TSEMEUGNE Joseph	Chargé de Cours	En poste

34	NDOGO ETEME Olivier	Assistant	En poste
----	---------------------	-----------	----------

<b>6- DEPARTEMENT DES ENERGIES RENOUVELABLES (ER) (1)</b>			
	BODO Bertrand	Professeur	<i>Chef de Département</i>

### 7- DÉPARTEMENT D'INFORMATIQUE (IN) (22)

1.	ATSA ETOUNDI Roger	Professeur	<i>Chef de Division des SI/ MINESUP</i>
2.	FOUDA NDJODO Marcel Laurent	Professeur	<i>Inspecteur Général Académique/ MINESUP</i>

3.	NDOUNDAM René	Maître de Conférences	En poste
4.	TSOPZE Norbert	Maître de Conférences	En poste

5.	ABESSOLO ALO'O Gislain	Chargé de Cours	<i>Chef de Cellule MINFOPRA</i>
6.	AMINO HALIDOU	Chargé de Cours	<i>Chef de Département</i>
7.	DJAM Xaviera YOUH - KIMBI	Chargé de Cours	En Poste
8.	DOMGA KOMGUEM Rodrigue	Chargé de Cours	En poste
9.	EBELE Serge Alain	Chargé de Cours	En poste
10.	HAMZA Adamou	Chargé de Cours	En poste
11.	JIOMEKONG AZANZI Fidel	Chargé de Cours	En poste
12.	KOUOKAM KOUOKAM E. A.	Chargé de Cours	En poste
13.	MELATAGIA YONTA Paulin	Chargé de Cours	En poste
14.	MESSI NGUELE Thomas	Chargé de Cours	En poste
15.	MONTHÉ DJIADEU Valery M.	Chargé de Cours	En poste
16.	NZEKON NZEKO'O ARMEL JACQUES	Chargé de Cours	En poste

**LISTE DES ENSEIGNANTS**

17.	OLLE OLLE Daniel Claude Georges Delort	Chargé de Cours	<i>Directeur Adjoint ENSET Ebolowa</i>
18.	TAPAMO Hyppolite	Chargé de Cours	En poste

19.	BAYEM Jacques Narcisse	Assistant	En poste
20.	EKODECK Stéphane Gaël Raymond	Assistant	En poste
21.	MAKEMBE. S . Oswald	Assistant	<i>Directeur CUTI</i>
22.	NKONDOCK. MI. BAHANACK.N.	Assistant	En poste

**8- DÉPARTEMENT DE MATHÉMATIQUES (MA) (33)**

1.	AYISSI Raoult Domingo	Professeur	<i>Chef de Département</i>
----	-----------------------	------------	----------------------------

2.	KIANPI Maurice	Maître de Conférences	En poste
3.	MBANG Joseph	Maître de Conférences	En poste
4.	MBEHOU Mohamed	Maître de Conférences	<i>Chef de Division/ENSPY</i>
5.	MBELE BIDIMA Martin Ledoux	Maître de Conférences	<i>Chef de Département de modélisation et applications industrielles/ENSPY</i>
6.	NOUNDJEU Pierre	Maître de Conférences	<i>VDRC/FS/UJI</i>
7.	TAKAM SOH Patrice	Maître de Conférences	En poste
8.	TCHAPNDA NJABO Sophonie B.	Maître de Conférences	<i>Directeur/AIMS Rwanda</i>
9.	TCHOUNDJA Edgar Landry	Maître de Conférences	En poste

10.	AGHOUKENG JIOFACK Jean Gérard	Chargé de Cours	<i>Chef Cellule MINEPAT</i>
11.	BOGSO ANTOINE Marie	Chargé de Cours	En poste
12.	BITYE MVONDO Esther	Chargé de Cours	En poste
13.	CHENDJOU Gilbert	Chargé de Cours	En poste
14.	DJIADEU NGAHA Michel	Chargé de Cours	En poste
15.	DOUANLA YONTA Herman	Chargé de Cours	En poste
16.	KIKI Maxime Armand	Chargé de Cours	En poste
17.	LOUMNGAM KAMGA Victor	Chargé de Cours	En poste
18.	MBAKOP Guy Merlin	Chargé de Cours	En poste
19.	MBATAKOU Salomon Joseph	Chargé de Cours	En poste
20.	MENGUE MENGUE David Joël	Chargé de Cours	<i>Chef Dpt /ENS Université d'Ebolowa</i>
21.	MBIAKOP Hilaire George	Chargé de Cours	En poste

## LISTE DES ENSEIGNANTS

22	NGUEFACK Bernard	Chargé de Cours	En poste
23	NIMPA PEFOUKEU Romain	Chargée de Cours	En poste
24	OGADOA AMASSAYOGA	Chargée de Cours	En poste
25	POLA DOUNDOU Emmanuel	Chargé de Cours	<i>En stage</i>
26	TENKEU JEUFACK Yannick Léa	Chargé de Cours	En poste
27	TCHEUTIA Daniel Duviol	Chargé de Cours	En poste
28	TETSADJIO TCHILEPECK M. Eric.	Chargé de Cours	En poste

29	FOKAM Jean Marcel	Assistant	En poste
30	GUIDZAVAI KOUCHERE Albert	Assistant	En poste
31	MANN MANYOMBE Martin Luther	Assistant	En poste
32	MEFENZA NOUNTU Thiery	Assistant	En poste
33	NYOUMBI DLEUNA Christelle	Assistant	En poste

### 9- DÉPARTEMENT DE MICROBIOLOGIE (MIB) (24)

1.	ESSIA NGANG Jean Justin	Professeur	<i>Chef de Département</i>
2.	NYEGUE Maximilienne Ascension	Professeur	<i>VICE-DOYEN / DSSE</i>
3.	SADO KAMDEM Sylvain Leroy	Professeur	En poste

4.	ASSAM ASSAM Jean Paul	Maître de Conférences	En poste
5.	BOUGNOM Blaise Pascal	Maître de Conférences	En poste
6.	BOYOMO ONANA	Maître de Conférences	En poste
7.	KOUITCHEU MABEKU Epse KOUAM Laure Brigitte	Maître de Conférences	En poste
8.	RIWOM Sara Honorine	Maître de Conférences	En poste
9.	NJIKI BIKOÏ Jacky	Maître de Conférences	En poste
10	TCHIKOUA Roger	Maître de Conférences	<i>Chef de Service de la Scolarité</i>

11.	ESSONO Damien Marie	Chargé de Cours	En poste
12.	LAMYE Glory MOH	Chargé de Cours	En poste
13.	MEYIN A EBONG Solange	Chargé de Cours	En poste
14.	MONI NDEDI Esther Del Florence	Chargé de Cours	En poste
15.	NKOUDOU ZE Nardis	Chargé de Cours	En poste
16.	NKOUÉ TONG Abraham	Chargé de Cours	En poste
17.	TAMATCHO KWEYANG Blandine Pulchérie	Chargé de Cours	En poste

## LISTE DES ENSEIGNANTS

18.	SAKE NGANE Carole Stéphanie	Chargé de Cours	En poste
19.	TOBOLBAÏ Richard	Chargé de Cours	En poste

20.	EZO'O MENGO Fabrice Téléstor	Assistant	En poste
21.	EHETH Jean Samuel	Assistant	En poste
22.	MAYI Marie Paule Audrey	Assistant	En poste
23.	NGOUEMAM Romial Joël	Assistant	En poste
24.	NJAPNDOUNKE Bilkissou	Assistant	En poste

### 10. DEPARTEMENT DE PHYSIQUE(PHY) (42)

1.	BEN- BOLIE Germain Hubert	Professeur	En poste
2.	BIYA MOTTO Frédéric	Professeur	<i>DG/HYDRO Mekin</i>
3.	DJUIDJE KENMOE épouse ALOYEM	Professeur	En poste
4.	EKOBENA FOU DA Henri Paul	Professeur	<i>Vice-Recteur. Uté Ngaoundéré</i>
5.	ESSIMBI ZOBO Bernard	Professeur	En poste
6.	EYEBE FOU DA Jean sire	Professeur	En poste
7.	HONA Jacques	Professeur	En poste
8.	NANA ENGO Serge Guy	Professeur	En poste
9.	NANA NBENDJO Blaise	Professeur	En poste
10.	NDJAKA Jean Marie Bienvenu	Professeur	<i>Chef de Département</i>
11.	NJANDJOCK NOUCK Philippe	Professeur	En poste
12.	NOUAYOU Robert	Professeur	En poste
13.	SAIDOU	Professeur	<i>Chef de centre/IRGM/MINRESI</i>
14.	SIMO Elie	Professeur	En poste
15.	TABOD Charles TABOD	Professeur	<i>Doyen FSUniv/Bda</i>
16.	TCHAWOUA Clément	Professeur	En poste
17.	WOAFO Paul	Professeur	En poste
18.	ZEKENG Serge Sylvain	Professeur	En poste

19.	ENYEGUE A NYAM épse BELINGA	Maître de Conférences	<i>Chef de Division de la formation continue et à distance/ENSPY</i>
20.	FEWO Serge Ibraïd	Maître de Conférences	En poste
21.	FOUEJIO David	Maître de Conférences	<i>Chef Cell/ MINADER</i>
22.	MBINACK Clément	Maître de Conférences	En poste

**LISTE DES ENSEIGNANTS**

23.	MBONO SAMBA Yves Christian U.	Maître de Conférences	En poste
24.	MELI'I Joelle Larissa	Maître de Conférences	En poste
25.	MVOGO ALAIN	Maître de Conférences	En poste
26.	NDOP Joseph	Maître de Conférences	En poste
27.	SIEWE SIEWE Martin	Maître de Conférences	En poste
28.	VONDOU Derbetini Appolinaire	Maître de Conférences	En poste
29.	WAKATA née BEYA Annie Sylvie	Maître de Conférences	<i>Directeur/ENS/UUI</i>
30.	WOULACHE Rosalie Laure	Maître de Conférences	<i>En stage depuis février 2023</i>
31.	ABDOURAHIMI	Chargé de Cours	En poste
32.	AYISSI EYEBE Guy François Valérie	Chargé de Cours	En poste
33.	CHAMANI Roméo	Chargé de Cours	En poste
34.	DJIOTANG TCHOTCHOU Lucie Angennes	Chargée de Cours	En poste
35.	EDONGUE HERVAIS	Chargé de Cours	En poste
36.	KAMENI NEMATCHOUA Modeste	Chargé de Cours	En poste
37.	LAMARA Maurice	Chargé de Cours	En poste
38.	NGA ONGODO Dieudonné	Chargé de Cours	En poste
39.	OTTOU ABE Martin Thierry	Chargé de Cours	<i>Directeur Unité de production des réactifs/IMPM</i>
40.	TEYOU NGOUPO Ariel	Chargé de Cours	En poste
41.	WANDJI NYAMSI William	Chargé de Cours	En poste
42.	SOUFFO TAGUEU Merimé	Assistant	En poste

**11- DÉPARTEMENT DE SCIENCES DE LA TERRE (ST) (43)**

1.	BITOM Dieudonné-Lucien	Professeur	<i>Doyen / FASA /Uds</i>
2.	EKOMANE Emile	Professeur	<i>Chef Div./Uté Ebolowa</i>
3.	GANNO Sylvestre	Professeur	En poste
4.	NDAM NGOUPAYOU Jules- Remy	Professeur	En poste
5.	NDJIGUI Paul-Désiré	Professeur	<i>Chef de Département</i>
6.	NGOS III Simon	Professeur	En poste
7.	NKOUMBOU Charles	Professeur	En poste
8.	NZENTI Jean-Paul	Professeur	En poste
9.	ONANA Vincent Laurent	Professeur	<i>Chef de Département/Uté. Eb.</i>

**LISTE DES ENSEIGNANTS**

10.	YENE ATANGANA Joseph Q.	Professeur	<i>Chef Div. /MINTP</i>
11.	BISSO Dieudonné	Maître de Conférences	En poste
12.	Elisé SABABA	Maitre de Conférences	En poste
13.	EYONG John TAKEM	Maître de Conférences	En poste
14.	FUH Calistus Gentry	Maître de Conférences	<i>Sec. D'Etat/MINMIDT(ai)</i>
15.	GHOGOMU Richard TANWI	Maître de Conférences	<i>Chef de Div. /Uté Bertoua</i>
16.	MBIDA YEM	Maitre de Conférences	En poste
17.	MBESSE Cécile Olive	Maitre de Conférences	En poste
18.	METANG Victor	Maître de Conférences	En poste
19.	MOUNDI Amidou	Maître de Conférences	<i>CT/MINIMDT</i>
20.	NGO BIDJECK Louise Marie	Maître de Conférences	En poste
21.	NGUEUTCHOUA Gabriel	Maître de Conférences	<i>CEA/MINRESI</i>
22.	NJILAH Isaac KONFOR	Maître de Conférences	En poste
23.	NYECK Bruno	Maître de Conférences	En poste
24.	TCHAKOUNTE Jacqueline épse NUMBEM	Maître de Conférences	<i>Chef. Cell /MINRESI</i>
25.	TCHOUANKOUE Jean-Pierre	Maître de Conférences	En poste
26.	TEMGA Jean Pierre	Maître de Conférences	En poste
27.	ZO'O ZAME Philémon	Maître de Conférences	<i>DG/ART</i>
28.	ANABA ONANA Achille Basile	Chargé de Cours	En poste
29.	BEKOA Etienne	Chargé de Cours	En poste
30.	ESSONO Jean	Chargé de Cours	En poste
31.	MAMDEM TAMTO Lionelle Estelle, épouse BITOM	Chargée de Cours	En poste
32.	MINYEM Dieudonné	Chargé de Cours	<i>Chef Serv./Uté Maroua</i>
33.	NGO BELNOUN Rose Noël	Chargée de Cours	En poste
34.	NGO'O ZE ARNAUD	Chargé de Cours	En poste
35.	NOMO NEGUE Emmanuel	Chargé de Cours	En poste
36.	NTSAMA ATANGANA Jacqueline	Chargée de Cours	En poste
37.	TCHAPTCHET TCHATO De P.	Chargé de Cours	En poste
38.	TEHNA Nathanaël	Chargé de Cours	En poste
39.	FEUMBA Roger	Chargé de Cours	En poste
40.	MBANGA NYOBE Jules	Chargé de Cours	En poste
41.	KOAH NA LEBOGO Serge P.	Assistant	En poste
42.	NGO'O ZE ARNAUD	Assistant	En poste
43.	TENE DJOUKAM Joëlle Flore, épouse KOUANKAP NONO	Assistante	En poste

## LISTE DES ENSEIGNANTS

### Répartition chiffrée des Enseignants de la Faculté des Sciences de l'Université de Yaoundé I

NOMBRE D'ENSEIGNANTS					
DÉPARTEMENT	Professeurs	Maîtres de Conférences	Chargés de Cours	Assistants	Total
BCH	8 (01)	20 (12)	9 (04)	6 (05)	<b>43 (22)</b>
BPA	11 (01)	19 (09)	16 (05)	3 (02)	<b>49 (17)</b>
BPV	6 (01)	10 (02)	14 (08)	2 (00)	<b>32 (11)</b>
CI	7 (01)	14 (04)	5 (01)	1 (00)	<b>27 (06)</b>
CO	7 (01)	15 (05)	11 (05)	1 (00)	<b>34 (11)</b>
ER	1 (00)		/	/	<b>1 (0)</b>
IN	2 (00)	2 (00)	14 (01)	4 (00)	<b>22 (01)</b>
MAT	1 (00)	8 (00)	19 (02)	5 (01)	<b>33 (03)</b>
MIB	3 (01)	7 (03)	9 (05)	5 (02)	<b>24 (11)</b>
PHY	18 (01)	12 (04)	11 (01)	1 (00)	<b>42 (06)</b>
ST	10 (00)	17 (03)	13 (03)	3 (01)	<b>43 (07)</b>
<b>Total</b>	<b>74 (07)</b>	<b>124 (42)</b>	<b>121 (35)</b>	<b>31 (11)</b>	<b>350 (95)</b>

Soit un total de **350 (95)** dont :

- Professeurs **74 (07)**
- Maîtres de Conférences **124 (42)**
- Chargés de Cours **121 (35)**
- Assistants **31 (11)**

( ) = Nombre de Femmes **95**

**DEDICACE**

## DEDICACE

---

## DEDICACE

Je dédie cette thèse :

**A mon feu père DANTIO ELIE, à ma maman DOUANLA JUSTINE qui m'a toujours soutenu et à tous mes Frères et Sœurs pour leur grand soutien et leur foi en moi**

# REMERCIEMENTS

## REMERCIEMENTS

---

### REMERCIEMENTS

La réalisation dudit travail a été le fruit d'une collaboration très enrichie avec le laboratoire de l'Institut de Chimie et Procédés pour l'Energie, l'Environnement et la Santé (ICPEES) de l'Université de Strasbourg à l'antenne de Saint Avold, Moselle-Est, France.

Je voudrais remercier sincèrement le **Pr NDI Juluis NSAMI**, Chef de Département de Chimie Inorganique, pour sa disponibilité, ses encouragements et ses multiples services qu'il m'a rendus pour la réalisation de cette thèse.

J'exprime mes sincères remerciements au **Pr NGOMO Horace MANGA**, de l'Université de Yaoundé I et Recteur de l'Université de Buéa, directeur de cette thèse, pour avoir accepté de m'accompagner dans le monde de la recherche scientifique. Sa disponibilité, son implication et sa rigueur scientifique m'ont été très bénéfiques tout au long de ce travail. Qu'il trouve ici l'expression de tout mon respect et de toute ma gratitude.

J'adresse mes remerciements les plus vifs et chaleureux au **Pr Didier ROBERT**, de l'Université de Strasbourg et responsable de l'antenne ICPEES de Saint Avold, co-directeur de cette thèse. Pour avoir accepté de m'accueillir au sein de son laboratoire et de m'avoir facilité mon intégration au sein de son équipe de recherche. Il a su me donner suffisamment de liberté pour que je m'approprie le sujet. Je le remercie autant pour sa disponibilité, sa promptitude et surtout sa simplicité malgré ses occupations pédagogiques et ses multiples responsabilités. Qu'il trouve ici l'expression de toute ma gratitude pour ses qualités humaines.

Au **Pr KETCHA Joseph MBADCAM**, de l'Université de Yaoundé I et responsable du laboratoire de Chimie-Physique et Théorique, toute ma sincère gratitude pour l'accueil chaleureux que vous m'avez réservé au sein de l'équipe de recherche. Je n'oublierai pas vos disponibilités, vos encouragements et vos multiples services que vous m'avez rendus pour la réalisation de cette thèse.

J'adresse mes remerciements au **Pr VAGNER Christelle**, Chef du Département de Chimie de l'Institut Universitaire et Technologique de Moselle-Est à Saint-Avold et à toute son équipe pour l'accueil chaleureux.

Je voudrais remercier sincèrement le **Pr DJOUFAC WOUMFO Emmanuel**, de l'Université de Yaoundé I, en tant que membre du jury d'avoir accepté d'examiner le contenu de cette thèse.

Mes remerciements vont également à **M. RAHMAN NTIECHE Abdoul**, Maître de conférences à l'Université de Bertoua, qu'il trouve ici l'expression de ma respectueuse gratitude pour son acceptation comme examinateur de ce travail.

## REMERCIEMENTS

---

Je souhaite également mes remerciements au **Pr BELLIBI BELLIBI Placide**, **Pr KOUOTOU Daouda** et au **Pr MBEY Jean Aimé** pour leur disponibilité et les multiples services qu'ils m'ont rendus pour la réalisation de cette thèse.

Je remercie **Dr Clement MARCHAL** pour le soutien inconditionnel dont il a fait preuve pour la caractérisation des matériaux synthétisés dans ce travail. Je n'oublierai pas les ingénieurs **M. KOCH Alain**, et **Mme DZIURLA Marie-Antoinette** pour l'aide technique qu'ils m'ont apportée lors de mon stage.

Je voudrais exprimer ma reconnaissance envers **M. KEWOU Marcous François** et **Maman TCHOUALA Séraphine** pour leurs soutiens moraux, spirituels et financiers.

J'adresse mes remerciements à la famille **TIAGUE** Pour son soutien matériel, moral et pour ses encouragements.

Merci à ma famille qui m'a encouragé durant ces années de travail, en particulier mes très chers cousins et cousines : **Noubou Elie**, **Noudem Elvis**, **Zemo Véronique**, **Doungue Arnaud**, **Tasse Bertrand**.

Un vif remerciement est adressé à la famille **DOMINIQUE Alvine** et la famille **SCHWEITZER Jean Marie** pour l'accueil qu'ils m'ont réservé au sein de leur appartement durant mon séjour en France.

Mes vifs et sincères remerciements vont également à mes aînés du laboratoire de Chimie Physique et théorique et à mes camarades de promotion pour l'harmonie et la collaboration scientifiques qui ont toujours animé nos relations. Je citerai entre autre : **Dr Abéga Aimé**, **Dr Ankoro Naphtali**, **Dr Essomba Serge**, **Dr Tagne Guy**, **Dr Ndongo Gervais**, **Dr Dammi Estelle**, **Zing Bertrand**, **Djoumessi Arnaud**, **Wanguéu Guy**, **Kennah Eugène**, **Ngoualem Boris**, **Amougou Christiane**, **Yepseu Adrien**, **Bewa Christelle**, sans oublier mes jeunes cadets du laboratoire.

Merci à mes amis très spéciaux **Kouoh Sone**, **Dr Lekene Blaise**, **Benedoue Serge**, **Kwayep Franck**, **Ndongo Alain**, **Dr Allé Paul**, **Ouafo Cyril**, **Medok Christian**, **Essombe Bruno**, **Bebga Bertrand**, **Franck Amoih**, **Bakop Paule Emmanuelle**, **Abbadly Meryem**, **Dr Djogang Lucie**, **Nawal Ferdy**, **Mouen Annette** qui ont eu confiance en moi et qui, par leur présence et leur soutien, m'ont aidé à surmonter certains moments difficiles.

Enfin, je remercie toutes les personnes ayant contribué de près ou de loin à la réalisation de cette thèse et que j'aurais omis de citer.

## SOMMAIRE

## SOMMAIRE

<b>LISTE DES ENSEIGNANTS</b> .....	<b>i</b>
<b>DEDICACE</b> .....	<b>xiv</b>
<b>REMERCIEMENTS</b> .....	<b>xv</b>
<b>SOMMAIRE</b> .....	<b>xvii</b>
<b>ABREVIATIONS</b> .....	<b>xx</b>
<b>LISTES DES TABLEAUX</b> .....	<b>xxi</b>
<b>LISTES DES FIGURES</b> .....	<b>xxii</b>
<b>Résumé</b> .....	<b>xxvi</b>
<b>Abstract</b> .....	<b>xxvii</b>
<b>INTRODUCTION</b> .....	<b>1</b>
<b>CHAPITRE I : REVUE DE LA LITTERATURE</b> .....	<b>7</b>
I.1. La pollution de l'eau .....	7
I.1.1. Les polluants émergents .....	8
I.1.2. Les résidus médicamenteux .....	9
I.2. Impact des médicaments dans l'environnement (cas du Diclofénac) .....	11
I.2.1. Utilisation du diclofénac .....	11
I.2.2. Les dangers du diclofénac sur la santé humaine .....	12
I.2.3. Toxicité du diclofénac comme polluant.....	13
I.3. Les procédés d'oxydation avancée .....	15
I.3.1. Procédés non-photochimiques d'oxydation avancés .....	16
I.3.2. Procédés photochimiques d'oxydation avancés.....	19
I.4. La photocatalyse hétérogène .....	23
I.4.1. Semi-conducteurs potentiels pour la photocatalyse .....	25
I.4.2. Avantages de la photocatalyse .....	27
I.4.3. Facteurs influençant l'activité photocatalytique hétérogène.....	27
I.5. Le dioxyde de titane (TiO <sub>2</sub> ) .....	31
I.5.1. Généralité sur le Titane Dioxyde (TiO <sub>2</sub> ).....	31
I.5.2. Historique.....	32
I.5.3. Propriétés Structurales du TiO <sub>2</sub> .....	32
I.5.4. Voies de synthèse du dioxyde de titane (TiO <sub>2</sub> ).....	36
I.6. La silice (SiO <sub>2</sub> ) produite à Partir des Balles de Riz .....	38
I.6.1. Généralités sur la balle de riz.....	38

## SOMMAIRE

---

I.6.2. Généralités sur la silice .....	43
I.7. Composite TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> .....	49
I.7.1. Synthèse du composite TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> .....	49
I.7.2. Synthèse du composite TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> /M (Ag ou Cu) .....	51
<b>CHAPITRE II : MATERIEL ET METHODES EXPERIMENTALES.....</b>	<b>56</b>
II.1. Réactifs utilisés.....	56
II.2. Synthèse, des nanosilices (SiO <sub>2</sub> ), du dioxyde de titane (TiO <sub>2</sub> ) et des composites binaires et ternaires .....	58
II.3. Méthodes de caractérisation des matériaux .....	60
II.3.1. Détermination du pH de point charge nulle.....	60
II.3.2. Analyse thermique .....	61
II.3.3. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IR-TF) .....	61
II.3.4. Diffraction des rayons-X .....	62
II.3.5. Spectrométrie de réflexion diffuse UV-Visible.....	64
II.3.6. Mesures de surface spécifique par analyse Brunauer-Emmet-Teller (BET).....	65
II.3.7. Spectroscopie de photoélectrons X (XPS ; UPS) .....	67
II.3.8. Microscopie électronique à balayage (MEB) .....	68
II.3.9. Microscopie électronique à transmission (MET) .....	68
II.3.10. Analyseur de Carbone Organique Total .....	69
II.3.11. Spectrophotométrie UV-Visible .....	70
II.4. Préparation des solutions de Diclofénac de sodium .....	71
II.5. Procédure d'évaluation des performances photocatalytiques.....	71
II.5.1. Influence du pH .....	72
II.5.2. Influence de la concentration en catalyseur.....	73
II.5.3. Influence de la concentration en polluant.....	73
<b>CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION .....</b>	<b>74</b>
III.1. Caractérisation des balles de riz et des cendres de silice .....	74
III.2. Caractérisation des matériaux Binaires (TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> ).....	75
III.2.1. Analyses thermiques des composites (TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> ).....	75
III.2.2. Diffractogrammes des rayons X.....	76
III.2.3. Analyse texturale des matériaux.....	78
III.2.4. Analyse par Microscopie électronique à balayage.....	82
III.2.5. Spectroscopie des photoélectrons aux rayons-X (XPS).....	83
III.2.6. Infra-rouge à transformée de Fourier .....	85

## SOMMAIRE

---

III.2.7. Détermination du pH du point de charge nulle .....	87
III.3. Caractérisation des matériaux Ternaires (TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> /Ag) et (TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> /Cu) .....	88
III.3.1. Caractérisation du composite ternaire (TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> /Ag) .....	88
III.3.2. Caractérisation du composites ternaire (TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> /Cu).....	96
III.4. Activité photocatalytique des composites binaires TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> sous irradiation UV–A	105
III.4.1. Influence du taux de SiO <sub>2</sub> dans nos matériaux.....	105
III.4.2. Etude de l’influence de quelques paramètres sur la photocatalyse du diclofénac de sodium .....	109
III.4.3. Détermination du mécanisme photodégradation du diclofénac .....	115
III.5. Activité photocatalytique et minéralisation des composites ternaires sous irradiation solaire .....	118
III.5.1. Minéralisation photocatalytique des composites ternaires TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> /Ag sous irradiation solaire.....	118
III.5.2. Minéralisation photocatalytique du diclofénac par les composites ternaires TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> /Cu sous irradiation solaire .....	121
III.6. Facteurs influençant la photocatalyse du diclofenac de sodium .....	124
III.6.1. Influence de la concentration en catalyseurs (T/S/Ag 1,5 % et T/S/Cu 2 %) sous irradiation solaire.....	124
III.6.2. Influence de la concentration initiale en diclofénac (T/S/Ag 1,5 % et T/S/Cu 2 %) sous irradiation solaire.....	127
III.6.3. Réutilisation et étude de la stabilité des photocatalyseurs dopés pour la dégradation du diclofénac de sodium.....	129
III.6.4. Mécanisme de photodégradation du diclofénac sous irradiation solaire.....	131
<b>CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES.....</b>	<b>133</b>
<b>REFERENCES .....</b>	<b>133</b>
<b>ANNEXES.....</b>	<b>133</b>

## **ABBREVIATIONS**

## ABREVIATIONS

AMPERES : Analyse de Micropolluants Prioritaires et Emergents dans les Rejets et les Eaux Superficielles

ANR : Agence Nationale de la Recherche

ATD : analyse thermique différentielle

ATG : analyse thermique gravimétrique

BC : Bande de Conduction

BET : Brunauer Emmett et Teller

BJH : Barret Joyner Halenda

BV : Bande de Valence

COT : Carbone organique total

CVD : Dépôt Chimique en phase Vapeur

DCE : Directive Cadre des Eaux

DCFS: Diclofénac de sodium

DRX: diffraction des rayons-X

EDXS: Spectroscopie à dispersion d'énergie des rayons-X

h<sup>+</sup> : Trou

IR-TF : infrarouge à transformée de Fourier

LC-MS : Chromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie de masse

MEB: microscopie électronique à balayage

MET: microscopie électronique à transmission

PCN : Point de charge nulle

PI : Produits Intermédiaires

POAs : Procédés d'Oxydation Avancée

POPs : Polluants Organiques Persistants

PORs : Polluants Organiques Récalcitrants

SPR: résonance des plasmons de surface (surface plasmon resonance)

TITP : Tétra Isopropoxyde de Titane

XPS: spectroscopie des photoélectrons aux rayons-X (x-ray photoelectron spectroscopy)

## **LISTES DES TABLEAUX**

## LISTES DES TABLEAUX

Tableau I: Classification des procédés d'oxydation avancés .....	16
Tableau II: Génération du radical hydroxyle par des procédés photochimiques .....	20
Tableau III: Energie de bande interdite et longueur d'onde d'activation de quelques semi-conducteurs.....	25
Tableau IV: Composants chimiques de la balle de riz en (%) .....	40
Tableau V: Composition élémentaire de la balle de riz. ....	40
Tableau VI: La composition chimique élémentaire des cendres de balle de riz .....	42
Tableau VII: Les principaux dérivés du diclofénac .....	57
Tableau VIII: Propriétés physico-chimiques du diclofénac sodique.....	58
Tableau IX : Paramètres cristallographiques des matériaux synthétisés.....	78
Tableau X: Distribution du diamètre des pores, surface spécifique et volume des pores des différents matériaux.....	81
Tableau XI : présentation des points de charge nulle (PCN) .....	88
Tableau XII : Paramètres cristallographiques des matériaux synthétisés .....	90
Tableau XIII: Diamètre des pores, surface spécifique et volume des pores des différents matériaux.....	91
Tableau XIV : Bandes interdites des différents photocatalyseurs.....	95
Tableau XV : Paramètres cristallographiques des matériaux synthétisés .....	97
Tableau XVI : Distribution du diamètre des pores, surface spécifique et volume des pores des différents matériaux.....	98
Tableau XVII : Bandes interdites des différents photocatalyseurs .....	104
Tableau XVIII : Taux de minéralisation photocatalytique du DCF par le TiO <sub>2</sub> et les différents composites TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> /Ag sous irradiation de la lumière solaire. ....	121
Tableau XIX : Taux de minéralisation photocatalytique du DCF par le TiO <sub>2</sub> et les différents composites TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> /Cu sous irradiation de la lumière solaire. ....	124
Tableau XX : Valeurs de kapp et R <sup>2</sup> du diclofenac en faisant varier la concentration en catalyseur du T/S/Ag et T/S/Cu. ....	126
Tableau XXI : Valeurs de kapp et R <sup>2</sup> du diclofénac en faisant varier sa concentration en présence du T/S/Ag et T/S/Cu.....	128

## **LISTES DES FIGURES**

**LISTES DES FIGURES**

Figure 1: Les différentes sources de pollution de l'eau .....	8
Figure 2: Concentration de certains résidus médicamenteux à l'entrée et sortie des STEP, ainsi que dans les lacs .....	10
Figure 3: Les principaux biais de rejets des polluants émergents. ....	11
Figure 4: Schéma de principe de la photocatalyse hétérogène.....	24
Figure 5: Représentation schématique d'un conducteur, d'un semi-conducteur et d'un isolant. ....	25
Figure 6: Variation de la vitesse de réaction en fonction de la concentration à l'équilibre. ....	29
Figure 7: Influence de l'intensité du flux photonique sur la vitesse de dégradation photocatalytique .....	30
Figure 8: Mailles cristallographiques de la phase anatase .....	33
Figure 9: Mailles cristallographiques de la phase rutile.....	34
Figure 10: Mailles cristallographiques de la phase brookite.....	34
Figure 11: balle de riz en vrac.....	39
Figure 12: Formation d'un pont siloxane par condensation de groupements silanols.....	46
Figure 13: différents types de groupements silanols .....	47
Figure 14 : Comparaison du spectre solaire avec le spectre d'absorption fondamentale du TiO <sub>2</sub> .....	51
Figure 15: Illustration du procédé photocatalytique lors de l'association d'un semi-conducteur avec des nanoparticules de métaux nobles (notées M) .....	52
Figure 16: Illustration schématique du procédé photocatalytique lors d'un dopage avec des cations métalliques (Mn <sup>+</sup> ) .....	54
Figure 17: Schéma d'extraction des nanosilices à partir des balles de riz .....	59
Figure 17: a) Analyseur thermogravimétrique, b) Analyseur calorimétrique différentielle à balayage.....	61
Figure 18: Spectromètre infrarouge à transformée de Fourier.....	62
Figure 19: Représentation schématique de la loi de Bragg.....	63
Figure 20: Diffractomètre des rayons X.....	64
Figure 21: Spectromètre UV-Visible (200-700) nm .....	65
Figure 22: Analyseur de surface spécifique et de porosité.....	66
Figure 23: Spectromètre de photoélectrons X (XPS).....	68
Figure 24: Microscope électronique à balayage (MEB) .....	68

## LISTES DES FIGURES

Figure 25: Microscope électronique à transmission (TEM).....	69
Figure 26: Analyseur de Carbone Organique Total (COT).....	70
Figure 27: Spectrophotomètre UV-Visible .....	71
Figure 28: Courbe d'étalonnage du diclofenac de sodium.....	71
Figure 29: a) simulateur à émission de la lumière UV-A, b) simulateur à émission de la lumière solaire .....	72
Figure 30: Courbes ATG et DTG des balles de riz .....	75
Figure 31: Courbes ATG et DSC du TiO <sub>2</sub> et composites TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> .....	75
Figure 32: Diffractogramme des rayons X des échantillons (A) : SiO <sub>2</sub> , T/S-X à 650 °C (B) : TS 20 %-T.....	77
Figure 33 : Tailles des cristallites anatase des échantillons (A) : T/S 20 %-T (T = température) ; (B) : T/S-X (X = % en poids de SiO <sub>2</sub> ) calciné à 650 °C. ....	77
Figure 34: Isotherme d'adsorption et distribution de la taille des pores des nanosilices (SiO <sub>2</sub> ).....	79
Figure 35: Isotherme d'adsorption et distribution de la taille des pores du dioxyde de titane (TiO <sub>2</sub> ) .....	80
Figure 36: Isothermes d'adsorption et distribution de la taille des pores des composites (TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> ).....	81
Figure 37: Microscopie électronique à balayage (MEB) de A) SiO <sub>2</sub> , B) TiO <sub>2</sub> , C) T/S 20 % et D) EDX du T/S 20 % . ....	83
Figure 38 : Spectre XPS du composite T/S 20 % (a), Ti 2p (b), O 1s (c) et Si 2p (d).....	84
Figure 39: Spectres d'absorption IR des différents matériaux, A) silice, B) T/S-X%, C) T/S 20 %-T .....	86
Figure 40 : pH du point de charge nulle du SiO <sub>2</sub> , TiO <sub>2</sub> et T/S 20 % .....	87
Figure 41: Diffractogramme des rayons X des échantillons TiO <sub>2</sub> , T/S non dopé et dopé à l'argent .....	89
Figure 42 : Isotherme d'adsorption des composites (TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> /Ag).....	90
Figure 43: Microscopie électronique à balayage (MEB) du composite TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> /Ag 1,5 % .	92
Figure 44: Spectre XPS du composite TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> /Ag 1,5 % .....	93
Figure 45: Spectres de réflectance diffuse UV-Vis des catalyseurs non dopés et dopés à l'argent.....	94
Figure 46: Spectres de la réflectance diffuse UV-Vis des différents photocatalyseurs.....	95
Figure 47: Diffractogramme des rayons X des échantillons TiO <sub>2</sub> , T/S non dopé et dopé au Cuivre .....	97

## LISTES DES FIGURES

Figure 48: Isotherme d'adsorption des composites ( $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Cu}$ ).....	98
Figure 49: Microscopie électronique à balayage (MEB) du composite $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Cu}$ 2 % ..	100
Figure 50: Spectre XPS du composite $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Cu}$ 2 % .....	101
Figure 51 : Spectres de réflectance diffuse UV–Vis des catalyseurs non dopés et dopés au Cuivre .....	102
Figure 52: Spectres de la réflectance diffuse UV–Vis des différents photocatalyseurs.....	103
Figure 53: Cinétique de dégradation (A, A') et de minéralisation (B, B') du diclofénac (10 mg/L) en présence du $\text{TiO}_2$ pur, P25 et $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ à différentes teneurs en silice ( $C_{\text{cat}} = 0,5 \text{ g/L}$ ) .....	107
Figure 54: Cinétique de dégradation (C) et de minéralisation (D) du diclofénac (10 mg/L) en présence du $\text{TiO}_2$ pur, P25 et $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 20 % calcinés à différentes températures ( $C_{\text{cat}} = 0,5 \text{ g/L}$ ).....	108
Figure 55: Influence de la concentration du catalyseur $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 20 % sur (A) la dégradation et (B) la minéralisation du diclofénac. ....	110
Figure 56 : Influence de la Constante de vitesse de dégradation du diclofénac de sodium en fonction de la concentration en catalyseur .....	111
Figure 57: Influence de la concentration en diclofénac avec $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 20 %, (A) dégradation et (B) minéralisation.....	112
Figure 58: Influence du pH sur les cinétiques de (A) dégradation et (B) minéralisation du diclofénac en présence de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 20 % .....	114
Figure 59: Effets des différents inhibiteurs (scavengers) sur la photodégradation du diclofénac de sodium par le composite $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 20 % sous irradiation UV.....	116
Figure 60: Représentation schématique des mécanismes impliqués dans la photodégradation du diclofénac de sodium par le $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 20 % sous irradiation UV .....	117
Figure 61: Cinétique de dégradation (A) et de minéralisation (B) du diclofénac (10 mg/L) en présence du $\text{TiO}_2$ pur, P25, $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ et $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Ag}$ à différents pourcentages en argent ( $C_{\text{cat}} = 0,5 \text{ g/L}$ ).....	119
Figure 62: Cinétique de dégradation (A) et de minéralisation (B) du diclofénac (10 mg/L) en présence du $\text{TiO}_2$ pur, P25, $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ et $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Cu}$ à différents pourcentages en Cuivre ( $C_{\text{cat}} = 0,5 \text{ g/L}$ ) .....	122
Figure 63 : Influence de la concentration du catalyseur sur la minéralisation du diclofénac, (A) $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Ag}$ 1,5 % et (B) $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Cu}$ 2 %.....	125
Figure 64: Influence de la concentration du catalyseur sur la cinétique de photominéralisation du diclofénac, (A) $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Ag}$ 1,5 % et (B) $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Cu}$ 2 %.....	125

## LISTES DES FIGURES

---

Figure 65 : Constante de vitesse de minéralisation du diclofénac en fonction de la concentration en catalyseur.....	126
Figure 66 : Influence de la concentration du diclofénac en présence des catalyseurs : (A) $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Ag}$ 1,5 % et (B) $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Cu}$ 2 % . .....	127
Figure 67 : Influence de la concentration du diclofénac en présence des catalyseurs : (A) $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Ag}$ 1,5 % et (B) $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Cu}$ 2 % sur la cinétique de photodégradation. ....	128
Figure 68 : Réutilisation du même échantillon de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Ag}$ 1,5 % pour la photodégradation du DCF sous irradiation solaire ( $C_0 = 10$ ppm, 1 g/L de catalyseur et à pH libre) .....	129
Figure 69 : Réutilisation du même échantillon de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Cu}$ 2 % pour la photodégradation du DCF sous irradiation solaire ( $C_0 = 10$ ppm, 1 g/L de catalyseur et à pH libre) .....	130
Figure 70 : Constante de vitesse de dégradation du diclofénac en fonction du nombre de cycles .....	130
Figure 71 : Effets des différents inhibiteurs de radicaux libres sur la photodégradation du diclofénac de sodium par les composites A) $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Ag}$ 1,5 % et B) $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Cu}$ 2 % sous irradiation de lumière solaire.....	131
Figure 72: Représentation schématique des mécanismes impliqués dans la photodégradation du diclofénac de sodium par des composites $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Ag}$ 1,5 % et $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Cu}$ 2 % sous irradiation solaire.....	132

**Résumé**

### Résumé

Le présent travail relatif aux domaines de la nanotechnologie et de la photocatalyse hétérogène porte sur le développement d'une méthode sol-gel de synthèse des nanomatériaux composite binaire  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  et ternaire  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/(\text{Ag} \text{ ou } \text{Cu})$ , axée sur la réduction en surface des ions  $\text{Ti}^{4+}$  en  $\text{Ti}^{3+}$ . Cette méthode préconise la création des états électroniques sous la bande de conduction du  $\text{TiO}_2$  et des lacunes en oxygène. Les ions  $\text{Ti}^{3+}$  agissent comme une sous-bande interdite afin de réduire le taux de recombinaison des paires électrons/trous photogénérés.

L'analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) a montré que la méthode de synthèse proposée dans ce travail a permis d'obtenir des composites bien homogènes avec une bonne dispersion des nanoparticules de silice à la surface des nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  de manière à éviter tout effet d'agglomération des particules. L'analyse d'adsorption/désorption du  $\text{N}_2$  (BET) a montré que l'ajout des nanoparticules de silice à la surface des nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  a permis d'accroître la surface spécifique des nanocomposites synthétisés. Les analyses ATG/DSC et DRX ont montré une stabilité thermique évidente avec une cristallinité élevée qui a pour phase prépondérante l'anatase. La spectroscopie des photoélectrons-X (XPS) et l'UV-visible réflectance ont montré une réduction en surface des ions  $\text{Ti}^{4+}$  en  $\text{Ti}^{3+}$  et la présence d'Argent ou du Cuivre à la surface des matériaux ont permis d'augmenter la capacité d'absorption du  $\text{TiO}_2$  dans la région du visible. L'étude de la minéralisation photocatalytique du diclofénac sous irradiation UV a montré une excellente capacité de dégradation du composite  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  20 % avec un pourcentage de 97,03 %, et une excellente minéralisation photocatalytique par rapport au  $\text{TiO}_2$  commercial P25 (83,68 % après 120 min d'irradiation). La minéralisation du diclofénac sous irradiation solaire par les composites ternaires a montré que l'addition de l'argent ou du cuivre au sein du composite binaire permet d'améliorer l'efficacité de minéralisation avec un pourcentage de 85,33 et 86,43 % pour le matériau dopé à l'argent et au cuivre respectivement. Les expériences de recyclabilité des catalyseurs ternaires ont montré que le composite dopé au cuivre est un matériau de choix pour la dégradation du diclofénac de sodium sous irradiation solaire et ceci d'autant plus que c'est le composite ayant le métal le moins onéreux et le plus stable qui a pu être utilisé avec succès pendant cinq cycles successifs sans aucune perte notable de performance. Ce travail nous a donc permis de valoriser les ressources locales et abondantes présentes au Cameroun que sont les déchets agricoles notamment les balles de riz et le potentiel solaire.

**Mots clés :** Silice ( $\text{SiO}_2$ ), titane dioxyde ( $\text{TiO}_2$ ), photocatalyse, minéralisation, diclofénac de sodium.

**Abstract**

## Abstract

---

### Abstract

The present work in the fields of nanotechnology and heterogeneous photocatalysis focuses on the development of a sol-gel method for the synthesis of binary  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  and ternary  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/(\text{Ag or Cu})$  nanomaterial composites. This method is centered on the surface reduction of  $\text{Ti}^{4+}$  ions to  $\text{Ti}^{3+}$ , which advocates the creation of electronic states below the  $\text{TiO}_2$  conduction band and oxygen vacancies.  $\text{Ti}^{3+}$  ions act as a sub-band gap to reduce the rate of recombination of photogenerated electron/hole pairs.

SEM analysis showed that the synthesis method proposed in this work resulted in very homogeneous composites, with good dispersion of the silica nanoparticles on the surface of the  $\text{TiO}_2$  nanoparticles, and consequently avoid any particle agglomeration effect. The BET analysis showed that grafting the silica nanoparticles on the surface of the  $\text{TiO}_2$  nanoparticles increased the specific surface area of the nanocomposites synthesized. The ATG/DSC and XRD analysis showed clear thermal stability, high crystallinity, with anatase as the predominant phase. XPS and UV-visible reflectance showed a surface reduction of  $\text{Ti}^{4+}$  ions to  $\text{Ti}^{3+}$ , and the presence of Silver or Copper on the surface of the materials increased the absorption capacity of  $\text{TiO}_2$  in the visible region. The study of the photocatalytic mineralization of diclofenac under UV irradiation showed an excellent degradation capacity of the  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  20 % composite with a percentage of 97.03 %, and excellent photocatalytic mineralization compared with commercial  $\text{TiO}_2$ -P25 (83.68 % after 120 min irradiation). The diclofenac mineralization study under solar irradiation by ternary composites showed that the addition of Silver or Copper within the binary composite improved the mineralization efficiency with a percentage of 85.33 and 86.43 % for the material doped with Silver and Copper respectively. Reusing of ternary catalysts showed that the Copper-doped composite is a suitable material for the degradation of sodium diclofenac under solar irradiation, especially because it is the composite with the less expensive and most stable metal that could be used successfully for five successive cycles without any noticeable loss of performance. This work has enabled us to valorise Cameroon's local resources: agricultural waste, in particular rice husks, adding to use the solar potential.

**Key words :** Silica ( $\text{SiO}_2$ ), titanium dioxide ( $\text{TiO}_2$ ), photocatalysis, mineralization, sodium diclofenac.

# INTRODUCTION

### INTRODUCTION

La problématique de l'environnement fait désormais partie intégrante des stratégies de développement conçues et mises en oeuvre dans chaque pays au niveau national comme au niveau sectoriel.

Les activités industrielles représentent une source de pollution très importante et contribuent d'une certaine façon à la détérioration de l'environnement et de la santé publique. En Afrique, ces activités génératrices de pollution couvrent les domaines suivants : l'agro-alimentaire, la transformation du papier, les matériaux de construction, la cosmétique, les produits pharmaceutiques, les diagnostics médicales, la production d'énergie et le textile. C'est seulement avec la nouvelle prise de conscience écologique que l'on se rend compte, qu'au-delà des bénéfices et intérêts économiques, leur influence sur le milieu récepteur et l'environnement en général est loin d'être satisfaisante.

L'usage de produits pharmaceutiques s'est largement amplifié depuis de nombreuses années à travers le monde et cela n'est pas sans conséquences pour la faune et la flore aquatiques. Les sources de contamination de l'environnement sont diverses : les rejets des entreprises pharmaceutiques, les eaux usées provenant des particuliers avec 0,394 g/jour EH (équivalent-habitant) de micropolluants rejetés dont 0,059 g/jour EH [1] de produits pharmaceutiques, des élevages industriels et plus encore des centres de soins avec des charges de pollution de 500 à 1000 EH. En effet, les organismes ne métabolisant qu'une partie des produits pharmaceutiques, ils sont rejetés dans les eaux usées via leurs excréta. Ainsi, des méthodes sensibles d'analyses ont permis la détection de différents produits pharmaceutiques dans les eaux usées, les eaux de source et les eaux potables, bien que leur concentration soit généralement inférieure à 100 ng/L [1].

Si les produits pharmaceutiques se retrouvent dans l'environnement après traitements des eaux usées, c'est parce que les rendements d'abattement sont très faibles en sortie de stations de traitements des eaux usées (STEP). Ils sont de l'ordre de 20 à 50 % selon le composé [2] et sont principalement dus à la volatilisation, la biodégradation ou de l'adsorption sur les boues. Seule la biodégradation est un phénomène d'élimination alors que la volatilisation et l'adsorption sur les boues ne font que disperser le problème. De ce fait, le traitement des systèmes aquatiques pollués par les produits pharmaceutiques, en particulier le diclofenac de sodium et donc de l'amélioration de la qualité de l'eau, sont les principaux défis à relever dans les domaines technologiques relatifs à l'environnement. Les méthodes de traitement sont généralement divisées en deux grandes catégories : les méthodes destructives telles que la

réduction ou l'oxydation chimique, le traitement électrochimique, le plasma, la photocatalyse, le procédé Fenton etc ; et les méthodes non destructives telles que la coagulation, la floculation, l'adsorption, la précipitation chimique, la filtration et l'osmose. En dépit de la disponibilité de plusieurs méthodes d'élimination de ces polluants, il n'en demeure pas moins que la plupart de ces procédés ont des inconvénients : coûts de traitement élevés, faible efficacité pour des concentrations en polluants très dilués, génération d'une grande quantité de boues (pollution secondaire) et d'une forte demande en énergie. Une stratégie globale et soutenable pour le traitement des eaux usées dans les effluents et même dans les eaux naturelles est donc impérative. Les méthodes vertes qui préconisent le traitement des eaux sans introduction de produits chimiques superflus sont requises pour le développement futur des techniques d'épuration.

Actuellement, la photocatalyse est considérée comme une méthode effective et efficace pour remédier au problème de pollution des eaux [3]. L'avantage de l'utilisation de cette technologie réside au niveau de son faible coût, de sa mise en œuvre simple et facile et de son insensibilité pour les substances toxiques [4]. En outre, pour remédier totalement et de façon permanente au problème de pollution par les composés organiques, leur minéralisation est le plus souvent nécessaire, d'où l'importance et l'avantage de la photocatalyse sur le processus d'adsorption qui n'est qu'un simple processus de transfert de phase et qui ne conduit donc pas à la destruction totale de la molécule cible.

Parmi les matériaux utilisés pour la mise en œuvre du processus photocatalytique, le dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) est l'un des plus utilisés. Comparé à d'autres matériaux présentant des propriétés similaires tels que le  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CdS}$  et le  $\text{ZrTiO}_4$ ,  $\text{TiO}_2$  présente une meilleure stabilité chimique et un coût relativement bas pour sa production. De plus,  $\text{TiO}_2$  possède une activité catalytique élevée, une grande stabilité thermique, un pouvoir oxydant élevé, sa non toxicité, sa super hydrophylité, son activité biologique remarquable, et ses propriétés semiconductrices et optoélectroniques [5], le  $\text{TiO}_2$  a été intensivement utilisé dans plusieurs domaines tels que : la purification de l'eau et de l'air, la pigmentation des peintures, la fabrication des cellules photovoltaïques, la fabrication des produits cosmétiques et il est également utilisé comme capteur de gaz et de liquide [6]. Le  $\text{TiO}_2$  possède un large gap d'énergie a voisinant  $3,2 \pm 0,2$  eV et n'est photo-actif qu'en présence des photons émanant des radiations ultraviolets (UV). La formation des espèces photo-générées paires électrons/trous ( $e^-/h^+$ ) causée par la migration d'un électron de la bande de valence à une orbitale vacante de la bande de conduction, crée ainsi des sites oxydants et réducteurs. Cependant, le spectre de la lumière solaire arrivant au niveau de la surface de la terre ne contient que 3 à 5 % de radiations UV ; ce qui permet une

faible photo-activation de la surface du  $\text{TiO}_2$  pur et constitue donc l'inconvénient majeur pour sa transposition et son application à l'échelle industrielle si on utilise le soleil comme source d'irradiation. Par conséquent, plusieurs stratégies ont été développées pour déplacer la sensibilité optique de ce matériau de l'UV vers la région de la lumière visible. On peut citer entre autres : le dopage par des éléments non métalliques tels que l'azote, le soufre, le bore et le carbone [7,8], l'incorporation des métaux de transition à l'instar du Fe, du Zn, du Ni et du Co [7,9,10] ou par le couplage avec d'autres matériaux semi-conducteurs. Malheureusement, le dopage par les éléments non métalliques augmente très souvent la vitesse de recombinaison des espèces photo-générées ; ce qui provoque la diminution de l'activité photocatalytique, bien que les performances d'absorption de la lumière visible soient observées [11]. La combinaison de  $\text{TiO}_2$  avec d'autres matériaux semi-conducteurs ou support fournit une voie prometteuse pour la résolution de ce problème. L'incorporation d'autres phases au sein de la matrice du  $\text{TiO}_2$  entraîne très souvent une photo-réactivité élevée en comparaison avec le matériau pur, à cause de la formation d'une interface solide-solide qui peut améliorer le transfert et la séparation spatiale des charges. La formation d'une telle interface peut également permettre de réduire la recombinaison des espèces photo-générées. De plus, les défauts de structure à l'interface des deux solides peuvent agir comme des « points chauds » catalytiques [12]. Avec cette approche, les constituants sont sélectionnés pour assurer un transfert de charge efficace conduisant à limiter la vitesse de recombinaison des espèces photo-générées. Plusieurs travaux ont été effectués dans ce sens, incluant les matériaux composites et hybrides tels que le  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$  [13], le  $\text{ZnO}/\text{TiO}_2$  [14] et le  $\text{CdS}/\text{TiO}_2$  [15] pour ne citer que ceux-là. Cependant, en accordant seulement une attention au transfert efficace de charge, on a généralement tendance à négliger l'effet de la surface spécifique qui affecte le taux d'adsorption et donc l'efficacité photocatalytique, parce que la photocatalyse est un phénomène catalytique (catalyse hétérogène) reposant essentiellement sur l'adsorption des espèces réactives sur les sites réactifs de surface du catalyseur. Le processus de dégradation qui intervient par la suite est uniquement lié à des réactions de surface. Par conséquent, une autre stratégie implique le greffage ou le revêtement du  $\text{TiO}_2$  sur des matériaux servant de support et ayant une surface spécifique élevée, tels que le charbon actif, les zéolites, les hydroxyapatite (HAP) et l'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) [16]. Malheureusement, ces matériaux pour la plupart du temps diminuent l'activité photocatalytique à cause de l'utilisation inefficace des radiations lumineuses. Ainsi, le développement de nouveaux supports actifs est important pour l'obtention d'une activité photocatalytique améliorée du  $\text{TiO}_2$ .

Une autre stratégie pour résoudre ce problème consiste à combiner  $\text{TiO}_2$  avec la silice ( $\text{SiO}_2$ ) [17,18]. Qui est un matériau inorganique très important utilisé pour une large gamme d'applications commerciales telles que : les tamis moléculaires, les catalyseurs et dans les applications biomédicales et électriques. Il a été étudié comme support potentiel en raison de sa surface spécifique élevée, de sa structure poreuse, de sa stabilité thermique, de sa capacité à réduire efficacement l'agrégation et de sa transparence dans la plage de lumière UV [19,20]. La silice issue des sous-produits de la production de riz, en particulier des balles de riz, produit un taux de cendre d'environ 20 à 25 % de son poids [21]. Selon Ndindeng *et al.*, il y a 5 millions de tonnes de riz produites par an par les pays d'Afrique sub-saharienne ; ce qui entraîne des déchets élevés de balles de riz rejetés dans l'environnement [22]. En raison de leurs faibles résistances mécaniques, de leurs faibles valeurs nutritionnelles et de leurs faibles densités apparentes, leurs utilisations sont limitées [23]. Cependant, les cendres de balles de riz contiennent une grande quantité de silice, environ 98 % du total des composés inorganiques [24], qui peut être utilisée comme matière première pour produire des matériaux à base de silicium à valeur ajoutée avec une texture et une morphologie intéressantes. La mise en œuvre de telles substances à partir de balles de riz est très intéressante du fait qu'elles sont issues de la biomasse, qui est une source d'énergie renouvelable [25]. Au cours de la dernière décennie, ce domaine de recherche a considérablement progressé et s'est élargi, poussé par l'accent mondial mis sur les ressources durables et renouvelables. En tant que matériau chimiquement inerte, la silice poreuse joue un rôle important, en adsorption et en tant que support de catalyseur. Il peut être synthétisé artificiellement avec un certain degré de contrôle dans sa nano-morphologie [26], et cela implique généralement un processus compliqué. La plupart du temps, une grande quantité de silice amorphe est produite par réduction thermique en plusieurs étapes de la silice brute à des températures et des pressions élevées, dans des conditions extrêmement acides et énergivores, qui ont un fort impact sur l'environnement [22]. Par conséquent, il est important de développer une technique abordable, durable et respectueuse de l'environnement pour la synthèse de la silice-biogénique poreuse afin de répondre à la demande croissante. Jusqu'à présent, de nombreux travaux se sont intéressés à la synthèse des composites  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  avec différentes méthodes de synthèse telles que : l'hydrolyse thermique et solvothermique [27], la méthode sol-gel [28], la méthode hydrothermale [29], et le spray coating. [30]. Cependant, la plupart de ces méthodes utilisent l'orthosilicate de tétraéthyle (TEOS) comme précurseur de silice nécessitant plusieurs étapes de synthèse, avec des températures et des pressions élevées (donc coûteuses). En dépit de ces efforts, la mise en œuvre d'une méthode de synthèse facile de ce nanomatériau composite reste un grand challenge. Le

défi réside ici dans le développement d'une méthode qui assurera le greffage uniforme des nanoparticules de silice sur la surface des nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  avec une bonne distribution en surface et une bonne cristallinité pour améliorer les performances de ce matériau avec une faible consommation d'énergie.

De plus, pour augmenter de façon significative la capacité photocatalytique du  $\text{TiO}_2$  afin qu'il soit actif sous irradiation solaire avec une meilleure expansion au niveau de son application à l'échelle industrielle, la synthèse des matériaux composites ternaires a été rendue possible grâce à l'introduction dans la matrice du composite binaire  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ , d'autres éléments métalliques, en particulier l'argent (Ag) ou le cuivre (Cu) (un métal noble et non noble).

Les matériaux composites à base d'argent ou de cuivre ont été choisis à cause de leur faible coût (cuivre), leur abondance et leur grande activité catalytique. Une attention particulière a été aussi mise en relief sur leur forte augmentation d'absorption des radiations électromagnétiques dans la région de la lumière visible par les matériaux composites possédant en leur sein les nanoparticules d'argent ou de cuivre sous forme métallique grâce à une propriété particulière connue sous le nom de l'effet de résonance des plasmons de surface ou encore effet de résonance plasmonique de surface.

Le présent travail s'inscrit principalement dans le cadre de la mise en œuvre d'une synthèse de  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  anatase mésoporeux par une méthode sol gel simple axée sur «la réduction en surface des ions  $\text{Ti}^{4+}$  en  $\text{Ti}^{3+}$ » qui préconise la création des états électroniques sous la bande de conduction du  $\text{TiO}_2$  et des lacunes en oxygène. Les ions  $\text{Ti}^{3+}$  agissent comme une sous-bande interdite pour réduire le taux de recombinaison des paires électrons/trous photogénérés.

L'intérêt réside ici dans la mise en œuvre d'une technique simple permettant la mise en place d'une bonne dispersion, d'une bonne homogénéité, ainsi que d'une bonne cristallinité des nanoparticules de silices (obtenues à partir des balles de riz) à la surface du  $\text{TiO}_2$  pour l'augmentation et l'optimisation des propriétés photocatalytiques sous irradiation UV.

Le second défi relatif à ce travail est de synthétiser par la même méthode des matériaux composites ternaires de type  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Ag}$  et  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Cu}$  possédant au sein de leurs structures des nanoparticules d'argent métallique ( $\text{Ag}^0$ ) ou de cuivre métallique ( $\text{Cu}^0$ ) pour l'augmentation et l'optimisation de leurs propriétés photocatalytiques sous irradiation solaire; ce qui à notre connaissance, n'a pas encore fait l'objet d'une synthèse avec de la silice obtenue à partir des balles de riz ou d'une étude particulière dans le domaine photocatalytique sur le sodium diclofénac (DCF) sous irradiation solaire, pour leur valorisation et leur transposition directe en industrie dans le processus de purification des eaux contaminées par les substances

organiques récalcitrantes (polluants pharmaceutiques). De façon spécifique, il s'agira de synthétiser:

- ✚ les nanoparticules de silices à partir des balles de riz ;
- ✚ les nanocomposites binaires ( $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ ) par une méthode sol-gel simple et évaluer leurs capacités photocatalytiques sous irradiation UV ;
- ✚ les nanocomposites ternaires ( $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/(\text{Ag et Cu})$ ), par réduction chimique des ions métalliques en surface avec le sodium tétrahydroborate ( $\text{NaBH}_4$ ) et comparer leurs capacités photocatalytiques sous irradiation solaire.

L'intérêt général de ce travail est donc d'apporter une meilleure réponse dans le développement des matériaux photocatalytiques efficaces et à moindre coût dans l'application du traitement des eaux polluées par les anti-inflammatoires (DCF). Il apportera aussi une technologie idéale dans la conversion et l'utilisation de déchets issus de la biomasse c'est-à-dire les balles de riz qui pourront être valorisées pour la synthèse des matériaux photocatalytiques en industries.

Ce manuscrit est subdivisé en trois parties :

- **Le chapitre I** présente la bibliographie et l'état d'art du domaine de la photocatalyse, dans un premier temps. Ensuite, les procédés d'oxydation avancés et les propriétés du  $\text{TiO}_2$  sont donnés en détails avec les réactions mises en jeu durant la réaction photocatalytique. De plus les inconvénients du  $\text{TiO}_2$  qui limitent ses utilisations dans le domaine de la photocatalyse sont présentés en détails. En effet, l'activation et l'amélioration du  $\text{TiO}_2$  dans le domaine UV et visible sont expliquées par l'utilisation des nanosilices et des nanoparticules métalliques. Toujours dans ce chapitre, nous présentons de manière succincte les balles de riz jusqu'à la production des nanosilices et leurs structures physico-chimiques, ainsi que leurs différents domaines d'applications.
- **Le chapitre II** est consacré à la présentation des modes opératoires des synthèses des différents matériaux et aux techniques caractérisations. Nous décrirons aussi les procédures d'évaluation des propriétés photocatalytiques des matériaux préparés dans la thèse.
- **Le chapitre III**, 'Résultats et Discussion', est subdivisé en quatre parties. Les première et deuxième parties traitent respectivement des résultats des caractérisations des nanocomposites binaires ternaires. La troisième et la quatrième partie présentent les résultats de toutes les études relatives aux performances photocatalytiques vis-à-vis du diclofenac de sodium, des composites binaires et ternaires sous irradiation UV et solaire respectivement.

La conclusion générale et les perspectives terminent la partie active de ce manuscrit.

**CHAPITRE I : REVUE DE LA  
LITTERATURE**

### CHAPITRE I : REVUE DE LA LITTERATURE

#### Introduction

De nos jours, l'augmentation de l'effet de serre et l'épuisement des ressources minières constituent une préoccupation pour la plupart de nos dirigeants. Ce qui amène ainsi un grand nombre de pays à se tourner vers des sources d'énergies alternatives et renouvelables pour un développement durable. Dans cette optique, le Cameroun entend construire des centrales solaires d'une capacité de 500 MW dans les régions du Nord, de l'Extrême Nord et de l'Adamaoua grâce au fort ensoleillement de ces régions du pays. La synthèse des matériaux à partir de la biomasse et surtout de ses déchets avec des propriétés photocatalytique et photovoltaïque élevées, pourra permettre la mise sur pied d'une chaîne de production de matériaux utiles, aussi bien pour la dépollution des eaux de ces régions que pour leur ravitaillement en énergie.

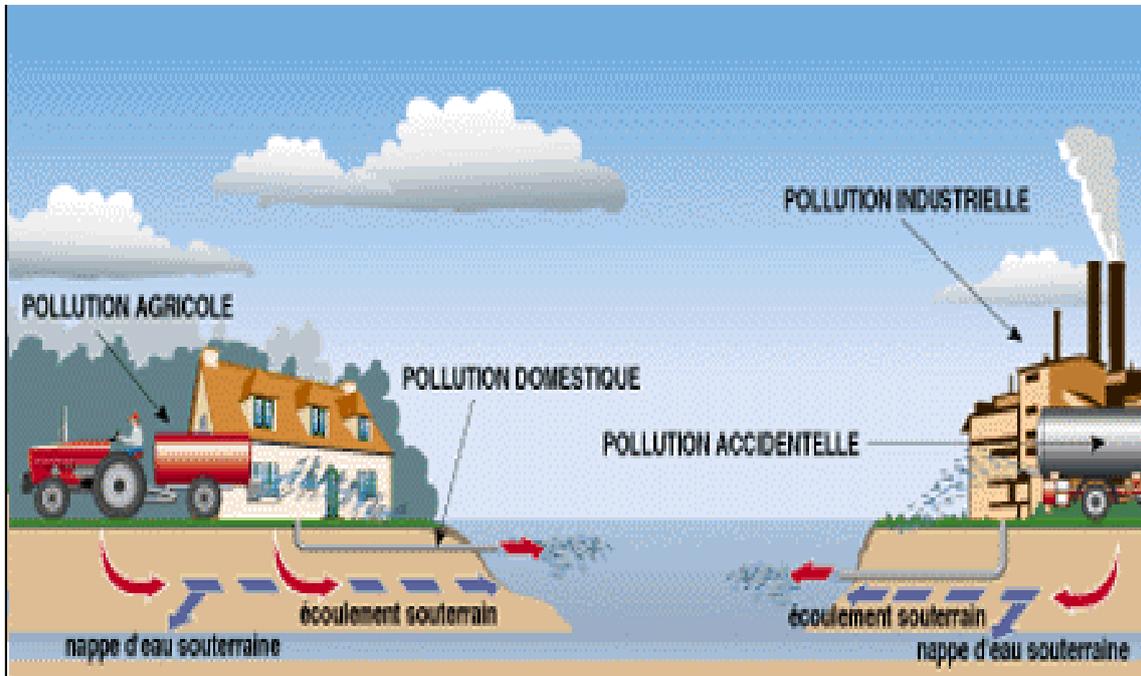
Dans ce chapitre, nous mettrons en lumière les voies de valorisation de la biomasse d'une part, sur le processus de transformation des balles de riz en silice ( $\text{SiO}_2$ ), et d'autre part sur la synthèse de matériaux de type  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  et  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{métal}$ . En outre, ces matériaux pourraient représenter une alternative pour la dégradation et la minéralisation par photocatalyse de composés organiques récalcitrants contenus dans les eaux de rejets.

#### I.1. La pollution de l'eau

Un milieu aquatique est dit pollué lorsque son équilibre naturel est modifié de façon durable. La problématique visant la pollution de l'eau est devenue une préoccupation croissante au cours du siècle dernier, car de plus en plus les déchets sont jetés dans les lacs, les rivières, et *in fine* les océans. Cette pollution résulte de la forte augmentation de la population et donc des approvisionnements alimentaires, ainsi que de la forte demande industrielle lors de leurs émissions dans les milieux aquatiques. Sans filtration ou élimination appropriées de ces polluants, ils peuvent se propager et affecter tout être vivant qui nécessite de l'eau pour vivre. En plus de nuire aux animaux, la pollution de l'eau peut également affecter les plantes, les arbres, le sol et d'autres ressources naturelles de la terre [31]. Comme représentée sur la figure 1, la pollution peut inclure :

- La pollution industrielle avec émission dans les milieux naturels : du pétrole, des huiles des raffineries, et des déchets des chantiers.
- La pollution agricole : produits phytosanitaires, engrais...
- La pollution domestique : déchets des rues de la ville et ceux des pelouses résidentielles.

- La pollution physico-chimique : comme les rejets d'eau chaude, la modification du pH des eaux, ou de leur couleur.
- Les (micro-) polluants organiques (plus ou moins) toxiques : comme les produits organo-chlorés, le benzène-toluène-xylène et leurs dérivés, les pesticides, et les résidus de médicaments..., qu'on appelle les polluants émergents.



**Figure 1:** Les différentes sources de pollution de l'eau [31].

### I.1.1. Les polluants émergents

Les substances émergentes sont un ensemble diversifié d'agents chimiques et biologiques dont les effets sur la santé humaine et les écosystèmes suscitent de plus en plus d'inquiétudes [32]. Ces polluants ne sont pas nécessairement des nouveaux produits chimiques, mais des substances qui ont longtemps été présentes dans l'environnement, et dont la présence n'a suscité aucun intérêt jusqu'à présent.

Bien que certains polluants émergents ne soient pas considérés comme toxiques, l'exposition à long terme, même à de faibles concentrations, peut avoir d'importants effets écotoxicologiques sur les organismes aquatiques et terrestres [33,34].

Ils sont généralement retrouvés dans les eaux à très faibles concentrations, allant de quelques nano-grammes à plusieurs microgrammes par litre [35]. Ces micropolluants avec des niveaux de détectabilité à l'état de traces, rendent difficile l'emploi d'instruments analytiques couramment utilisés pour détecter généralement les autres polluants [34].

Il n'existe aujourd'hui aucune réglementation qui oblige les industries à réduire leurs pollutions spécifiques au-delà des normes usuelles de rejets. Par exemple, il a été indiqué que

l'absence de résidus de pénicilline dans l'eau, malgré son utilisation étendue, est attribuée au manque de méthodes et d'équipements analytiques sophistiqués pour détecter leur présence [36].

Il existe différents groupes de polluants émergents, y compris les produits pharmaceutiques, les produits de soins personnels, les pesticides, les tensioactifs, les produits de désinfection, les édulcorants artificiels, les plastifiants, les ignifugeants, les hormones et les stéroïdes, les composés perfluorés, les nanomatériaux, etc. Le nombre des micropolluants listés récemment par le réseau NORMAN est de plus de 1000 [37].

### **I.1.2. Les résidus médicamenteux**

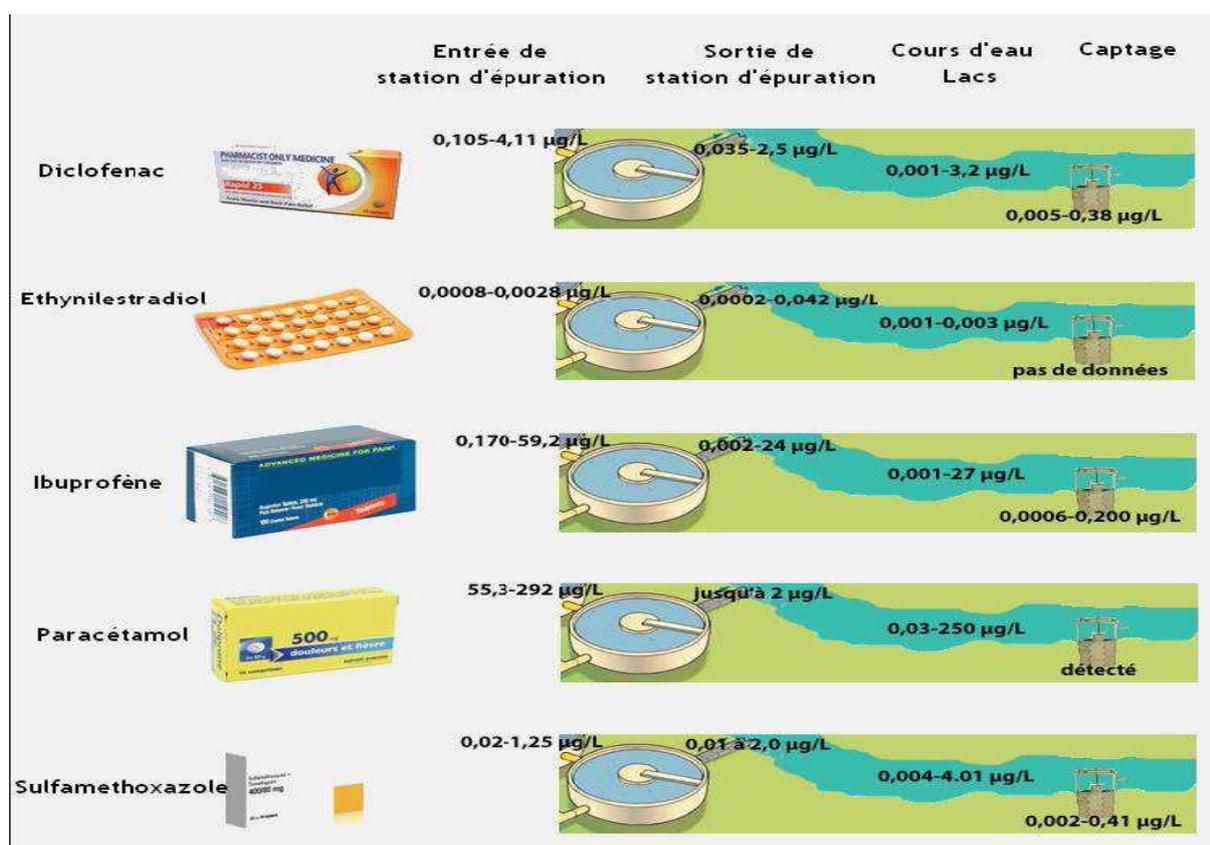
Une étude de l'Agence Française pour la Biodiversité précise que « en termes d'usages, ce sont les médicaments qui présentent le plus fort taux de substances quantifiées dans les eaux naturelles » [38]. Par exemple, lors de la production de médicaments, les industriels rejettent des principes actifs par le biais de leurs eaux de lavage. Ces rejets sont ensuite évacués vers le réseau d'eaux usées pour être traités en STEP (stations de traitements des eaux usées) des sites industriels et des collectivités publiques.

Une étude a été menée par le projet ANR AMPERES [38] (lancé en 2006 par Suez environnement et le CEMAGREF (institut de recherche pour l'ingénierie de l'agriculture et de l'environnement), puis cofinancé par l'Agence Nationale de la Recherche) visant à analyser pendant trois ans la capacité d'élimination de 21 STEP face aux micropolluants.

Dans le cadre du projet AMPERES, plus de 100 composés ont été étudiés. Il s'agit des substances prioritaires définies par la directive cadre sur l'eau (DCE), des substances pertinentes définies par la réglementation française et substances émergentes qui sont des hormones, des molécules issues de l'industrie pharmaceutique (bétabloquants, antibiotiques, antidépresseurs, analgésiques, ...), des pesticides, et des métaux.

Les résultats démontrent que les STEP arrêtaient des substances analysées d'une manière peu efficace. Ainsi, le procédé de boues activées sous aération prolongée par exemple, permet d'éliminer près de la moitié des substances étudiées. Cette technique est efficace seulement pour 85 % des 33 substances prioritaires inscrites dans la DCE. Ces dernières sont des substances qui présentent un risque significatif pour l'environnement aquatique et pour lesquelles la connaissance est insuffisante à l'heure actuelle. On peut citer par exemple le diclofénac, le 17- alpha-éthinyloestradiol (EE2), le 17-bêta-estradiol (E2), le 2,6-ditert-butyl-4-méthylphénol, le 4- méthoxycinnamate de 2-éthylhexyle, des antibiotiques macrolides, le méthiocarbe, des néonicotinoïdes 23943, l'oxadiazon, et le triallate.

Un peu moins d'une vingtaine de substances sont éliminées à moins de 30 % par les STEP. Ces substances ont été quasiment non affectées par le passage à travers le procédé biologique. On retrouve des métaux (lithium, bore, vanadium, cobalt, arsenic, rubidium, antimoine), des produits pharmaceutiques (Diclofénac, carbamazépine, diazepam, nordiazepam, doxepine, salbutamol, terbutaline, oxprenolol, propranolol, sotalol), un détergent (alkylphénol carboxylates), et des pesticides (glyphosate, AMPA, diuron, isoproturon, atrazine, simazine). Finalement, 30% des molécules organiques, 15 % des substances prioritaires et 90 % des substances pharmaceutiques se retrouvent dans les rejets en sortie des STEP à des concentrations supérieures à 100 ng.L<sup>-1</sup>. La figure 2 indique la nature, ainsi que les concentrations de plusieurs substances en entrée et en sortie de STEP, et dans les lacs.



**Figure 2:** Concentration de certains résidus médicamenteux à l'entrée et sortie des STEP, ainsi que dans les lacs [39].

Parmi les différents composés considérés en tant que polluants émergents, les produits pharmaceutiques sont particulièrement préoccupants de par leur omniprésence dans l'environnement, les milieux aquatiques, et leurs effets néfastes sur la santé. Les produits pharmaceutiques sont principalement rejetés par de nombreux biais d'évacuation hospitaliers et industriels, malgré leurs traitements par les STEP. Les principaux biais sont illustrés sur la figure 3.



**Figure 3:** Les principaux biais de rejets des polluants émergents [39].

L'impact de ces rejets sur l'environnement est lui certain et important. Par exemple, on note que ces rejets ont entraîné une diminution importante de la faune et de la flore aquatique. On peut aussi rapporter comme effet néfaste, la féminisation des caractères sexuels de certaines espèces animales et végétales, etc. [32,34].

## I.2. Impact des médicaments dans l'environnement (cas du Diclofénac)

Le diclofénac (DCF) est un anti-inflammatoire qui inhibe aussi les fonctions plaquettaires pendant une courte durée [40]. Il a été synthétisé par Alfred Sallmann et Rudolf Pfister et breveté en 1965 [41]. Il a été introduit sous le nom de Voltaren par Ciba-Geigy une entreprise pharmaceutique suisse (fusionnée à Novartis) en 1973, aujourd'hui par Glaxo Smith Kline [42]. Il a été approuvé pour la première fois par la FDA (Food and Drug Administration) en juillet 1988 sous le nom commercial de Voltaren, commercialisé par Novartis [42].

### I.2.1. Utilisation du diclofénac

#### 1) Dans la médecine humaine

Le diclofénac est principalement utilisé pour apaiser les douleurs. Il est indiqué pour le traitement des douleurs inflammatoires dans la polyarthrite rhumatoïde, l'arthrose, l'arthrite chronique juvénile, les syndromes douloureux de la colonne vertébrale, la goutte aiguë, les

douleurs post-traumatiques, les inflammations et les œdèmes postopératoires (exemple : chirurgie dentaire ou orthopédique). Il est parfois prescrit aux femmes qui ont des règles douloureuses. Il peut même être utilisé en inoculation oculaire pour soulager les pathologies ophtalmologiques qui ont été traitées chirurgicalement [43]. Il est également souvent utilisé pour traiter la douleur chronique associée au cancer, en particulier si une inflammation est également présente [44]. Il peut être appliqué par:

- ✓ Voie cutanée (gel en flacon pressurisé) ;
- ✓ Voie orale (comprimé enrobé gasterorésistant) ;
- ✓ Voie rectale (suppositoire) ;
- ✓ Voie intramusculaire (solution injectable).

### **2) Dans la médecine vétérinaire**

Le diclofénac a été très utilisé en médecine vétérinaire comme antalgique dans le traitement symptomatique et la gestion des états inflammatoires, fébriles et douloureux associés à une maladie ou à une blessure chez les animaux d'élevage. Au vu de l'effondrement du nombre de vautours en Asie du Sud, les organisations nationales et internationales de protection de la nature jugent impératif d'interdire toute utilisation du diclofénac chez les animaux d'élevage afin d'empêcher que ce produit se retrouve dans les viandes dont se nourrissent les vautours sauvages et charognards [45].

### **I.2.2. Les dangers du diclofénac sur la santé humaine**

#### **a) Des méfaits sur le cœur**

Comme tous les AINS, les médicaments à base de diclofénac ont un risque cardiovasculaire bien connu, chose qui a été rappelée et communiquée en 2018 par l'Agence du médicament. Une étude menée au Danemark sur le diclofénac a montré un risque plus élevé d'événements cardiovasculaires même à faible dose et pour des durées d'utilisation courtes (30 jours) comparé à d'autres traitements (paracétamol, ibuprofène, naproxène). Si on prend le diclofénac, surtout pendant des mois, on peut avoir : des thromboses, des accidents vasculaires cérébraux, confirme le pharmacien Fraysse. Il a cet effet paradoxal : au lieu de fluidifier le sang comme tous les anti-inflammatoires non stéroïdiens, il le coagule. Raison pour laquelle, il ne faut jamais l'associer avec l'aspirine. Il peut faire coaguler le sang plus vite en prise à long terme. Cette coagulation anormale favorise la formation de caillots de sang et amplifient les complications cardiovasculaires [46].

### **b) Des risques d'hémorragies digestives**

Les médicaments à base de diclofénac comme le Voltarène diminuent les prostaglandines qui protègent l'estomac dont on est susceptible de faire des hémorragies digestives même à court terme. Ce risque concerne avant tout les prises par voie orale. Sous forme de gel, c'est plus rare d'avoir des soucis gastro-intestinaux [46]. En 2012, une étude approfondie par les autorités européennes sur le diclofénac avait montré que cette molécule devait être :

- Contre-indiquée pour les individus atteints de maladies cardiovasculaires (insuffisance cardiaque congestive avérée, cardiopathie ischémique, artériopathie périphérique et/ou maladie vasculaire cérébrale)
- Prescrite à des patients seulement si leurs risques cardiovasculaires avaient bien été pris en compte
- Prescrite à des doses les plus faibles possible pendant les durées les plus courtes [47].

### **I.2.3. Toxicité du diclofénac comme polluant**

Suite à son importante utilisation, le diclofénac est considéré comme l'un des résidus pharmaceutiques les plus détectés dans les effluents des stations d'épuration, les estuaires, les rivières, les eaux de surface, les eaux souterraines et même l'eau potable à des concentrations plus faibles, allant du nano gramme par litre au micro gramme par litre [48]. De ce fait, il peut exister des risques pour l'environnement associés à l'utilisation, le stockage et le rejet de ce médicament, que ce soit par les industries pharmaceutiques ou par les consommateurs [48].

Le diclofénac a été confirmé comme un polluant persistant en raison de sa faible biodégradabilité [46]. Il peut se transformer en métabolites et augmente la présence des polluants organiques chlorés hautement toxiques qui peuvent difficilement être éliminés par des procédés de traitement des eaux usées conventionnels. Même un mélange de diclofénac avec d'autres produits pharmaceutiques peut augmenter l'effet de la toxicité dans un environnement aquatique [46]. Plusieurs études ont révélé que la présence de diclofénac dans les milieux aquatiques peut entraîner l'empoisonnement et le déclin des populations de poissons, de créatures aquatiques et des oiseaux. Il peut également influencer les fonctions biochimiques des poissons et conduire aux lésions tissulaires [49].

Aujourd'hui, aucune législation, française ou européenne ne prévoit de rechercher une limite de détection de chaque molécule en dessous de laquelle les résidus seraient trop nocifs. Si la biodégradabilité est un critère existant dans les procédures d'autorisation de mise sur le marché, elle n'est pas une condition décisive [50].

Des plans nationaux, comme des campagnes d'évolutions, des campagnes de surveillance exploratoires menées par la DCE, ont été mis en place afin de suivre la concentration des micropolluants. Pour pouvoir les éliminer, de nouveaux procédés ont été mis en œuvre. A ce titre, les procédés d'oxydation avancée (POAs) présentés en détail plus loin, s'imposent comme le complément ou l'alternative innovante aux techniques conventionnelles existantes telles que : le traitement biologique, le traitement physique (filtration granulaire et membranaire, nanofiltration, osmose inverse et adsorption) et le traitement chimique (coagulation, floculation, précipitation et procédés d'oxydation) [51–53].

### ➤ **Les traitements biologiques**

Le traitement biologique consiste à utiliser des souches bactériennes qui dégradent par leur métabolisme la matière organique des eaux polluées [51]. Il existe plusieurs configurations de réacteurs biologiques destinés à cet effet [54] qui offrent à cette technique de traitement des options économiques intéressantes [55]. Cependant, en plus des contraintes liées à la manipulation des souches microbiennes, cette technique présente des limites face aux polluants biorécalcitrants, le métabolisme biologique des bactéries épuratoires ne parvenant pas à les éliminer totalement [54].

### ➤ **Les traitements physiques**

Le traitement physique est essentiellement basé sur des techniques de séparation solide liquide [52]: filtration granulaire et membranaire, nanofiltration, osmose inverse et adsorption. Ces techniques de séparation impliquent cependant des coûts de maintenance liés au renouvellement ou à la régénération des supports de séparation. La technique d'électrodialyse est également citée mais son coût énergétique reste un frein important pour son application à grande échelle [55]. La dépollution de l'eau par voie physique pose par ailleurs un problème lié à la gestion durable des supports de séparation, contaminés par le polluant (membranes, résines, supports granulaires). Face à ces nombreuses contraintes, des alternatives intéressantes peuvent cependant exister au niveau de la recherche des supports de séparation peu coûteux. Dans cet ordre d'idée, le charbon actif peut constituer une option intéressante pour l'élimination des polluants organiques par adsorption. L'adsorption est connue pour être un procédé simple à mettre en œuvre et le charbon actif (CA) est l'un des adsorbants les plus utilisés de par son coût et son accessibilité [56]. Cependant, la régénération du CA, utilisée de nos jours à l'échelle industrielle, génère des coûts énergétiques élevés. Il y a donc une nécessité de trouver des techniques de régénération durables et moins coûteuses pour rendre cette filière de traitement plus attractive.

### ➤ Les traitements chimiques

Le traitement chimique de l'eau contaminée par des polluants organiques fait intervenir des réactions chimiques dans le but :

- soit de coaguler les polluants pour ensuite les enlever par des techniques de séparation [57],
- soit de dégrader les polluants par des procédés d'oxydation [53].

Pour le premier cas, il s'agit des coagulants de natures minérales ou organiques qui réagissent avec les polluants dissouts pour entraîner les phénomènes de coagulation, floculation et de précipitation. Pour le second cas, des agents chimiques oxydants tels que l'ozone ( $O_3$ ), l'eau oxygénée ( $H_2O_2$ ) et les radicaux hydroxydes ( $HO^\circ$ ) réagissent avec le polluant pour le dégrader par réaction d'oxydation. Des méthodes électrochimiques sont également proposées mais font encore l'objet d'études et de recherche pour une meilleure application à grande échelle [58]. D'une manière générale le traitement chimique de l'eau est coûteux, car les réactifs peuvent représenter 1/3 du coût total du traitement [59], et implique dans certains cas des risques de pollution supplémentaire dûs aux agents chimiques utilisés [60].

En définitive, les technologies les plus utilisées de nos jours pour le traitement des eaux sont soit inefficaces face aux polluants biorécalcitrants, soit techniquement sophistiquées et coûteuses, notamment en termes énergétiques. La plupart de ces techniques ne sont pas véritablement adaptées aux pays à faibles niveaux économiques, notamment les pays de l'Afrique subsaharienne. Ces derniers ont besoin des techniques simples dans leurs mises en oeuvre, peu coûteuses et peu énergivores, afin de faire face à la prolifération des polluants émergents dans les ressources en eaux. C'est le cas des Procédés d'oxydation avancée faisant l'objet de notre étude qui permettent la production des espèces hautement réactives [61] capables de dégrader efficacement la quasi-totalité des polluants émergents.

### **I.3. Les procédés d'oxydation avancée**

Parmi les techniques de traitement chimique d'élimination de la matière organique, il existe celles qui exploitent la forte réactivité des composés radicalaires ( $HO^\circ$  principalement) pour dégrader les polluants organiques : ce sont les procédés d'oxydation avancée (POAs). Des radicaux libres sont générés puis ils réagissent avec les composés organiques pour les dégrader en produits moins toxiques, ou les minéraliser en  $CO_2$ . Ces techniques sont particulièrement efficaces vis-à-vis des polluants difficilement biodégradables. Elles sont d'autant plus intéressantes qu'elles peuvent s'opérer dans les conditions ambiantes de température et de pression [62], contrairement à d'autres techniques qui nécessitent des conditions de températures et de pressions particulières. Ces POAs sont basés sur la génération et l'utilisation

d'un puissant oxydant, le radical hydroxyle ( $\text{HO}^\bullet$ ). Ce radical hydroxyl peut être produit par des procédés photochimiques et non photochimiques [Tableau I].

**Tableau I:** Classification des procédés d'oxydation avancés

<b>Procédés non-photochimiques</b>	<b>Procédés photochimiques</b>
Oxydation électrochimique	Photolyse de l'eau (UV/ $\text{H}_2\text{O}$ )
Electro-Fenton	Photolyse du peroxyde d'hydrogène (UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$ )
Sonolyse	Photolyse de l'ozone (UV/ $\text{O}_3$ )
Radiolyse	UV/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$
Peroxonation ( $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ )	Photocatalyse hétérogène
Procédé Fenton ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ )	Photo-Fenton ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ )

Les POAs sont très efficaces pour la dégradation des polluants organiques récalcitrants. Ils sont complémentaires aux techniques habituelles de floculation, précipitation, adsorption sur charbon actif ou osmose inverse. Cependant, dans le cas de fortes concentrations en carbone organique totale [63] ou dans le cas des rejets dont la demande chimique en oxygène est supérieure à 5 g/L (DCO > 5 g/L) [62], il devient peu intéressant d'utiliser ces POAs. L'oxydation par voie humide, ou l'incinération de l'effluent pour une charge organique très importante, seront donc privilégiées.

### **I.3.1. Procédés non-photochimiques d'oxydation avancés**

#### **a) Procédé électrochimique**

Cette technique est basée sur la génération des radicaux hydroxyles en appliquant des oscillations de faibles intensités de courant électrique (<10 ampères) à un soluté contenant du peroxyde d'hydrogène [64]. Plusieurs facteurs peuvent affecter la vitesse de la réaction tels que : la chaleur, le courant, la configuration des électrodes et leur composition. Un des grands avantages du processus électrochimique est que les électrons sont générés ou consommés par les électrodes, fournissant un réactif propre et aucune molécule nocive implicite dans le processus. Néanmoins, ce processus présente certains inconvénients tels que son coût élevé par rapport aux autres processus, la nécessité d'avoir un effluent conducteur, et donc l'ajout d'un sel dans le cas où la solution à traiter ne présente pas une bonne conductivité. Les radicaux hydroxyles peuvent être générés dans la solution à traiter par électrochimie directe ou indirecte. Dans l'électrochimie directe (oxydation anodique), les radicaux hydroxyles sont générés

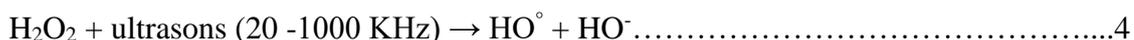
directement à la surface d'une électrode telle que PbO<sub>2</sub> ou diamant dopé au bore (BDD) par l'oxydation de l'eau. Par contre l'électrochimie indirecte (procédé électro-Fenton) utilise la réaction de Fenton pour former ces radicaux (Equations 1-3) [65].



Les procédés électrochimiques d'oxydation avancée ont montré leur capacité à éliminer efficacement les polluants toxiques et persistants aux procédés biologiques et/ou physico-chimiques (pesticides, herbicides, chlorophénols, colorants, antibiotiques, etc.) [66,67]. Cañizares *et al.*, [68] ont montré le traitement électrochimique des eaux usées contenant du 4-Nitrophénol en utilisant des anodes de diamant dopé avec du bore permettant une minéralisation complète. Ces auteurs ont rapporté que la première étape d'oxydation de ce produit était la libération du groupe nitreux du cycle aromatique, avec formation de phénol et quinones lesquels étaient oxydés ultérieurement en acides carboxyliques et par la suite en dioxyde de carbone.

**b) La Sonolyse**

La Sonolyse est une technique utilisant les ultrasons pour dégrader des polluants en milieu aqueux. La propagation dans l'eau d'une onde sonore à une fréquence ( $f > 20$  kHz) (Equation 4) [69] conduit à la formation de bulles de cavitation. A l'intérieur de ces bulles règnent des conditions extrêmes de température et de pression qui conduisent à la dissociation de l'eau et à la production des radicaux HO<sup>•</sup>, HOO<sup>•</sup>, etc.



**c) La Radiolyse**

Le phénomène de radiolyse est observé pour la première fois en 1903 par F. Giesel en irradiant de l'eau pure par les rayonnements  $\alpha$  de radioéléments naturels. Ce phénomène concerne l'ensemble des transformations chimiques provoquées par l'interaction de rayonnement ionisant avec le milieu liquide qu'il traverse. A l'échelle microscopique, l'énergie est introduite dans le milieu de façon très hétérogène, et localement intense, entraînant des ruptures de liaisons, d'où le terme « radiolyse ». Une première tentative d'interprétation de la radiolyse de l'eau pure remonte à 1914 [70], date à laquelle Debiere a émis l'hypothèse de la dissociation de l'eau en radicaux H<sup>•</sup> et HO<sup>•</sup> sous l'influence des rayonnements. En milieu aqueux, la radiolyse peut s'effectuer selon trois grandes étapes (figure 10) [71]

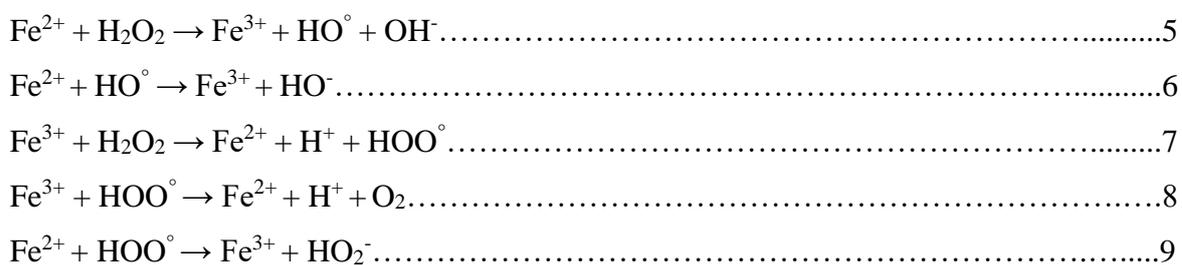
1) Etape physique : elle concerne le transfert d'énergie du rayonnement ionisant aux molécules d'eau.

2) Etape physico-chimique : elle concerne les produits de l'étape physique,  $H_2O^+$ , l'électron  $e^-$  et les molécules d'eau excitées notées  $H_2O^*$ . Cette étape a lieu entre 10-15 s [72].

3) Etape de chimie hétérogène : Après 10 à 12 s, les premières espèces radiolytiques sont généralement toutes formées. Durant les 10 à 6 s suivantes, ces espèces diffusent dans la solution en réagissant entre elles suivant de nombreuses voies. Les rayonnements peuvent être de nature différente (photons, neutrons, électrons, particules chargées lourdes). Le rayonnement le plus couramment employé est le rayonnement gamma émis soit par le  $^{60}Co$  (photon de 1,17 et 1,33 Mev), soit par le  $^{137}Cs$  (photon d'environ 660 Kev). Ces rayonnements ionisent le solvant, en produisant très rapidement (quelques dizaines de nanosecondes) des espèces radicalaires [71].

**d) Réaction de Fenton ( $H_2O_2/Fe^{2+}$ )**

La réaction de Fenton a été décrite pour la première fois par H.J.H. Fenton en 1894 [73] lorsqu'il a remarqué qu'il était possible d'activer  $H_2O_2$  avec un sel ferreux et d'oxyder par la suite l'acide tartrique. C'est plus tard, en 1934, que Haber et Weiss [74] émettent l'hypothèse que l'agent oxydant, dans la réaction de Fenton, était le radical hydroxyle ( $HO^\circ$ ) généré par la décomposition catalytique de  $H_2O_2$  en milieu acide. La réaction de Fenton consiste à mélanger dans une solution acide, du peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$ ) avec un sel ferreux jouant le rôle de catalyseur ( $FeCl_2$ ,  $FeSO_4$ ,  $7H_2O$ , etc.). En présence de  $Fe^{2+}$ , le peroxyde d'hydrogène se décompose en  $HO^\circ$  et  $HO^-$  (équation 5). Les ions  $Fe^{2+}$  peuvent aussi réagir avec les  $HO^\circ$  pour donner  $OH^-$  (équation 6). Les ions ferriques  $Fe^{3+}$  générés peuvent être réduits par réaction avec le  $H_2O_2$  en excès pour former des ions ferreux  $Fe^{2+}$  et les radicaux  $HOO^\circ$  (équation 7). A leur tour, les radicaux  $HOO^\circ$  peuvent réagir avec  $Fe^{3+}$  pour former  $O_2$  (Equation 8), et  $HO_2^-$  (équation 9).



Le taux de réaction est limité par le taux de génération du radical  $HO^\circ$  qui est directement lié à la concentration de  $H_2O_2$  et de fer en solution. En absence de composés organiques, le radical  $HO^\circ$  généré continue à réagir lentement avec le peroxyde d'hydrogène (équation 10). En revanche, en présence de composés organiques (RH), le radical hydroxyle peut former, par abstraction d'hydrogène, un radical  $R^\circ$  (équation 11).





Plusieurs paramètres peuvent influencer la cinétique des réactions du Fenton. On peut avoir entre autres :

➤ Effet de la Température

La réaction de Fenton est améliorée en augmentant la température, avec un effet plus prononcé aux températures comprises entre 5 °C et 20 °C. Au fur et à mesure que la température augmente au-dessus de 40 – 50 °C, la décomposition de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en oxygène et eau diminue.

➤ Effet du pH

En général la réaction de Fenton nécessite un faible pH [75]. Un pH < 3 est important pour garder l'ion ferrique (Fe<sup>3+</sup>) en solution. Pour un 3 < pH < 5, Fe<sup>3+</sup> sera sous forme colloïdale dans la solution. Pour un pH au-dessus de 5 (pH > 5), les ions Fe<sup>3+</sup> précipitent sous forme de Fe(OH)<sub>3</sub> et décomposent H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en oxygène. Goel *et al.*, [76] ont étudié l'efficacité du réactif de Fenton (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup>) pour la dégradation du naphthalène présent dans les eaux brutes destinées à la consommation humaine. Différents pH (pH 4,0 et pH 7,0) ont été utilisés pour tester l'action combinée de différentes concentrations de peroxyde d'hydrogène/fer ferreux, ou l'action du peroxyde seule. Les meilleurs résultats ont été obtenus en utilisant l'action combinée peroxyde d'hydrogène/Fe<sup>2+</sup>. Pour des concentrations relativement élevées en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (10 à 12 mg/L), le peroxyde d'hydrogène en présence de Fe<sup>2+</sup> (30 mg/L de Fe<sup>2+</sup>) permet d'obtenir des taux d'élimination du naphthalène de 99 % et 96 % à des pH respectifs de 4 et 7. L'action seule du peroxyde d'hydrogène est quasiment inefficace pour l'oxydation du naphthalène.

**e) Peroxonation H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub>**

La combinaison de l'ozone avec le peroxyde d'hydrogène constitue une autre manière d'augmenter la production en radicaux hydroxyles. Ce système combiné est plus efficace que l'ozonation seule. Ce procédé peut être employé dans le cas où la réaction d'ozonation suit un régime cinétique lent. Dans ce procédé, les radicaux hydroxyles, principaux oxydants de la peroxonation, sont formés par réaction entre l'ozone et le peroxyde d'hydrogène (Equation 12) [77]. Ce procédé est affecté par de nombreux paramètres tels que la température, le pH, les réactions consommant les OH<sup>°</sup> et le type de polluant ainsi que la faible solubilité de O<sub>3</sub> [78].



**I.3.2. Procédés photochimiques d'oxydation avancés**

Les procédés photochimiques d'oxydation avancés permettent la production des radicaux hydroxyles par la photolyse directe de l'eau (H<sub>2</sub>O), ou d'un additif (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>) (Equations 13-16) ou par l'excitation d'un semi-conducteur (équations 17-20). Les méthodes

les plus utilisées pour la génération du radical hydroxyle par les POAs photochimiques sont présentées dans le Tableau II.

**Tableau II:** Génération du radical hydroxyle par des procédés photochimiques [79].

<b>Procédés photochimiques</b>	<b>Réactions</b>	<b>Longueur d'ondes</b>	<b>Eq</b>
UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	$H_2O_2 + hv \rightarrow 2HO^\circ$	$\lambda < 300 \text{ nm}$	13
UV/O <sub>3</sub>	$O_3 + H_2O + hv \rightarrow 2HO^\circ + O_2$ $O_3 + OH^\circ \rightarrow HOO^\circ + O_2$	$\lambda < 310 \text{ nm}$	14 15
UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /O <sub>3</sub>	$2 O_3 + H_2O_2 + hv \rightarrow 2 HO^\circ + 3 O_2$	$\lambda < 310 \text{ nm}$	16
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>2+</sup>	$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + HO^\circ + OH^-$	$\lambda < 580 \text{ nm}$	17
UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>3+</sup>	$Fe^{3+} H_2O + hv \rightarrow Fe^{2+} H^+ + OH^\circ$		18
UV/TiO <sub>2</sub>	$TiO_2 + hv \rightarrow TiO_2 (e^- + h^+)$ $TiO_2 (h^+) + OH^- \rightarrow TiO_2 + HO^\circ$	$\lambda < 390 \text{ nm}$	19 20

**a) Photolyse de l'eau (UV/H<sub>2</sub>O) et des substances chimiques**

Lorsque l'eau à l'état liquide est soumise à un rayonnement UV de longueur d'onde inférieure à 185 nm, le phénomène le plus probable découlant de son absorption est la rupture homolytique de deux liaisons O-H et la génération du radical hydroxyle (équation 21).



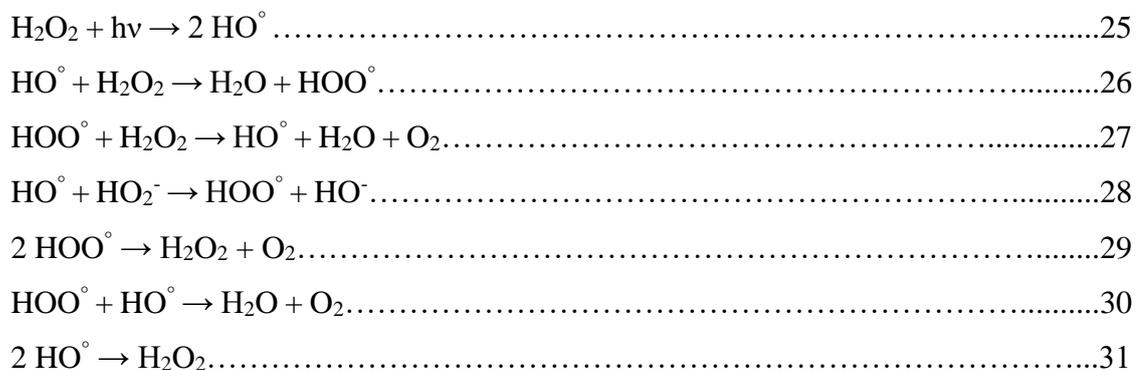
En raison de l'absorption de l'air, il est nécessaire de faire le vide dans les appareils travaillant à ces faibles longueurs d'ondes appelées généralement Ultraviolet du vide (Vaccum Ultraviolet (VUV) en anglais). Faute d'autres réactifs, les radicaux primaires peuvent former du peroxyde d'hydrogène (équation 22), et les radicaux hydrogènes peuvent réagir avec le dioxygène pour former le radical hydroperoxide (équations 23-24).



Durant la photochimie, les photons sont également absorbés par des substrats, ce qui entraîne la rupture des liaisons chimiques entre les différents atomes constitutifs de ces molécules. Comme chaque substance à une longueur d'onde optimale de captation, le spectre UV-Visible se prête donc à une large gamme de substances chimiques [79].

**b) Photolyse du peroxyde d'hydrogène (UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)**

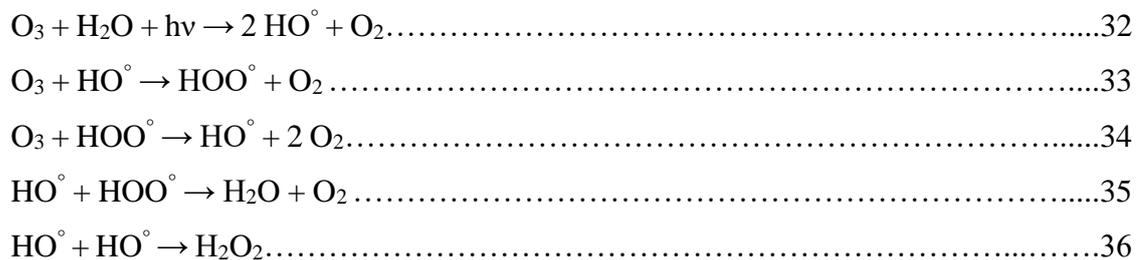
Le procédé UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> se base sur l'absorption des photons par le peroxyde d'hydrogène provoquant son excitation électronique et la rupture de la liaison O-O formant deux radicaux hydroxyles (équation 25) qui participent également, par des réactions secondaires, à la décomposition du peroxyde d'hydrogène selon les équations (équations 26-31) [80].



Pour être efficace, ce procédé nécessite des longueurs d'ondes inférieures à 300 nm. Ainsi, les eaux turbides contenant des composés organiques peuvent absorber les rayonnements UV, d'où la nécessité d'augmenter la dose d'UV, ce qui augmente le coût du processus. Ce procédé est souvent utilisé pour la décontamination des eaux souterraines et pour l'élimination des polluants tels que trichloréthylène (TCE), tétrachloréthylène, et du benzène [81], Ce procédé est utilisé aussi pour supprimer des esters phosphoriques de l'eau potable [82].

**c) Photolyse de l'ozone (UV/O<sub>3</sub>)**

Le traitement avec l'ozone (O<sub>3</sub>) peut également être amélioré au moyen du rayonnement ultraviolet pour produire davantage de radicaux hydroxyles (équation 32-36). L'ozone présente un maximum d'absorption des radiations UV à 254 nm ; ce qui conduit à la production de puissants oxydants pour éliminer les polluants organiques et les microorganismes.



Le procédé UV/O<sub>3</sub> est plus efficace que UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pour la génération des radicaux hydroxyles, pour des concentrations égales en oxydants et en utilisant des lampes UV à basse pression. Cette efficacité plus importante est due au coefficient d'extinction molaire à 254 nm de O<sub>3</sub> (3600 M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>) qui est largement supérieur à celui de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (18,6 M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>) [62]. Ainsi, une dose UV ou une concentration de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> plus importante sont nécessaires pour générer le même nombre de radicaux hydroxyles par UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> que par UV/O<sub>3</sub>. Ce couplage (UV/O<sub>3</sub>) a

été étudié pour le traitement d'effluents contenant divers types de polluants organiques tels que les pesticides, les herbicides et les colorants [83].

**d) Procédé UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub>**

L'addition de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> au procédé UV/O<sub>3</sub> accélère la décomposition de l'ozone résultant en une augmentation de radicaux hydroxyles. Ce procédé UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub> permet une réduction considérable du carbone et une minéralisation rapide des polluants. C'est le procédé le plus efficace pour les effluents fortement pollués. Ce procédé est la combinaison des deux systèmes UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et UV/O<sub>3</sub>. L'équation globale de ce procédé UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub> est alors obtenue (équation 37).



Mandavgane *et al.*, [84] ont étudié la dégradation de l'acide salicylique par différents procédés : photoperoxone (UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub>), photofenton (UV/Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) photoperoxydation (UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) et photolyse (UV). Ces auteurs ont trouvé une dégradation plus rapide avec le procédé UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub>.

**e) Procédé de photo-Fenton (UV/Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)**

Le procédé photo-Fenton est en fait le couplage du procédé Fenton à une source d'irradiation naturelle ou artificielle. En effet, la réaction de Fenton (équation 38), utilise le fer comme catalyseur pour produire des radicaux hydroxyles en présence du peroxyde d'hydrogène. Le procédé photo-Fenton utilise en plus des rayonnements UV-Vis (λ < 580 nm) pour augmenter le taux de radicaux libres en stimulant la réduction du Fe<sup>3+</sup> en Fe<sup>2+</sup> (équation 39).



En fait, la réaction limitant l'action catalytique du fer dans le procédé de Fenton (sans irradiation) est la réaction de réduction du Fe<sup>3+</sup>. Ainsi, l'irradiation permet la régénération des ions ferreux (Fe<sup>2+</sup>) par photoréduction des ions ferriques (Fe<sup>3+</sup>) sans consommer de peroxyde d'hydrogène, tout en formant un radical hydroxyle [85].

Le procédé de photo-Fenton a été d'abord étudié par les chercheurs dans l'atmosphère pour clarifier les mécanismes naturels de la production du radical hydroxyle HO<sup>°</sup> [86] et l'oxydation de plusieurs polluants dans les gouttelettes d'eau atmosphériques comme le *t*-butyl methyl ether (MTBE) utilisé comme un additif dans l'essence [87]. Ce procédé de photo-Fenton se produit naturellement dans l'atmosphère. En effet, les gouttelettes d'eau contiennent du peroxyde d'hydrogène et des ions 'fer' qui est source de radicaux HO<sup>°</sup>, en particulier sous irradiation solaire par réaction photo-Fenton.

Ce n'est qu'au début des années 1990, qu'il a été introduit comme technologie de traitement des eaux usées, où il a été appliqué avec succès pour traiter une large variété de contaminants, tels que les colorants [88], les phénols [89], les pesticides [90], les polluants pharmaceutiques [91] et les bactéries [92].

Ormad *et al.*, [93] ont comparé la dégradation d'une solution de 2,4-dichlorophenol (DCP) par les procédés de Fenton et photo-Fenton. Ces auteurs ont trouvé que la dégradation du (DCP) au moyen de la réaction de photo-Fenton est fortement améliorée : une minéralisation de 78 % a été atteinte en présence de 10 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et 10 mg/L Fe (II).

Des procédés de Fenton, électro-Fenton, sono-électro-Fenton et photo-électro-Fenton ont été appliqués pour la dégradation du phénol [89]. Les auteurs ont montré une efficacité plus importante du traitement photo-électro-Fenton. Après 30 min, l'élimination complète du phénol et une minéralisation de 64 % a été observée après 30 min. L'efficacité de la dégradation a été observée dans cet ordre : photo-électro-Fenton > sono-électro-Fenton > électro-Fenton > Fenton.

L'inconvénient majeur du procédé photo-Fenton est la nécessité de travailler à faibles valeurs de pH. Un pH de 2,8 a été fréquemment trouvé comme valeur optimale [94]. En effet, à ce pH la précipitation n'a pas encore eu lieu et l'espèce dominante de fer en solution est [Fe(OH)]<sup>2+</sup>. Au-delà des valeurs de pH comprises entre 3,0 et 5,0, le fer (Fe<sup>2+</sup> et Fe<sup>3+</sup>) est susceptible de précipiter et former des hydroxydes de fer, induisant ainsi une faible activité catalytique.

### **I.4. La photocatalyse hétérogène**

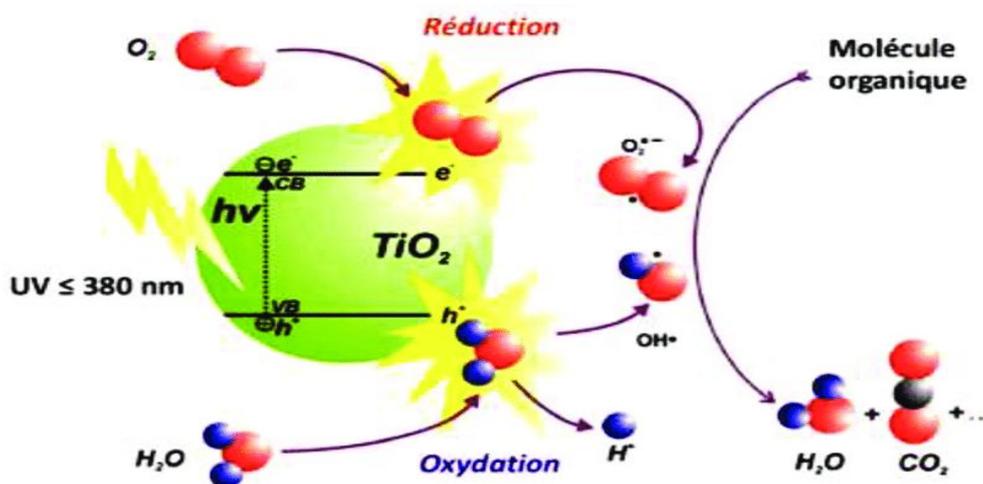
Le traitement de l'eau par photocatalyse hétérogène repose sur la propriété de certains matériaux à produire des radicaux libres sous l'effet de la lumière [95]. Cette technique attire l'attention du monde de la recherche depuis les travaux de Fujishima et Honda en 1972 [96]. Lorsque certains matériaux photoréactifs reçoivent une quantité d'énergie lumineuse (photons) suffisante, leurs électrons migrent d'une zone de niveaux inférieurs d'énergie (bande de valence) vers des zones de niveaux supérieurs (bande de conduction). A l'échelle atomique du matériau, cette transition énergétique se déroule de part et d'autre d'un domaine appelé bande « interdite ». Le phénomène de migration électronique génère des charges positives et négatives respectivement sur la bande de valence (BV) laissée par les électrons et sur la bande de conduction (BC) ayant reçues les électrons [97]. Les charges photogénérées diffusent vers la surface du matériau pour réagir avec les molécules d'eau et/ou d'oxygène (par cession ou acceptation d'électrons) et former des radicaux libres. Ces derniers déclenchent ensuite des

réactions d'oxydation et de réduction pour dégrader les polluants présents en solution [98]. La figure 4 présente l'interaction entre ces radicaux et le polluant, (qui se fait sur la surface du matériau, pour la plupart des cas), une série de cinq étapes est nécessaire, à savoir :

- 1) Le transfert du polluant de la phase liquide (ou gazeuse) vers la surface à travers la couche limite ;
- 2) L'adsorption en surface du matériau ;
- 3) La réaction de la molécule adsorbée avec les sites actifs du matériau et les radicaux produits par ce dernier ;

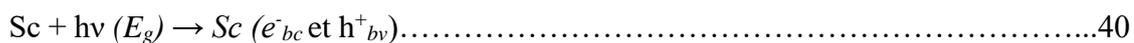
Ce sont ces trois étapes qui caractérisent la réaction de surface. Les deux dernières sont :

- 4) La désorption des produits de la réaction ;
- 5) Le transfert du produit de la couche limite vers la solution.



**Figure 4:** Schéma de principe de la photocatalyse hétérogène [99].

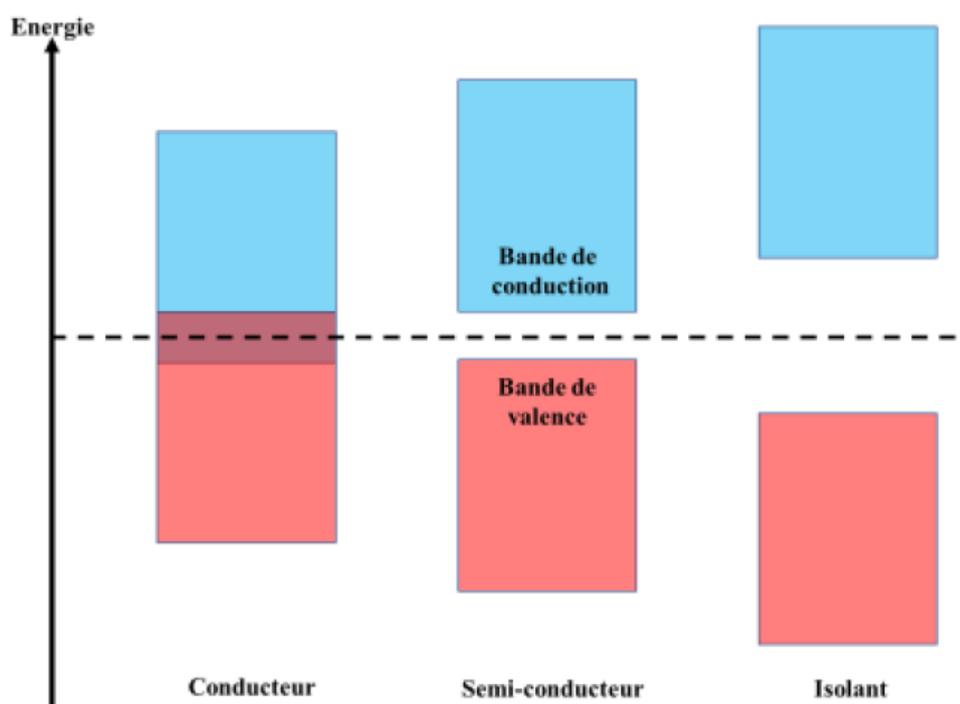
Dans les conditions de mesures standardisées (pH = 1), les radicaux hydroxyles ( $\text{HO}^\bullet$ ) possèdent un potentiel d'oxydation de 2,8 V, ce qui leur confère une forte capacité à réagir avec les molécules organiques et à les dégrader à des vitesses de l'ordre de  $10^{-9}$ - $10^{-6} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  [100]. Adaptée des travaux de Linsebigler *et al.*, [99], l'Equation 40 est une illustration de la réaction chimique conduisant à l'apparition des charges ( $e^-$  et  $h^+$ ) dans un matériau semi-conducteur (Sc).



$E_g$  est la quantité d'énergie « utile » absorbée par le matériau pour totalement transiter le gap énergétique de la bande interdite. Sa valeur varie en fonction de la nature des semi-conducteurs et de leur structure cristalline.

### 1.4.1. Semi-conducteurs potentiels pour la photocatalyse

Les semi-conducteurs sont notamment définis par la largeur de leur bande interdite (bandgap) qui correspond à l'écart énergétique entre la BV et la BC du matériau. Dans le cas d'un matériau conducteur, les BC et BV ne sont pas séparées énergétiquement (Tableau III). Un semi-conducteur se caractérise par une énergie de gap située entre 0,5 et 5 eV, alors qu'un isolant possède un large bandgap supérieur à 5 eV (Figure 5).



**Figure 5:** Représentation schématique d'un conducteur, d'un semi-conducteur et d'un isolant [103].

**Tableau III:** Energie de bande interdite et longueur d'onde d'activation de quelques semi-conducteurs [101].

Semiconducteurs	Niveau d'énergie BV (± 0.1 eV)	Niveau d'énergie BC (± 0,1 eV)	Eg (eV)	Longueur d'onde correspondante (nm)
TiO <sub>2</sub>	+ 3,1	- 0,1	3,2	390
SnO <sub>2</sub>	+ 4,1	- 0,3	3,9	318
ZnO	+ 3,0	- 0,2	3,2	390
ZnS	+ 1,4	- 2,3	3,7	336
Cds	+ 2,1	- 0,4	2,5	497
Gap	+ 2,2	- 1,0	2,3	540

D'un point de vue mécanistique, la dégradation photocatalytique des polluants à la surface de ces matériaux est généralement décrite suivant 4 principales étapes successives [99].

➤ **Première étape** : activation du photocatalyseur

Cette étape correspond à la formation de paires « électrons-trous » au sein du semiconducteur, sous l'effet d'un rayonnement d'énergie suffisante pour traverser la bande interdite. La création de charges induites par l'adsorption des photons est représentée par l'équation 56. Les charges créées traduisent l'état activé du matériau suite à une absorption d'énergie électromagnétique ( $E_g$ ) de longueur d'onde  $\lambda$  (équation 41).

$$E_g = \frac{hc}{\lambda} \dots\dots\dots 41$$

Avec  $h$  (J.s) la constante de Planck ;  $C$  ( $m.s^{-1}$ ) la célérité de la lumière ;  $\lambda$  (m) la longueur d'onde du rayonnement UV.

➤ **Deuxième étape** : séparation des charges

La durée de vie des charges (trous et électrons) est de l'ordre de quelques nanosecondes [99] et au cours de ces brèves périodes, les charges positives et négatives doivent rester séparées pour empêcher le phénomène de recombinaison des charges. La recombinaison doit être évitée afin que les charges créées entraînent le processus de dégradation du polluant jusqu'à son terme. Ce phénomène indésirable varie d'un matériau semiconducteur à l'autre et est un facteur de baisse des rendements de procédés qui pose des contraintes en matière de choix judicieux du matériau approprié.

➤ **Troisième étape** : oxydoréduction

Les charges positives et négatives migrent ensuite jusqu'à la surface du matériau et réagissent avec les molécules adsorbées par cession (réaction d'oxydation) ou acceptation (réaction de réduction) d'électrons. Ces charges réagissent avec les molécules d'eau et d'oxygène suivant les Equations 42 et 43.



L'oxygène joue le rôle d'accepteur d'électrons pour former les radicaux superoxydes alors que les molécules d'eau jouent le rôle de donneurs d'électrons pour former des radicaux hydroxydes. D'autres composés chimiques tels que le peroxyde d'hydrogène, les ions hydroxydes et autres composés (R-H) interviendraient également dans la formation des radicaux et même contre les phénomènes de recombinaison des charges (Equation 44).



### ➤ **Quatrième étape** : dégradation des molécules organiques

Les composés radicalaires formés à la surface du catalyseur ( $\text{HO}^\circ$ ,  $\text{O}_2^\circ$ ,  $\text{R}^\circ$ ) réagissent ensuite avec les polluants (molécules organiques, métaux) pour les minéraliser ou modifier leur état d'oxydation. En raison de plusieurs phénomènes limitants, au lieu d'être minéralisés (équation 45), les molécules organiques (MO) peuvent être transformés en produits intermédiaires de dégradation de natures diverses.



PI : Produits intermédiaires de dégradation

La photocatalyse présente plusieurs avantages et dépend d'un certain nombre de paramètres qui sont développés dans les paragraphes suivants.

### **I.4.2. Avantages de la photocatalyse**

La photocatalyse présente plusieurs avantages :

- Technologie destructive et non sélective ;
- Possibilité de minéraliser totalement les composés organiques (formation de  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{CO}_2$  et autres espèces) ;
- Fonctionnement à température et pression ambiantes ;
- Utilisations des catalyseurs très souvent peu toxiques, actifs sous différentes formes physiques et bons marchés ;
- Efficacité pour de faibles concentrations en polluants ;
- Nécessité d'une faible consommation d'énergie dans le domaine du visible.

### **I.4.3. Facteurs influençant l'activité photocatalytique hétérogène**

Au cours de la photocatalyse hétérogène, plusieurs paramètres opératoires tels que la concentration en photocatalyseur, la concentration initiale en polluant, le pH de la solution à traiter, l'intensité lumineuse et la longueur d'onde, l'oxygène dissous...peuvent influencer l'efficacité du processus.

#### **a) Influence de la concentration en catalyseur**

La concentration optimale en catalyseur dépend des conditions expérimentales et de la géométrie du photoréacteur. Herrmann [102] a reporté que la vitesse initiale de dégradation d'une grande variété de matières organiques, en utilisant un photoréacteur statique ou dynamique, est directement proportionnelle à la concentration du catalyseur à faible concentration puis devient indépendante de la concentration du catalyseur [ $\text{TiO}_2$ ]. Un optimum est atteint correspondant à l'absorption complète des photons par le  $\text{TiO}_2$ . Pour des grandes concentrations en catalyseur, la solution devient opaque et un effet d'écran apparaît, empêchant

la pénétration de la lumière au centre du réacteur et par conséquent affecte le rendement photocatalytique de la réaction.

**b) Influence de la concentration du polluant : modèle de Langmuir-Hinshelwood**

Généralement, la cinétique de dégradation d'un composé suit le modèle de Langmuir-Hinshelwood confirmant le caractère hétérogène du système photocatalytique [102]. Ce modèle permet d'évaluer la vitesse de dégradation d'un polluant organique à différentes concentrations. Il a été développé à l'origine pour décrire des réactions hétérogènes en phase gazeuse. Il a été employé par la suite pour la première fois par Ollis [103] afin de décrire des réactions liquide-solide. Les hypothèses sur lesquelles sont fondées ce modèle sont les suivantes:

- À l'équilibre, le nombre de sites d'adsorption est fixe.
- Une seule molécule de substrat est adsorbée par site d'adsorption (adsorption en monocouche)
- L'énergie d'adsorption est identique pour tous les sites d'adsorption et indépendante du taux de recouvrement de la surface.
- L'adsorption est rapide par rapport aux réactions secondaires du substrat en solution.
- Seules les molécules adsorbées à la surface du catalyseur réagissent.

Si ces hypothèses sont vérifiées, la vitesse de dégradation photocatalytique  $v$  est proportionnelle au taux de recouvrement  $\theta$  de la surface du catalyseur par le polluant c'est-à-dire à la quantité de substrat adsorbé à la surface de catalyseur [104].

$$V = -\frac{dC}{dt} = k\theta = k \frac{Q_e}{Q_{max}} \dots\dots\dots 46$$

La quantité de substrat adsorbé à l'équilibre  $Q_e$  dépend de la concentration en solution à l'équilibre  $C_e$  :

$$Q_e = \frac{KQ_{max}C_e}{1+K.C_e} \dots\dots\dots 47$$

Le taux de recouvrement  $\theta$  s'écrit :

$$\theta = \frac{K.C_e}{1+K.C_e} = \frac{Q_e}{Q_{max}} \dots\dots\dots 48$$

L'expression de la vitesse s'écrit donc :

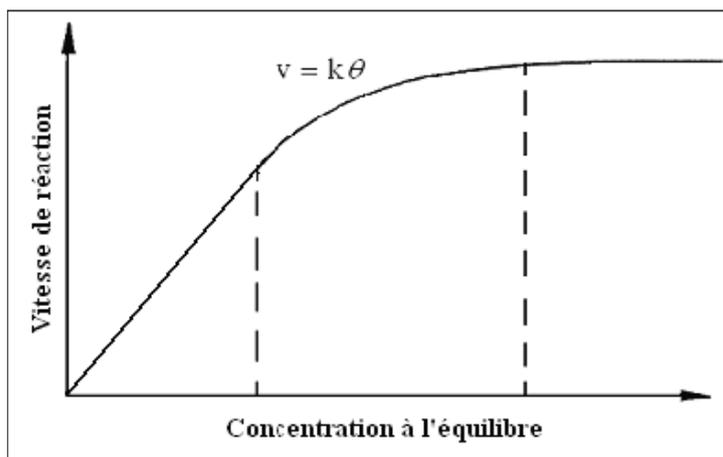
$$V = \frac{k.K.C_e}{1+K.C_e} \dots\dots\dots 49$$

- $v$  : vitesse de la réaction ( $\mu\text{mol/L/min}$ )
- $\theta$  : taux de recouvrement de la surface du catalyseur par le substrat
- $k$  : constante cinétique de dégradation ( $\mu\text{mol/L/min}$ )
- $K$  : constante d'adsorption du substrat ( $\text{L/mmol}$ )
- $C_e$  : concentration à l'équilibre du polluant ( $\text{mmol/L}$ )

Pour des faibles concentrations en polluants, le produit  $KC_e$  devient négligeable devant 1 ( $KC_e \ll 1$ ), la vitesse de réaction devient directement proportionnelle à la concentration en polluant, la réaction est alors du premier ordre, elle s'écrit selon l'équation 50.

$$V = k'C_e = k.KC_e \dots \dots \dots 50$$

Pour de grandes concentrations en polluants,  $KC_e \gg 1$ , la vitesse de réaction devient égale à  $k$ , elle est maximale et d'ordre zéro [102,105].



**Figure 6:** Variation de la vitesse de réaction en fonction de la concentration à l'équilibre [104].

**c) Influence du pH de la solution**

Le pH est l'un des facteurs opérationnels les plus importants car il influence la charge de surface du catalyseur. En raison de la nature du catalyseur utilisé, toute variation du pH affecte la charge de surface du photocatalyseur. De nombreux rapports sont basés sur le point de charge nulle (PCN) du  $TiO_2$  pour expliquer l'impact du pH sur les performances d'oxydation photocatalytique [106,107]. Le PCN est le pH pour lequel la charge de surface du  $TiO_2$  est nulle ou neutre. Au PCN du  $TiO_2$ , l'interaction entre les particules du photocatalyseur et les contaminants de l'eau est minimale en raison de l'absence de forces électrostatiques. Lorsque le pH est inférieur au PCN du  $TiO_2$ , la charge de surface du catalyseur devient positive et exerce progressivement une force d'attraction électrostatique vers les composés chargés négativement. De telles attractions entre  $TiO_2$  et les composés organiques anioniques chargés peuvent augmenter l'adsorption sur la surface du catalyseur et favoriser les réactions photocatalytiques [108]. Ceci est particulièrement important lorsque les composés organiques anioniques sont présents à faible concentration. À un pH supérieur au PCN ( $TiO_2$ ), la surface du catalyseur sera chargée négativement et repoussera les composés anioniques dans l'eau, mais seront plus favorables à destruction des composés organiques cationiques. Différentes valeurs de pH affecteront différemment la densité de charge de surface du catalyseur au  $TiO_2$  [109].

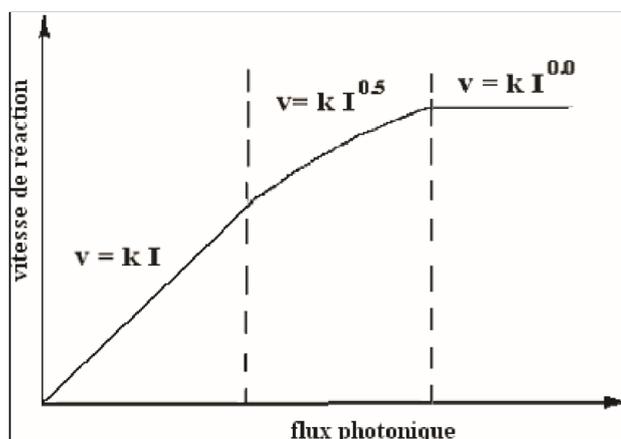
Le PCN du TiO<sub>2</sub> Degussa P25 a été mesuré, et l'on a obtenu un pH = 6,25 [110]. Dans des conditions acides, la charge positive sur la surface de TiO<sub>2</sub> augmente à mesure que le pH diminue, tandis qu'au-dessus de pH = 6,25 (Equation 51), la charge négative sur la surface du TiO<sub>2</sub> augmente à mesure que le pH augmente (équation 52).

De plus, le pH de la solution affecte la formation de radicaux hydroxyyles par réaction des ions hydroxydes avec des trous photo-induits sur la surface de TiO<sub>2</sub>.



**d) Influence de l'intensité lumineuse et de la longueur d'onde**

Les réactions photocatalytiques sont dépendantes de l'intensité de la source lumineuse utilisée. Les sources lumineuses émettant différentes longueurs d'onde auront un effet important sur la vitesse de réaction photocatalytique en fonction des types de photocatalyseurs utilisés (phase cristalline, composition anatase-rutile, etc.). En utilisant du Degussa P25 TiO<sub>2</sub> commercial, qui contient 80 % d'anatase et 20 % de rutile, un rayonnement de longueur d'onde  $\lambda < 380 \text{ nm}$  est suffisant pour l'activation du photocatalyseur. Plusieurs auteurs [102,103] ont montré que la dégradation photocatalytique est proportionnelle au flux lumineux, ce qui confirme le caractère photo-induit de l'activation du processus catalytique. En effet, pour un flux lumineux inférieur à  $20 \text{ mW.cm}^{-2}$ , la vitesse de réaction est proportionnelle à l'intensité du flux lumineux  $I$  (ordre 1 :  $v = k I$ ), puis varie en fonction de  $I^{0,5}$  ( $v = k I^{0,5}$ ), indiquant qu'une valeur trop élevée du flux lumineux entraîne une augmentation du taux de recombinaison des paires électron-trou. Aux intensités élevées, la vitesse de réaction est constante ( $v = k I^0$ ) (figure 7).



**Figure 7:** Influence de l'intensité du flux photonique sur la vitesse de dégradation photocatalytique [104].

Kaneco *et al.*, [111] ont rapporté que l'efficacité de la dégradation du bisphénol A (BPA) sous irradiation solaire augmentait rapidement pour des intensités lumineuses allant jusqu'à 0,4 mW.cm<sup>-2</sup>, et au-dessus de cette intensité, l'efficacité augmentait progressivement [112].

#### e) Minéralisation des polluants organiques

L'un des défis majeurs de la photocatalyse hétérogène à base de TiO<sub>2</sub>, est la minéralisation complète des polluants organiques récalcitrants. En fonction des conditions de réaction, les composants organiques peuvent être entièrement minéralisés en produits finaux suivants :

Molécules organiques (C, H) → CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O.....	53
Composés organiques (C, H, N) → CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O + HNO <sub>3</sub> .....	54
Composés organiques (C, H, Cl) → CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O + HCl.....	55

En raison des réactions qui ont lieu à la surface du photocatalyseur, la diffusion des molécules vers la surface du catalyseur est l'étape déterminant la vitesse. En phase liquide, il se produit la décomposition des divers produits intermédiaires générés. Dans certains cas, ces produits intermédiaires peuvent désactiver (empoisonner) la surface du catalyseur [113].

Le taux de minéralisation dépend aussi d'un certain nombre de paramètres notamment l'intensité du rayonnement UV ou la nature et les propriétés physico-chimiques du catalyseur.

### I.5. Le dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>)

#### I.5.1. Généralité sur le Titane Dioxyde (TiO<sub>2</sub>)

Le dioxyde de titane est largement utilisé depuis de nombreuses décennies dans l'industrie, les peintures.... L'intérêt scientifique pour ce composé n'a cessé de croître depuis les années 1970, depuis la découverte de Fujishima et Honda [114] en 1972 de la dissociation photoélectrocatalytique de l'eau en présence de TiO<sub>2</sub>. Cet engouement s'est encore accru en 1991, après l'invention par Grätzel [115] d'une cellule solaire à partir de TiO<sub>2</sub> basée sur le principe de la photosynthèse. Les propriétés photocatalytiques et photovoltaïques restent à ce jour le principal attrait du TiO<sub>2</sub>. Le nombre de travaux consacrés à la synthèse et à la caractérisation du titane dioxyde est considérable et montre donc que c'est un matériau d'actualité avec un très large champ d'applications technologiques. Le TiO<sub>2</sub> doit cet intérêt de plus en plus croissant au fait qu'il soit bon marché, peu toxique et à photostabilité [116] facile à synthétiser notamment par voie sol-gel [117].

### I.5.2. Historique

Le  $\text{TiO}_2$  a été découvert en 1791 par un prêtre britannique nommé William Gregor. Après examen des minerais trouvés dans le sable d'alluvion du fleuve de Helford à Mannaccan, il a pu séparer avec un aimant un minerai dense et noir qu'il avait appelé le mannacanite (c'est-à-dire ilménite) de formule  $\text{Fe}^{2+}\text{TiO}_3$ . Après la dissolution des cristaux d'ilménite dans l'acide chlorhydrique concentré et chaud, il avait obtenu une poudre insoluble. C'était le premier dioxyde de titane impur. En 1910, M.A. Hunter met au point une méthode de production du  $\text{TiO}_2$  pur ; mais c'est seulement en 1916 qu'a eu lieu sa première commercialisation en tant que pigment blanc dans les peintures.

En 1929, la notion de photoactivité liée au  $\text{TiO}_2$  est observée dans la décoloration des bâtiments contenant ce pigment blanc après une longue exposition au rayon de soleil [118]. Le premier rapport scientifique sur la photoactivité du  $\text{TiO}_2$  a été publié en 1932. Il a été rapporté que  $\text{NH}_3$  et les sels d'ammonium étaient photo-oxydés en nitrites lorsqu'ils étaient exposés au soleil en présence du  $\text{TiO}_2$ , même si les résultats étaient discutables. Le premier rapport fiable sur l'activité photocatalytique du  $\text{TiO}_2$  a été publié en 1938 sur le photoblanchiment des colorants, appelé photosensibilisateur. Il a été signalé que l'absorption UV produisait des espèces d'oxygène actif sur les surfaces de  $\text{TiO}_2$ , provoquant un photoblanchiment des colorants [118].

En 1972, la photolyse de l'eau, c'est-à-dire sa décomposition en oxygène et hydrogène sous irradiation UV, a marqué l'avancée des recherches fondamentales sur le  $\text{TiO}_2$  [119]. Le  $\text{TiO}_2$  a ainsi commencé à susciter de l'intérêt dans le domaine de l'Energie propre et durable.

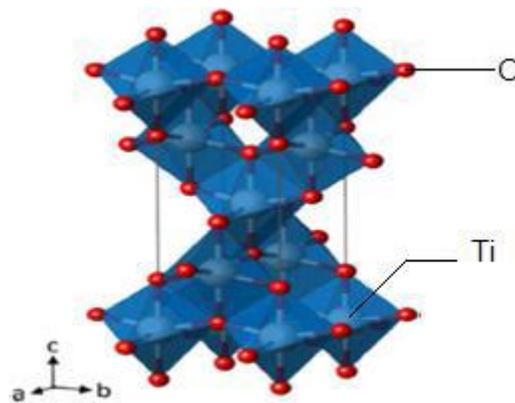
### I.5.3. Propriétés Structurales du $\text{TiO}_2$

Le dioxyde de titane existe dans la nature sous trois phases cristallines différentes qui sont dans l'ordre de leur découverte : l'anatase (1801), le rutile (1803) et la brookite (1825). Ces trois polymorphes sont constitués d'une brique octaédrique qui se reproduit pour former la structure cristallographique. La rutile et de l'anatase ont une structure cristalline tétraédrique et peuvent être décrites respectivement, comme un empilement hexagonal et cubique compact à faces centrées d'anions  $\text{O}^{2-}$ , Ti (IV) occupant dans chaque cas la moitié des sites octaédriques. La phase rutile est le polymorphe du  $\text{TiO}_2$  le plus stable d'un point de vue thermodynamique, tandis que l'anatase est une forme métastable grâce aux fortes liaisons entre les cations Ti(IV) et les anions  $\text{O}^{2-}$ , alors que le domaine de stabilité du brookite est très limité en raison de sa structure cristalline orthorhombique.

### a) Structure Anatase

L'anatase a une structure tétraédrique allongée, avec des octaèdres d'oxygène irréguliers, mais les distances Ti-O ( $1,917 \text{ \AA}$  de moyenne) sont sensiblement égales à celles du rutile. Ses paramètres de maille sont :  $a=b=3,785 \text{ \AA}$  ;  $c=9,514 \text{ \AA}$  [120]. La figure 8 présente la structure cristallographique de l'anatase.

L'anatase partage plusieurs propriétés avec le rutile, en particulier la dureté et la densité [121]. Cette structure est formée à des températures plus basses que celles du rutile [122]. La structure anatase disparaît totalement à une température supérieure à  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  suite à une transformation irréversible anatase-rutile [123].

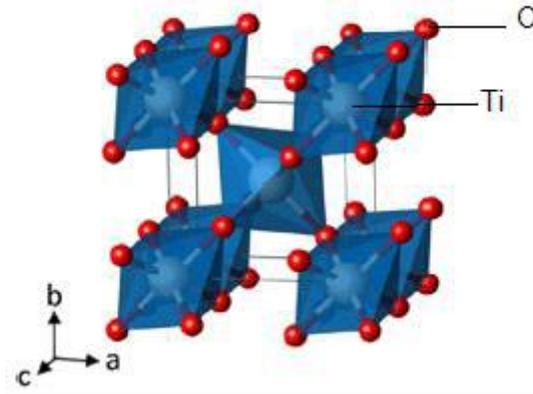


**Figure 8 :** Mailles cristallographiques de la phase anatase [120].

La phase anatase est surtout utilisée pour sa tonalité bleutée, et sa compatibilité avec les azurants optiques. Ils sont également moins abrasifs que les rutiles. Cette phase intéresse beaucoup de chercheurs, à cause de son utilisation en photocatalyse et dans la technologie des cellules solaires. Récemment, des monocristaux d'anatase ont été synthétisés [124], et leurs études ont montré des propriétés électriques complètement différentes de celles du rutile. Ces observations sont en accord avec l'étude des propriétés électroniques et optiques des films minces d'anatase [124].

### b) Structure Rutile

Le mot rutile dérive du nom latin rutilus, qui veut dire rouge, en référence à l'observation d'une nuance rouge transmise à travers cette structure. La figure 9 présente la structure cristallographique du rutile. Ses paramètres de maille sont :  $a = b = 4,593 \text{ \AA}$  ,  $c = 2,959 \text{ \AA}$  [120].

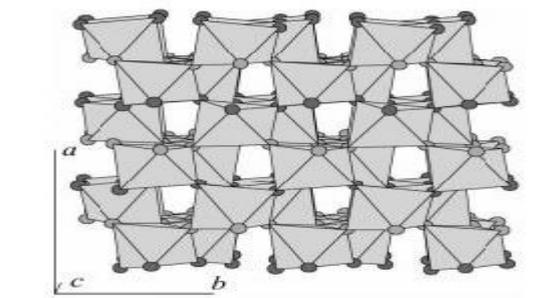


**Figure 9:** Mailles cristallographiques de la phase rutile [120].

Chaque atome de titane Ti est coordonné à six atomes d'oxygène O et il est entouré par trois atomes de titane coplanaires aux sommets d'un triangle presque équilatéral, avec un arrangement de contact cation-anion-cation. La distance inter-ionique moyenne dans le rutile est de 1,959 Å pour les liaisons Ti-O et 2,960 Å pour les liaisons Ti-Ti [125]. Le rutile admet la forme cristallographique la plus stable du dioxyde de titane et il est produit à haute température [126].

### c) Structure Brookite

La troisième forme cristalline du  $\text{TiO}_2$  est la brookite qui est métastable et est de structure orthorhombique (figure 10). Ses paramètres de maille sont :  $a = 9,182 \text{ \AA}$  ;  $b = 5,456 \text{ \AA}$  ;  $c = 5,143 \text{ \AA}$  [120]. La brookite a une structure plus complexe, bien que les distances Ti-O soient similaires aux autres structures [122].



**Figure 10:** Mailles cristallographiques de la phase brookite [127].

On observe souvent de la brookite en tant que sous-produit lorsque la précipitation est effectuée dans un milieu acide à basse température. La brookite pure sans rutile ni anatase est assez difficile à préparer, de sorte que, jusqu'à récemment, ses propriétés photocatalytiques n'ont pas été beaucoup étudiées [127].

### **d) Défauts cristallins : lacunes d'oxygène et sites $Ti^{3+}$**

Le principal défaut de la plupart des oxydes de métaux de transition est la lacune en oxygène. Pour le  $TiO_2$ , qui ne fait pas exception, la stœchiométrie n'est en fait jamais atteinte et il conviendrait d'ailleurs de le noter  $TiO_{2-x}$ . De fait, à cause des lacunes en oxygène, le  $TiO_2$  est toujours intrinsèquement dopé. Ces lacunes sont une réponse à une réduction douce et peuvent donc être provoquées, notamment par recuit sous atmosphère réductrice. Sur une lacune d'oxygène, on trouvera deux cations  $Ti^{3+}$ , qui sont donc les états donneurs du dopage n [128] mais il est également possible qu'un atome de titane reste au degré d'oxydation 4+, à condition de baisser sa coordination ; ce qui lui confère un caractère d'acide de Lewis [129].

Dans les procédés de photocatalyse, l'effet des lacunes d'oxygène a été largement étudié expérimentalement [130]. Leur densité est habituellement corrélée avec une augmentation des propriétés photocatalytiques [131]. Dans le cas de l'anatase, cela s'explique par le fait que les électrons et trous sont auto-piégés, alors qu'ils sont libres dans le rutile [132]. Cet auto-piégeage a lieu lorsque les porteurs de charge se localisent par interaction électrostatique sur des sites anioniques ou cationiques, au niveau des défauts, des dislocations, des interfaces ou des surfaces, formant des polarons. Ces pièges possèdent un niveau d'énergie distinct du matériau massif [133] ; ce sont les pièges profonds et peu profonds. Les pièges peu profonds sont favorables car proches d'une bande, ils permettent d'isoler les porteurs de charge ; alors que les pièges profonds favorisent la recombinaison des paires électron/trou et sont donc à éviter.

Dans le  $TiO_2$ , les électrons sont ainsi piégés par les  $Ti^{3+}$  et  $Ti^{4+}$  sous-coordonnés, quand les trous sont eux, piégés par les groupes hydroxyles en surface [134]. Ces pièges, en surface, sont peu profonds et concourent à l'amélioration de l'activité photocatalytique du matériau, car ils permettent de séparer les paires électron/trou [135]. Ils constitueront également des emplacements privilégiés pour les réactions avec les molécules adsorbées [136].

Les  $TiO_2$  présentant d'importantes lacunes en oxygène ont ainsi été rapportés avec une activité photocatalytique accrue dans le visible [137]. Cet effet est d'autant plus notoire lorsque ces lacunes sont provoquées par un dopage anionique [138]. Si cette modification du spectre d'absorption est souvent présentée comme une diminution de la largeur de la bande interdite, il convient de rappeler que les ions  $Ti^{3+}$  possèdent un niveau d'énergie distinct des bandes et sont des centres colorés [139].

### **I.5.4. Voies de synthèse du dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>)**

Il existe deux voies principales de synthèse de nanoparticules de TiO<sub>2</sub> selon la phase visée [140]: (1) méthodes en phase gaz et (2) méthodes en phase liquide. Les méthodes en phase gaz sont les plus anciennes et utilisées à l'échelle industrielle (voie au chlore).

#### **1) Méthodes en phase gaz**

##### **a) Oxydation du tétrachlorure de titane (TiCl<sub>4</sub>)**

La poudre de TiO<sub>2</sub> (rutile) est générée à partir de l'oxydation de chlorure métallique tel que TiCl<sub>4</sub>(g) à des fortes températures utilisant une flamme aérosol et au voisinage de la pression atmosphérique en présence d'oxygène selon la réaction [141].



Le dichlore obtenu est ensuite recyclé à haute température.

##### **b) Hydrolyse du TiCl<sub>4</sub>**

TiO<sub>2</sub> peut être aussi généré par hydrolyse de TiCl<sub>4</sub>(g) en présence d'hydrogène et d'oxygène à haute température selon la réaction [142].



Le TiO<sub>2</sub> préparé par cette méthode apporte un mélange complexe des phases rutile et anatase, et la taille des particules primaires obtenues est de l'ordre de 25-30 nm. Cependant, celle des agrégats est de 140 à 170 nm. Les TiO<sub>2</sub> commercialisés actuellement et ayant de bonnes propriétés photocatalytiques (P25 de Degussa, TiO<sub>2</sub> de Millenium Inorganic Chemicals) sont fabriqués par cette méthode.

##### **c) Hydrolyse d'alcoxydes de titane**

Dans cette méthode, des vapeurs d'alcoxydes de titane (Ti(OR)<sub>4</sub>) sont hydrolysées dans l'eau sous forme de spray. Les réactions d'hydrolyse produisent des particules sphériques de TiO<sub>2</sub>. L'ensemble des réactions qui a lieu est le suivant :



#### **2) Méthodes en phase liquide**

##### **a) Hydrolyse du TiCl<sub>4</sub>**

De forme analogue aux méthodes en phase gaz, le TiO<sub>2</sub> peut être aussi préparé à partir du TiCl<sub>4</sub>(g) par hydrolyse en phase aqueuse selon la réaction [141]:



La réaction est rapide à température modérée. La phase rutile est favorisée.

**b) Synthèse hydrothermale**

Le TiO<sub>2</sub> peut être préparé par synthèse hydrothermale en phase liquide à haute température (< 250 °C) et à haute pression en utilisant des précurseurs du titane (souvent TiCl<sub>4</sub> et Ti(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>) en milieu alcalin avec l'eau ou l'éthanol comme solvants [143]. Cette méthode implique d'abord la nucléation de germes de TiO<sub>2</sub> suivie par leur croissance. La composition, la structure et la morphologie du TiO<sub>2</sub> peuvent être modifiées en maîtrisant les conditions de synthèse (temps de réaction, température, type de précurseur et polarité du solvant). Après les étapes de rinçage et de séchage, le TiO<sub>2</sub> obtenu est de haute pureté et de bonne cristallinité.

**c) Méthode sol-gel**

Le terme « sol », décrit une suspension colloïdale dans un liquide (1-1000 nm), et un gel est défini comme un système à deux phases comprenant un squelette moléculaire et un liquide.

« Sol-gel » désigne le processus de formation d'oxydes métalliques à partir de précurseurs moléculaires; à la fois un «sol» et un «gel» sont formés dans les étapes intermédiaires de ce processus.

La méthode sol-gel est un procédé de synthèse de nanoparticules et de couches minces d'oxydes métalliques s'effectuant dans des conditions dites de « chimie douce », c'est-à-dire à des températures nettement plus basses que celles des voies classiques décrites ci-dessus. Cette méthode entraîne la succession d'une série de réactions d'hydrolyse-condensation de précurseurs à base d'alcoxydes de titane Ti(OR)<sub>4</sub> dans lesquels le titane est entouré de groupements alkyles simples (méthyle, éthyle). L'hydrolyse initiale du précurseur permet l'obtention d'espèces très réactives, qui peuvent ensuite se condenser, facilitant la formation d'entités oxydées. La croissance de ces groupements, toujours par condensation, conduit à des oxo-polymères qui génèrent des particules colloïdales formant des sols et puis des gels. Dans le cas du TiO<sub>2</sub>, l'ensemble des réactions peut être décrit comme suit [144].



Après la gélification, le vieillissement et le séchage, le solvant et les résidus organiques sont éliminés par calcination. Selon la nature des précurseurs moléculaires utilisés on distingue deux voies de synthèse [145,146] : (1) *voie inorganique*, où le précurseur métallique dissous dans une solution aqueuse mène à des hydrolyses successives suivies par des étapes de condensation qui produisent la précipitation de polymères inorganiques par liaison oxo, et (2) *voie organique*, où la précipitation se produit par le mélange en solution organique d'un

précurseur organométallique avec de l'eau ; ce qui conduit à une succession de réactions d'hydrolyse-condensation. La dernière voie est la plus utilisée, vu la facilité de contrôle de la réaction.

### **d) Avantages et Inconvénient de la méthode sol-gel**

La complexité des systèmes sol-gel permet la synthèse de nombreuses structures différentes et ouvre la voie au développement d'une variété de matériaux pour de nombreuses applications. Les procédés sol-gel permettent également d'obtenir des matériaux extrêmement purs. L'avantage de cette méthode réside sur:

- des réactions chimiques se produisant à des températures beaucoup plus basses que les autres méthodes ;
- une haute pureté et homogénéité du matériau résultant ;
- un contrôle de la composition chimique et physique des matériaux ;
- la préparation des matériaux hautement poreux ;
- la possibilité de divers processus de formation dans une gamme de formes telles que : les films minces, les fibres, monolithes ou poudres.

Le principal inconvénient de la voie sol-gel hydrolytique est dû à la difficulté de contrôler l'hydrolyse rapide des précurseurs d'oxydes de métaux de transition. Cela peut entraîner une précipitation directe plutôt que la formation de gels. Par conséquent, la taille et la morphologie du précipité sont difficiles à contrôler. En outre, dans la plupart des cas, des précipités amorphes sont obtenus et une étape de calcination est nécessaire pour induire la cristallisation.

## **I.6. La silice (SiO<sub>2</sub>) produite à Partir des Balles de Riz**

### **I.6.1. Généralités sur la balle de riz**

#### **1. Définition**

La balle de riz est un sous-produit dérivé de la transformation du riz. Elle est constituée de l'ensemble des bractées ou glumelles qui renferment le grain. Après avoir protégé la graine pendant sa croissance, la balle peut être utilisée comme matériau de construction (isolation), engrais ou carburant [147–149].

On parle de balles de riz naturelles lorsque le procédé s'effectue sans transformation et de balles étuvées lorsque les grains sont trempés puis exposés à la vapeur d'eau avant le décorticage. La balle de riz peut donc finalement être définie comme un sous-produit de la riziculture. Ces sous-produits sont souvent assimilés à des pertes ou déchets non valorisés. Les applications principales concernent l'enfouissement dans le sol pour l'apport de matière

humique ou la calcination. Les balles de riz peuvent effectivement être utilisées comme combustibles dans la production d'énergie électrique ou de chaleur en raison de leur pouvoir calorifique élevé [150].

Dans le secteur du bâtiment, la cendre issue de la calcination de la balle de riz a fait l'objet de très nombreux travaux de recherche. La balle de riz est caractérisée par une teneur en matière organique plus faible que la majorité des autres ressources lignocellulosiques puisqu'elle contient environ 20 % de silice amorphe concentrée principalement sur sa surface externe (convexe) [151,152]. Par conséquent, lorsque la balle de riz est calcinée au-delà de 500 °C, la matière organique disparaît et laisse place à une cendre nanométrique très riche en silice ( $\text{SiO}_2$ ). Les cendres contiennent en effet 84 à 97 % de silice qui développent une très haute réactivité [24]. Elles peuvent donc être utilisées dans les ciments Portland pour améliorer les performances mécaniques des bétons ordinaires au même titre que les cendres volantes ou les fumées de silice [153].

A l'issue du processus de décorticage, indispensable pour récupérer le grain de riz paddy, les balles de riz se présentent sous la forme d'un granulat végétal en vrac comme exposé figure 11.



**Figure 11:** balle de riz en vrac [154].

Le paddy, sur une moyenne, se compose d'environ 72 % de riz, de 5 à 8 % de son, et de 20 à 22 % de balle [154]. Le produit obtenu est d'une couleur brun-beige, de consistance dure, beaucoup plus résistante que celle du blé. Léger, volumineux et de faible densité, il est pratiquement imputrescible et inattaquable par les insectes. La teneur en éléments nutritifs est faible (3.3 % de protéines et 1.1 % de matières grasses) quand la cellulose représente 45 % de la masse. Les cendres, composées presque entièrement d'oxyde de silicium, représentent environ 15 à 25 % de la masse [151].

## 2. Compositions chimiques

Peu de travaux existent sur la composition chimique exacte de la balle de riz, qui est principalement constituée de polysaccharides. Certains travaux rapportent cependant l'analyse élémentaire de cette dernière, ainsi que la nature des éléments minéraux présents (tableaux IV et V): [155–157].

**Tableau IV:** Composants chimiques de la balle de riz en (%) [158].

Hémicellulose	Cellulose	Lignine	Silice	Matière Extractive
18-21	25-35	26-31	15-25	2-5

**Tableau V:** Composition élémentaire de la balle de riz [158].

Teneur pondérale (%)						
C	H	O	N	S	Cendre	référence
41,00	5,00	37,60	0,60	-	15,50	Kaupp
35,80	5,20	35,80	-	-	23,50	Cruz
42,12	5,35	31,72	0,49	0,07	20,29	Beagle
37,60-44,20	5,10-5,42	31,50-35,20	0,38-0,51	0,015-0,034	14,70	Mansaray et Ghaly

## 3. Propriétés physiques et thermiques

En général, la densité de la balle de riz peut varier de 86 à 114. Le pouvoir calorifique supérieur varie entre 14,72 et 18,31 MJ/kg et le pouvoir calorifique inférieur entre 13,24 et 16,20 MJ/kg [150].

## 4. Utilisation de la balle de riz

Du fait de ses propriétés et de son abondance, des recherches ont été effectuées afin de trouver une application à ce déchet agricole. Aujourd'hui, la balle de riz brute est principalement utilisée dans plusieurs domaines à savoir: [158].

### a) Combustible

La balle de riz est utilisée, par plusieurs pays en développement, comme combustible pour la cuisson des briques en terre cuite, des tuiles et des poteries. Madagascar figure parmi les pays qui pratiquent cette technique. Dans les pays développés, elle est utilisée en tant que combustible dans des grandes industries pour remplacer les carburants [147].

### b) Isolant dans les briques cuites

Mélangée à l'argile avant cuisson, la balle de riz peut apporter des caractéristiques isolantes aux briques cuites. Les fines particules de balle de riz sont en effet gazéifiées lors de

la cuisson et créent des micros-alvéoles au sein de la brique. Ces petites poches d'air apportent un plus en terme d'isolation thermique et de légèreté [147].

### **c) Confection de son**

Déjà au niveau des petites décortiqueuses, la balle de riz est broyée et mélangée avec tous les autres sons (déchets). On obtient en effet qu'un seul type de son où tout est mélangé. Au niveau des grandes rizeries (qui séparent son et balle de riz), certains valorisent la balle de riz seule en un son de mauvaise qualité. Parmi les pays où cette pratique est mise en œuvre, la Mauritanie possède le marché le plus porteur. Parfois le sac de balle de riz (environ 15 kg) est acheté à 100 FCFA au niveau des rizeries pour être revendu entre 1000 et 1500 FCFA comme « son ».

Cependant cet aliment de mauvaise qualité a entraîné quelques problèmes au niveau des troupeaux (maladie, gonflement de ventre...) ; ce qui fait que certains opérateurs ont arrêté cette activité [156,159].

### **d) Anti-moustiques**

Les animaux des troupeaux sont souvent fortement dérangés la nuit par les moustiques. Cela les empêche de bien se reposer et rend alors plus difficile la conduite des animaux (possibilité de maladies associées). La balle de riz est répartie en petits tas autour et au sein du troupeau qui passe la nuit. Ces tas sont allumés avec une braise. La combustion est lente et sans flamme et elle produit beaucoup de fumée qui agit comme répulsif anti-moustique [160].

### **e) Productions d'engrais**

Elle est utilisée comme engrais pour l'agriculture en la mélangeant avec du fumier des animaux domestiques. On la met dans leurs dortoirs (litières) afin d'obtenir plus facilement un engrais bon marché [159].

### **f) Matériaux de construction**

Les temples du site de Batujaya en Indonésie (Vème siècle après J.C) étaient construits avec des briques contenant de la balle de riz.

## **5. Les Cendres de balle de riz**

Chaque année, plus de 700 millions de tonnes de riz sont récoltées dans le monde, suivant les chiffres de la FAO (Organisation des Nations Unies pour l'alimentation et l'agriculture). L'élimination ou la valorisation de la balle de riz est donc un défi environnemental [161,162]. La balle de riz est souvent brûlée pour produire de l'électricité et réduire la quantité de déchets mis en décharge. Selon la bibliographie, la combustion complète d'une tonne de balles de riz produit environ 200 kg de cendres [163]. Selon Ndingeng *et al.*,

[22] 5 millions de tonnes de riz sont produites par an par les pays d'Afrique sub-saharienne ; ce qui conduit à des rejets importants de balles de riz dans l'environnement.

### a) Obtention de cendre de balle de riz

Par calcination des balles de riz à haute température aux environs de 700 °C, on obtient une cendre grisâtre qui est un produit particulièrement riche en silice de l'ordre de 84 à 97 %. On a pu constater que c'était une excellente pouzzolane artificielle [164]. Il existe cependant d'autres méthodes permettant d'obtenir des cendres de balle de riz. Elle va être préalablement broyée (< 0,5 mm) à l'aide du broyeur. La poudre obtenue va être incinérée par élévation graduelle de température entre 105 à 550 °C jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de fumée. Après l'incinération, la matière restante est calcinée dans le four à une température constante (650 °C) pendant 4 heures jusqu'à l'obtention de cendres de couleur grise. La teneur en cendres de la balle de riz représente le rapport entre la masse de cendres et la masse de balle de riz fraîche.

### b) Composition chimique de cendre de balle de riz

La composition chimique élémentaire des cendres de balle de riz est donnée dans le tableau suivant (teneur en pourcentage) [165–167].

**Tableau VI:** La composition chimique élémentaire des cendres de balle de riz

Eléments chimiques	Teneur en %
SiO <sub>2</sub>	84-91
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,40-0,96
K <sub>2</sub> O	Trace-0,54
Na <sub>2</sub> O	0,00-1,75
CaO	0,30-0,80
MgO	0,28-0,40
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,20-2,85
SO <sub>3</sub>	0,10-1,13
Cl	Trace-0,42
TiO <sub>2</sub>	< 0,10
MnO <sub>2</sub>	0,00-0,20

Pour conclure, la silice obtenue dans la cendre de balle de riz est une silice amorphe. Donc on peut dire que les cendres de balles de riz sont disponibles localement et riches en silice. Ces dernières pourront être utilisées dans le présent travail comme matière première pour

produire des matériaux à base de silice et en tant que matériau chimiquement inerte, durable et respectueux de l'environnement.

### I.6.2. Généralités sur la silice

La silice, de formule chimique  $\text{SiO}_2$  est naturellement le minéral le plus abondant de la croûte terrestre. Cet oxyde de silicium est présent dans la nature sous forme cristalline, amorphe ou encore combinée avec d'autres oxydes. La silice joue un rôle important dans certaines formes de vie (squelette de certains organismes primitifs, protection pour les éponges marines, mais beaucoup plus rare chez les organismes pluricellulaires), puisqu'elle est naturellement soluble dans l'eau. On la trouve sous formes variées comme le quartz (dans le sable, le grès, le granit, les roches magmatiques...), la trydimite ou la cristobalite, mais elle peut aussi être synthétique [168].

Aujourd'hui, la silice synthétique est présente au quotidien dans nos dentifrices, dans les pneumatiques, les ordinateurs (circuit électronique), les fibres optiques, et même dans les engins spatiaux. Grâce aux nombreuses technologies dont la microélectronique, de nouvelles opportunités pour la silice ne cessent de voir le jour. Elle est constituée d'un réseau tridimensionnel d'atomes de silicium dans un environnement tétraédrique, liés entre eux par des ponts de type Siloxane ( $\text{Si-O-Si}$ ) avec en surface des groupements hydroxyles appelés Silanols ( $\text{Si-OH}$ ). Selon la méthode de synthèse, elle peut se présenter sous des formes très variées (de fibres, de sols, de gels, ou de particules) qui permettent l'accès à un grand nombre d'applications. On la retrouve en tant que matériaux de structure pour améliorer les propriétés mécaniques, en tant que support de catalyseurs [169–171], comme agent de séparation en chromatographie ou encore comme matériau fonctionnalisé lorsque les Silanols de surface réagissent avec une molécule donnée, en particulier pour des applications biologiques [172–174].

#### 1. Définition

La silice est un polymère inorganique de formule générale  $\text{SiO}_2$  ou  $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , consistant en un assemblage de molécules d'acide silicique  $\text{Si(OH)}_4$  condensées en géométrie tétraédrique, qui est la combinaison chimique de l'atome de silicium (numéro atomique 14 ; masse atomique 28,086 ; densité 2,35 ; de couleur brune à l'état amorphe et gris de plomb à l'état cristallisé) avec de l'oxygène (numéro atomique 8 ; masse atomique 14) [175].

### 2. Les différentes formes de la silice

La silice se présente sous différentes formes. Elle peut être sous forme de sable quartzeux, de grès quartzeux, de quartzites, de quartz filoniens, ou encore de galets siliceux et silex. Ainsi, la famille de la silice regroupe :

- la silice cristallisée, avec trois variétés polymorphiques (quartz, tridymite, cristobalite) ;
- la silice amorphe : le verre de silice;
- la silice à l'état hydraté, de formule chimique  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  où  $n=3$  ou  $4$ ;

Mais la silice peut aussi avoir diverses formes, comme la coésite, le kéatite et le stishovite [175].

#### a) La silice cristallisée

Sous forme cristallisée, la silice peut encore avoir différentes appellations qui sont :

- ✓ **Le quartz** : il cristallise dans le système hexagonal. Ce type de silice se trouve très répandu dans la nature et c'est l'un des éléments les plus importants de nombreuses roches. Leur densité est de 2,5. Sous l'action de la chaleur, le quartz se transforme en Trydimite et en cristobalite.
- ✓ **La trydimite** : il cristallise dans le système orthorhombique et sa densité est égale à 2,26.
- ✓ **La cristobalite** : ce nom vient du fait que cette variété a été identifiée pour la première fois près de San Cristobal, au Mexique. Il cristallise dans un système cubique et sa densité est égale à 2,33.

Comme zone de stabilité, sous pression ordinaire, à 867 °C environ, le quartz se transforme en trydimite. Quand la température avoisine 1470 °C, le trydimite se transforme en cristobalite et au-delà de 1725 °C, celui-ci se transforme en silice fondue [176].

Ces transformations sont réversibles et ont une grande importance dans la fabrication et dans l'usage des briques de silice. Comme exemple, le passage d'une espèce à l'autre se fait avec un changement de volume qui peut faire éclater les briques [177].

#### b) La silice amorphe

Le verre de silice quelques fois improprement appelé verre de quartz a une structure mal connue.

La silice amorphe a une densité entre 2,10 à 2,20 [178].

#### c) La silice hydratée

La variété la plus pure est appelée opale. La silice hydratée a une densité entre 1,9 et 2,3 selon la proportion d'eau [178].

### 3. Les sources de silice

#### a) Les silices pures

Elles sont abondamment présentes à l'état naturel dans des minéraux tels que le quartz, dans des plantes comme le bambou et les balles de riz ou les organismes marins ; par exemple

les éponges et les diatomées. Il a également été démontré que la silice soluble, même à l'état de trace, intervient dans le développement des mammifères. Cependant, les silices employées dans le cadre d'applications chimiques sont généralement synthétiques [179].

**b) Les silices naturelles**

A l'état naturel, la silice existe majoritairement sous forme cristalline. Celle-ci se caractérise par un haut degré d'organisation et une structure dense. Dans ce cas, la surface active du matériau, qui est impliquée dans le processus d'interactions chimiques et physiques avec le milieu extérieur, est limitée à la surface externe des particules. La surface spécifique de la silice cristallisée, qui est de l'ordre du m<sup>2</sup>/g voir moins, correspond strictement à sa surface géométrique [179].

**c) Les silices synthétiques**

Contrairement aux silices naturelles, ces silices sont majoritairement produites sous forme amorphe. Leur intérêt majeur réside dans leur porosité, qui permet d'introduire une large surface à l'intérieur des particules. Elles ont ainsi une surface spécifique (de 30 jusqu'à 1500 m<sup>2</sup>/g) beaucoup plus importante que les silices cristallines ; ce qui leur confère un intérêt particulier pour des applications physiques ou chimiques.

La surface spécifique, la taille des particules, le volume et la taille de pores sont autant de facteurs gouvernant la réactivité de la silice ; et ces caractéristiques peuvent être contrôlées indépendamment par le choix de la méthode de préparation et des paramètres spécifiques de celles-ci. Trois grandes voies de synthèse des silices amorphes peuvent être distinguées en fonction de la nature du précurseur silicique engagé [180] :

- les silices pyrogéniques : ce sont des silices produites par décomposition thermique d'halogénures de silicium en phase gazeuse en présence d'hydrogène et d'oxygène.



Cette réaction est réalisée à haute température, typiquement entre 1000 et 1100 °C, par l'emploi du plasma, d'une flamme ou d'un arc.

- la synthèse peut être effectuée en milieu aqueux acide à partir de silicates solubles, principalement le silicate de sodium (Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>). L'hydrolyse puis la condensation de ces composés conduit à un sol qui peut évoluer en fonction du pH en un gel de silice (pH < 7) ou en une silice de précipitation (pH >7).



- l'hydrolyse d'alkoxysilanes de formule Si(OR)<sub>4</sub> (avec R = Me ou Et) en milieu hydroalcoolique conduit, après condensation et polymérisation, à un gel de silice.



Cette réaction est menée en présence d'ammoniac, des nanoparticules de silice, appelée silice de Stöber, sont obtenues. Cette méthode, consiste à synthétiser des nanoparticules de silice à partir des réactifs suivants : tétraéthoxysilane (TEOS), eau, ammoniacque et alcool. Elle est basée sur l'hydrolyse et la condensation du TEOS dans l'éthanol en présence d'eau et d'ammoniacque, ce dernier jouant le rôle de catalyseur. Cette synthèse est étudiée par plusieurs chercheurs pour déterminer les effets des différents réactifs sur la taille, la cinétique, la monodispersité et la forme des particules [181].

Tandis que les silices pyrogéniques (Equation 63) sont anhydres, les silices préparées en milieu aqueux (Equations 64 et 65) ont une surface hydroxylée et elles présentent d'ailleurs des propriétés assez similaires entre elles. Pour leurs synthèses, on utilise les procédés sol-gel, procédés dont la description sera faite plus loin dans ce chapitre.

### 3.1. Propriétés de surface des silices

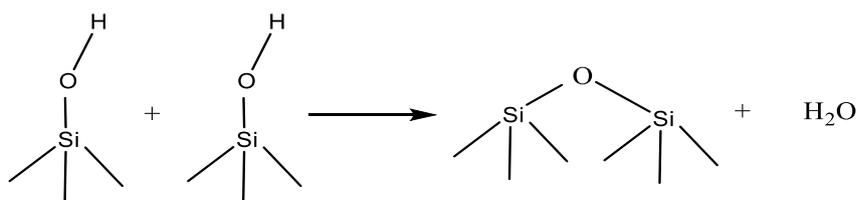
La réactivité de la silice est conditionnée par ses propriétés de surface, puisque c'est au niveau de cette dernière que se déroulent les processus d'interactions chimiques et physiques avec le milieu. La caractérisation et l'étude de la surface de la silice ont fait l'objet de nombreux travaux [182]. Dans ce travail, nous nous intéresserons principalement à sa réactivité en milieu aqueux.

#### 3.1.1. Nature des groupements de surface

La réactivité de la silice est essentiellement gouvernée par la nature de ses groupements de surface, parmi lesquels les groupements silanol (Si-OH) et les groupements siloxane (Si-O-Si)

##### a) Groupements siloxane

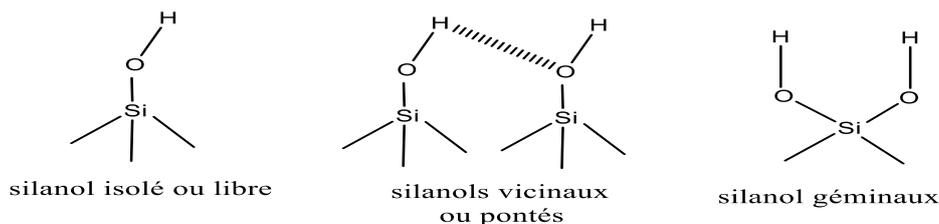
De par leur caractère hydrophobe et leur faible réactivité, ces groupements sont très peu impliqués dans la chimie de surface en solution aqueuse. Ils constituent l'essentiel des groupements de surface des silices pyrogéniques. Dans le cas de silices préparées en phase liquide, ils peuvent être générés par déhydroxylation à haute température (environ 1000 °C). Cette réaction consiste en la condensation de deux groupements silanol voisins avec élimination d'une molécule d'eau, comme représentée par la figure XII ci-dessous :



**Figure 12:** Formation d'un pont siloxane par condensation de groupements silanols [183].

**b) Groupements silanol**

Les groupements silanol conditionnent la réactivité de la silice surtout en solution aqueuse. En effet, ils s'avèrent être des sites acide-base et d'adsorption. Ils sont également impliqués dans les procédés de fonctionnalisation de la silice. On distingue plusieurs types de groupements silanol (figure 13) parmi lesquels les silanols libres sont considérés comme les plus réactifs.

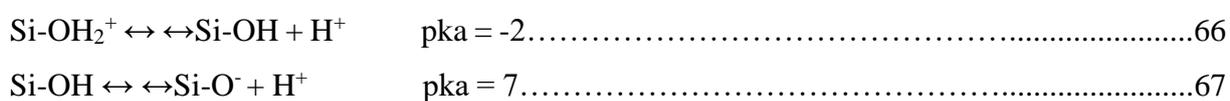


**Figure 13:** différents types de groupements silanols [183].

Depuis leur découverte en 1936, par Kiselev, les groupements silanol à la surface de la silice ont fait l'objet de nombreuses études visant à évaluer leur nombre par nm<sup>2</sup> [182]. Il en ressort que leur concentration varie entre 4,5 et 8 groupes par nm<sup>2</sup> [183,184]. Des auteurs ont déterminé une valeur de 7,5 HO<sup>-</sup> par nm<sup>2</sup> pour la silice commerciale [185]. La densité de silanols varie localement au sein d'un même matériau et dépend également de la température à laquelle est soumise la silice [186]. Pour les matériaux de type MCM (Mobil Composition of Matter), le nombre de silanols mesuré est généralement inférieur à celui des silices non organisées. Des valeurs de l'ordre de 2 HO<sup>-</sup> par nm<sup>2</sup> peuvent être mesurées [187,188]. De plus, il dépend du mode de synthèse du matériau. Ainsi, lorsque le tensioactif est éliminé par calcination, les hautes températures employées conduisent à la condensation de silanols en groupements siloxane, alors que dans le cas de l'extraction du tensioactif (à température ambiante en milieu alcoolique), cette condensation est limitée [189,190].

**3.1.2. Propriétés acido-basiques**

Les mesures de potentielles électrocinétiques ont permis d'évaluer à 2,5 le pH auquel la silice amorphe est neutre en milieu aqueux [186]. Cela signifie qu'au-delà de cette valeur, la silice possède une charge de surface négative, favorable à la fixation d'espèces chargées positivement. Cette propriété a d'ailleurs été étudiée par Despas [191] et mise à profit pour la fixation d'ions Cu<sup>2+</sup>. Les groupements silanols ont un caractère amphotère, résumé par les deux équations ci-dessous :



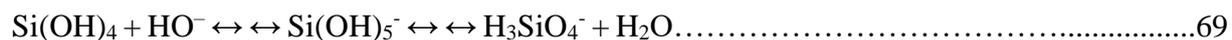
Le pka du couple Si-OH<sub>2</sub><sup>+</sup>/SiOH étant de -2, il n'intervient donc pas en milieu aqueux ; il ne faut alors tenir compte que de la seconde équation [186]. Les études indiquent que les différentes formes de groupements silanols ont des pka différents ; il serait d'environ 5 pour les silanols libres et de 9 pour les vicinaux [192]. La mesure globale du pka conduit à une valeur aux alentours de 7, qui fait des groupements silanols des acides faibles, déprotonés par l'ammoniaque ou des amines organiques [193–195]. Cette ionisation permet d'accroître la fixation de cations métalliques à la surface de la silice.

### **3.1.3. Stabilité en milieu aqueux**

Le domaine de stabilité de la silice en milieu aqueux s'étend de pH 2 à 8. Dans de telles conditions, la mise en solution de la silice s'accompagne de la mise en place d'un équilibre correspondant à la réaction de désorption-adsorption de l'acide silicique Si(OH)<sub>4</sub> à la surface de la silice (équation 68).



Cette réaction correspond à la solubilisation de la silice qui est mesurée par la concentration de Si(OH)<sub>4</sub> en solution à l'équilibre. Au-delà de pH = 9, la solubilisation de la silice augmente très rapidement, elle est catalysée par les ions HO<sup>-</sup> et aboutit à la dissolution du matériau. En effet, le monomère Si(OH)<sub>4</sub> formé est immédiatement déprotoné sous la forme d'un silicate anionique ; ce qui entraîne le déplacement de l'équilibre (équation 68) vers la solubilisation de la silice, engendrant la dissolution progressive de l'édifice silicaté, résumée par l'équation 69.



La dissolution de la silice est favorisée par la présence de cation en solution, qui vient complexer les silicates formés. Elle dépend également d'autres paramètres tels que la nature de la silice ou la taille de ses particules. De plus, la solubilisation de la silice diminue avec la fraction volumique de l'eau dans le milieu [186].

Dans le cas de matériaux mésostructurés, cette instabilité de la silice en milieu aqueux est d'autant plus préjudiciable qu'elle se traduit par l'altération voire la destruction de l'organisation à longue distance du réseau silicaté [196,197]. Ce phénomène peut intervenir par simple contact avec l'humidité de l'air [198]. D'ailleurs, Sayen a démontré que le traitement en milieu aqueux d'une silice MCM par NaOH engendre une perte totale de toute organisation du matériau, caractérisée par l'écrasement spectaculaire du diffractogramme de la silice ainsi traitée. Le même traitement en milieu éthanol à 95 % aboutit à une altération de l'organisation de la structure, mais toutefois beaucoup moins agressive [199].

L'introduction à la surface de la silice de groupements triméthyle ou de composés organiques permet de stabiliser ce matériau [200]. L'hydrophobie de ces groupements limite les interactions de la silice avec l'eau et donc sa solubilisation. Si cela est vrai pour des silices modifiées par des groupements thiol [201], il n'en est pas de même pour les silices aminopropyliées. Ceci est dû à la basicité des fonctions amines qui impose un pH local élevé dans du milieu et donc, au niveau de la silice. Il en résulte la dissolution de la charpente de silice en solution aqueuse et même en simple présence d'humidité dans l'air [202].

Vu l'attractivité de ce matériau, l'élaboration par des voies de synthèse efficaces et peu coûteuses représente un véritable challenge et un enjeu pour la recherche [20].

Par ailleurs, beaucoup de travaux se sont focalisés sur l'immobilisation du  $\text{TiO}_2$  sur des supports tels que : le  $\text{SiO}_2$  [203,204], le charbon actif [205,206] ou des zéolithes [207,208], de sorte que les catalyseurs peuvent être facilement récupérés et recyclés pour d'autres applications. Mais ses supports doivent présenter des propriétés suivantes [209] :

- Être transparents aux UV si sa géométrie l'impose,
- Avoir une grande surface spécifique, une structure poreuse et une stabilité thermique élevée,
- Être inertes chimiquement,
- Avoir une forte interaction avec les particules de  $\text{TiO}_2$  sans modifier leur activité,
- Permettre une bonne capacité d'adsorption et une diminution efficace des agrégations.

En vue de leur utilisation, les supports doivent permettre de traiter un grand nombre de molécule avec des temps de contact de l'ordre de la seconde [210]. Par ailleurs, la géométrie du support joue directement sur l'accessibilité des photons sur le  $\text{TiO}_2$ . Ces aspects nécessitent donc un compromis entre la configuration du catalyseur et l'absorption de la lumière UV afin d'optimiser l'activité photocatalytique. Ainsi, les supports poreux de géométrie complexe et transparents à la lumière UV sont privilégiés. C'est le cas de la silice biogénique extrait des balles de riz et combinée au  $\text{TiO}_2$  qui fait l'objet de cette étude.

### **I.7. Composite $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$**

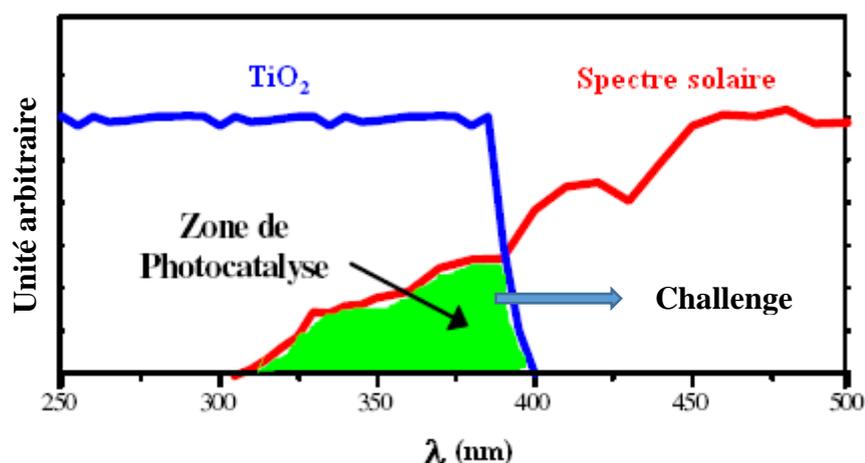
#### **I.7.1. Synthèse du composite $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$**

Il ressort de notre étude bibliographique que la silice constitue un bon support pour le dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ), du fait de ses propriétés adsorbantes. En revanche, les différentes contraintes au niveau de sa synthèse soulevées sur le plan technico économique limitent considérablement la mise sur pied des installations de traitement basées sur la photocatalyse avec le  $\text{TiO}_2$ . Associer l'activité photocatalytique du  $\text{TiO}_2$  avec les propriétés d'adsorption de

la silice ( $\text{SiO}_2$ ) est une option intéressante pour le traitement de l'eau. En effet, depuis le début des années 1990, beaucoup de travaux de recherche ont porté sur la synergie des phénomènes de photocatalyse et d'adsorption dans le domaine de la dépollution des eaux [211,212]. C'est dans cet ordre d'idée que le composite  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  a été proposé afin de pallier les insuffisances (faible capacité d'adsorption, une forte agglomération des particules...) notées lorsque le  $\text{TiO}_2$  est utilisé à l'état pur. Ainsi, Rongji Sun *et al.*, [213] ont étudié l'effet de l'addition de  $\text{SiO}_2$  sur l'action photocatalytique de  $\text{TiO}_2$ . Le composite  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  a été préparé en utilisant le procédé sol-gel en préparant séparément les sols de  $\text{SiO}_2$  et de  $\text{TiO}_2$  suivis d'un mélange, en faisant varier les quantités de  $\text{SiO}_2$  de 5 % à 30 % en poids. La dégradation la plus élevée a été observée pour l'échantillon contenant 15 % en poids de  $\text{SiO}_2$  avec 90 % de dégradation du Methylene Orange en 6 h sous exposition UV d'une lampe à mercure haute pression de 125 W ( $\lambda = 365$  nm). De même, Chenxu He *et al.*, [21] ont développé un  $\text{TiO}_2$  mésoporeux associé au  $\text{SiO}_2$  avec une stabilité thermique élevée. La quantité de  $\text{SiO}_2$  variait de 3 % en moles à 20 % en moles. L'échantillon avec 15 % en moles de  $\text{SiO}_2$  calciné à 800 °C présentait 100 % de dégradation de Rhodamin-6G après 80 min d'illumination sous lampe à mercure haute pression UV 300 W ( $\lambda = 365$  nm). Guo *et al.*, [214] ont préparé et utilisé des nanosphères creuses de  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  avec un rapport 5:1 mol de  $\text{TiO}_2$  et de  $\text{SiO}_2$ , calciné entre 400 et 700 °C pendant 5 h. L'échantillon calciné à 500 °C affichait une dégradation > 90 % du bleu de méthylène après 2 h sous une lampe à mercure haute pression UV 175 W. Cependant la synthèse de ces composés se fait généralement en utilisant l'orthosilicate de tétraéthyle (TEOS) comme source de silice. Des études ont montré que leur séparation est plus aisée (tailles plus importantes des particules) contrairement aux nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  qui nécessitent un procédé d'ultrafiltration. Pour des applications de photocatalyse sous irradiation UV, la fonction d'adsorption du matériau composite  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  est conservée quelles que soient les conditions d'irradiation ; ce qui limite la forte dépendance à l'ensoleillement. Sous irradiation UV, le matériau possède donc la double fonction d'adsorption et de photodégradation du polluant. Il présente donc à priori un intérêt important pour le traitement de l'eau. Son élaboration par des voies de synthèse efficaces et peu coûteuses représente donc un véritable enjeu pour la recherche [212].

L'élaboration du matériau composite  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  passe dans un premier temps par la synthèse de la silice ; cette dernière peut s'obtenir à partir des matières premières issues des résidus de biomasse (balles de riz), qui sont inépuisables et de moindres coûts. D'importantes quantités de résidus de biomasses sont disponibles en Afrique subsaharienne et peuvent servir de précurseur pour l'élaboration de la silice, et être utilisées dans la synthèse des matériaux composites  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  destinés à l'élimination des polluants récalcitrants. Toutefois, ces

photocatalyseurs à base de  $\text{TiO}_2$  sont activés par les rayonnements ultra-violets, qui représentent seulement de 3 à 5 % de la lumière solaire atteignant la terre [139]. Actuellement, le rayonnement utilisé dans les procédés photocatalytiques est généré par des lampes UV à partir d'énergie électrique avec une efficacité de conversion généralement inférieure à 20 % [215]. En outre, nous utilisons l'électricité générée par l'énergie de cette lumière pour la dégradation des polluants. L'utilisation efficace des photons dans l'ultra-violet n'excède pas les 5 % (figure 14) [216]. Par conséquent, moins de 1 % de l'énergie électrique est utilisée dans un système photocatalytique avec les UV. D'un point de vue énergétique, ces rayonnements ne sont pas rentables et par souci d'économie et de procédé durable, ils doivent être remplacés par une énergie écologique, abondante et gratuite, qui est l'énergie solaire. Cela reste la principale alternative pour rentabiliser le procédé photocatalytique. Par conséquent, pour atteindre cet objectif, une nouvelle génération de photocatalyseurs actifs dans le spectre solaire doit être développée.

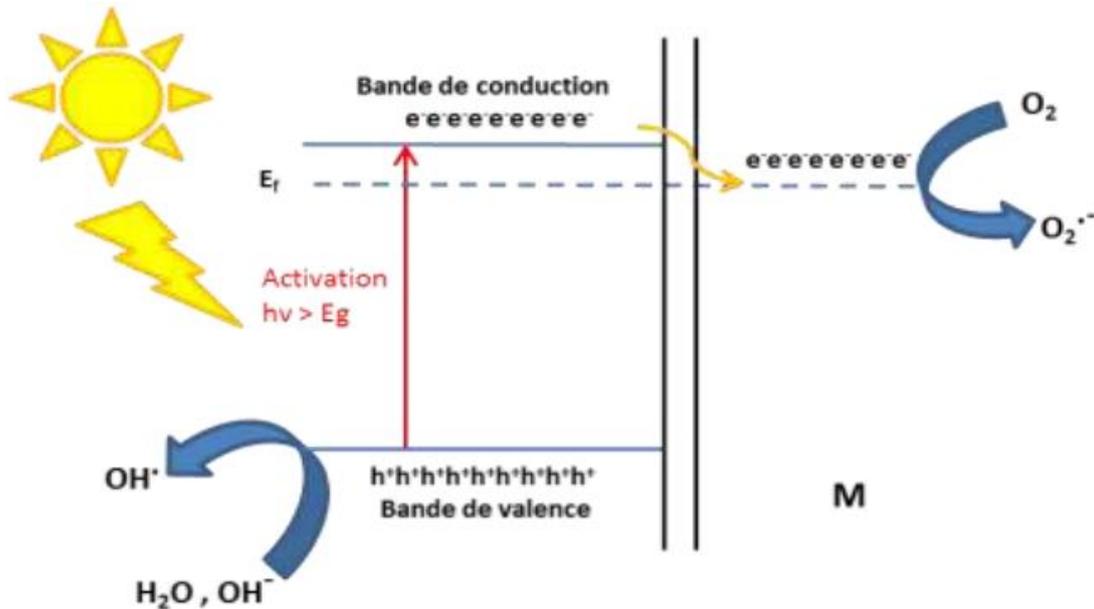


**Figure 14 :** Comparaison du spectre solaire avec le spectre d'absorption fondamentale du  $\text{TiO}_2$  [217].

### I.7.2. Synthèse du composite $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{M}$ (Ag ou Cu)

La synthèse de ce type de matériau se fait généralement dans l'optique d'obtenir un photocatalyseur performant et pouvant aisément être utilisé dans le domaine du visible sous irradiation solaire. Pour que le photocatalyseur soit actif vers des longueurs d'onde supérieures à 400 nm, il faut donc réduire le bandgap du  $\text{TiO}_2$ . La présence de nanoparticules métalliques de métaux nobles comme l'argent (Ag), l'or (Au), le palladium (Pd) ou le platine (Pt) à la surface de l'oxyde métallique va permettre la création d'un niveau d'énergie inférieure à la BC du photocatalyseur appelé niveau de Fermi, d'énergie  $E_f$  (énergie de Fermi) [217]. L'électron va donc migrer de sa BC vers ce niveau de Fermi et cette délocalisation des charges photo-

induites empêchera leur recombinaison [218]. Le trou dans la BV va réagir avec  $\text{H}_2\text{O}$  et/ou  $\text{HO}^\ominus$  pour former le radical hydroxyle  $\text{HO}^\ominus$  alors que l'électron va réagir avec  $\text{O}_2$  pour former le radical superoxyde  $\text{O}_2^{\cdot-}$  comme illustré à la figure 15 ci-dessous.



**Figure 15:** Illustration du procédé photocatalytique lors de l'association d'un semi-conducteur avec des nanoparticules de métaux nobles (notées M) [219].

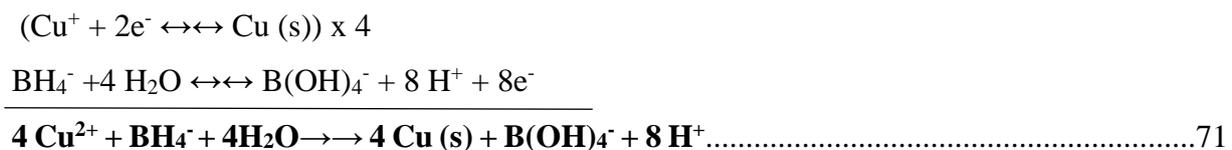
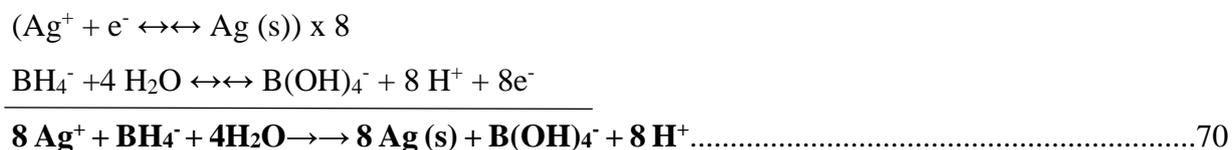
#### a) Dopage avec l'argent (Ag)

Les modifications de surface avec l'argent et certains métaux de transition permettent une bonne séparation des charges et donc une augmentation de l'activité du  $\text{TiO}_2$  [219]. Ibadon et *al.*, [220] rapportèrent que les modifications de surfaces des photocatalyseurs sont bénéfiques car elles limitent le phénomène de recombinaison et en conséquence, augmentent l'activité du photocatalyseur. Les métaux affectent l'état de surface des semi-conducteurs en jouant le rôle de piège d'électrons photogénérés libérant ainsi les trous pour les processus de photooxydation.

La modification de surface avec l'argent a été choisie ici pour trois raisons particulières : Premièrement l'énergie de la bande interdite de l'argent étant plus petite que celle du  $\text{TiO}_2$ , les électrons sont facilement transférés du  $\text{TiO}_2$  vers l'argent car il en résulte des sous bandes de plus faible niveau d'énergie entre les particules d'argent entourant celles de  $\text{TiO}_2$ . Les électrons sont séparés des trous photogénérés par un champ électrique laissant donc les trous libres pour réagir avec les espèces comme  $\text{HO}^\ominus$  et  $\text{H}_2\text{O}$  pour former les radicaux  $\text{HO}^\ominus$  qui oxydent les substances organiques.

Deuxièmement les nanoparticules d'argent sont susceptibles par résonance plasmique d'induire une augmentation locale de champ électrique qui permettrait la production de paires électron-trou [221].

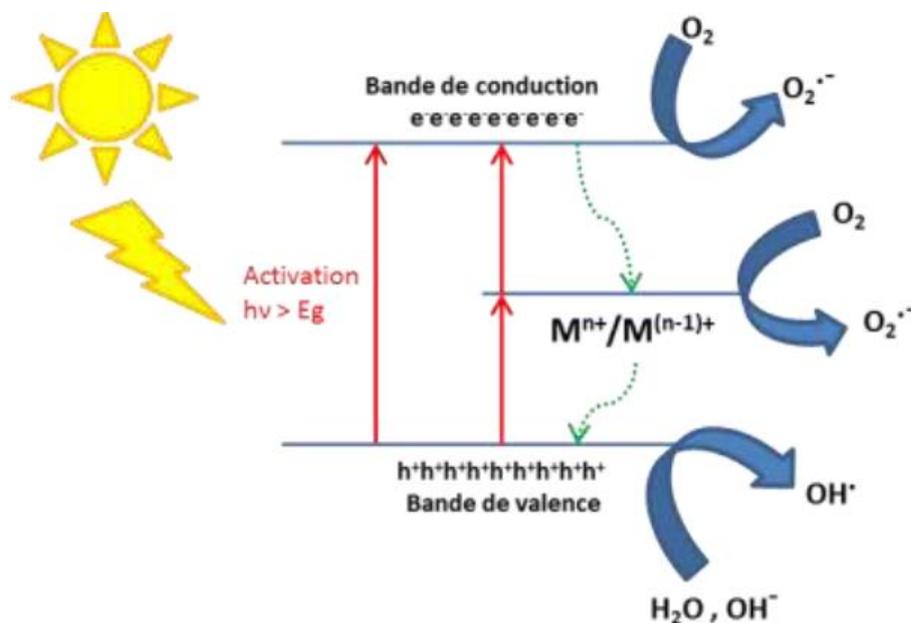
Troisièmement les particules d'argent peuvent augmenter le rendement quantique en transférant de façon plus efficace les électrons aux molécules d'oxygène. Les molécules d'oxygène vont être ainsi transformées en radicaux superoxyde  $O_2^\circ$ . Ces radicaux vont subir des réactions pour donner des radicaux hydroxyles via la formation de peroxyde d'hydrogène. En effet Li *et al.*, [219] montrèrent que les particules d'argent déposées à la surface du dioxyde de titane constituaient des sites où les électrons s'accumulent. Les modifications avec l'argent et le cuivre ont été effectuées ici par une méthode sol gel simple, par réduction chimique de ce dernier avec le sodium tétrahydroborate ( $NaBH_4$ ) comme le montre les équations 70 et 71 ci-dessous:



**b) Dopage avec le Cuivre (Cu)**

Tout au long de nos recherches bibliographiques, nous avons trouvé beaucoup de travaux sur la synthèse des matériaux de type  $TiO_2/SiO_2/X$  où X représente pour la plupart les métaux nobles tels que : l'or, l'argent, le platine et le palladium [222–224] à cause de leur grande activité catalytique, mais aucun travail n'a encore été fait sur ce type de matériaux en utilisant l'argent et les balles de riz comme source de silice. L'utilisation du fer a aussi fait l'objet de plusieurs études [225]. L'inconvénient du fer est qu'il s'oxyde facilement et qu'il est rapidement relâché en solution : on assiste ici à une pollution secondaire. Cependant, ces métaux sont pour la majorité rares, mais aussi très onéreux ; ce qui limite leur utilisation à grande échelle [226]. C'est pour cette raison que nous nous sommes intéressés au cuivre qui a fait l'objet de plusieurs études sur ses activités catalytiques sur des matériaux binaires [227]. Ce métal a montré son efficacité au sein de tous les matériaux dans lesquels il a été introduit. De plus, Cu n'a jamais fait l'objet d'une telle étude dans un composite ternaire en utilisant une silice biogénique.

Le cuivre est un métal de transition de configuration électronique  $3d^{10}4s^1$ , figurant dans la première position du groupe 11 du tableau périodique des éléments. Sa masse molaire et son numéro atomique sont respectivement 63,54 g/mol et 29. Il possède deux isotopes stables  $^{63}\text{Cu}$  et  $^{65}\text{Cu}$  d'abondance respective 69,2 et 30,8 %. Ce dernier possède quatre états d'oxydation à savoir Cu(0), Cu(I), Cu(II) et Cu(III). Le Cu(II) est le plus stable en solution. Il a une coloration bleue plus ou moins foncée suivant sa concentration en solution. Le métal cuivre est tendre, malléable et ductile puis présente la seconde conductivité la plus élevée, après l'argent, avec une valeur de  $59,6106 \text{ S/m}^3$ . C'est principalement cette propriété conductrice et sa capacité d'absorption dans le domaine du visible que nous avons exploitées pour mener à bien nos objectifs. Une autre propriété du cuivre que nous exploiterons est son effet de résonance des plasmons de surface. La résonance de plasmons de surface résulte de l'excitation par une onde évanescente d'un mode d'oscillation collective d'électrons libres à la surface d'une couche mince métallique. Comme illustré à la figure 16 ci-dessous, l'électron photo-excité du semi-conducteur peut se retrouver « piégé » dans les niveaux énergétiques intermédiaires ; ce qui permet une séparation plus efficace des charges et ralentit leur recombinaison. L'électron « piégé » réagit avec  $\text{O}_2$  pour former le radical superoxyde  $\text{O}_2^{\cdot-}$ .



**Figure 16:** Illustration schématique du procédé photocatalytique lors d'un dopage avec des cations métalliques ( $\text{M}^{n+}$ ) [225].

L'objectif de ce travail est de synthétiser deux composites ternaires l'un avec un métal noble (Argent) et l'autre avec un métal de transition (Cuivre) contenant toutes les qualités et les propriétés des matériaux utilisés pour la photocatalyse et de gagner la synergie et la contribution de chacun pris individuellement.

### Conclusion partielle

Cette première partie a permis de faire l'état des lieux de la pollution des eaux par les polluants organiques persistants d'une part, de montrer les travaux réalisés pour l'élimination des polluants organiques par différentes méthodes d'autre part. Parmi ces méthodes, les procédés d'oxydation avancée restent les plus efficaces par rapport aux méthodes classiques telles que les procédés biologique, physique et chimique.

Les procédés d'oxydation ont l'avantage d'être non sélectifs vis-à-vis des polluants et destructifs (minéralisation complète du polluant). La photocatalyse à base  $\text{TiO}_2$  qui fait partie des procédés d'oxydation avancée, est un procédé simple à mettre en oeuvre, peu coûteux et qui a déjà fait ses preuves. Le  $\text{TiO}_2$  qui est le semi-conducteur le plus utilisé en photocatalyse peut être synthétisé par différentes voies. Cependant, la méthode de synthèse par voie sol-gel représente la méthode la plus attractive au niveau du laboratoire. En effet, c'est une méthode simple s'effectuant dans les conditions dites de chimie douce qui permet de contrôler la forme des particules au cours de la synthèse.

L'élaboration du matériau binaire  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  passe dans un premier temps par la synthèse de la silice, cette dernière étant obtenue à partir des matières premières issues des résidus de biomasse (balles de riz), qui sont inépuisables et de moindres coûts. De même les photocatalyseurs ternaires  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{M}$  (Ag ou Cu) sont une alternative intéressante car grâce à leurs propriétés, ils peuvent être utilisés dans le domaine du visible sous irradiation solaire.

Dans le chapitre suivant, nous présenterons la section expérimentale de notre travail, dans laquelle nous décrirons le matériel et les techniques d'analyses utilisés au cours de cette étude.

**CHAPITRE II : MATERIEL ET  
METHODES EXPERIMENTALES**

## **CHAPITRE II : MATERIEL ET METHODES EXPERIMENTALES**

Le présent chapitre débute par une présentation des différents réactifs utilisés au cours de nos manipulations en mettant un accent particulier sur les caractéristiques du composé modèle choisi, le diclofénac de sodium. Puis, nous présenterons les modes opératoires des synthèses des différents matériaux utilisés tout au long de nos travaux, notamment les nanosilices silice ( $\text{SiO}_2$ ), le dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ), et les composites  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  et  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{M}$  (Ag ou Cu). Les techniques d'analyse des solutions aqueuses de diclofenac de sodium pour l'obtention de la courbe d'étalonnage et la détermination de la concentration résiduelle sont ensuite détaillées. Enfin nous ferons une description des méthodes utilisées pour la caractérisation des différents matériaux synthétisés, suivie du protocole effectué lors du processus de photocatalyse.

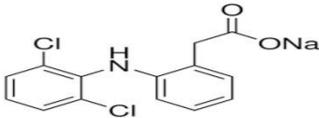
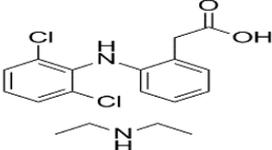
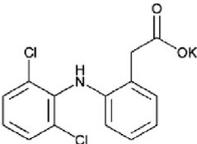
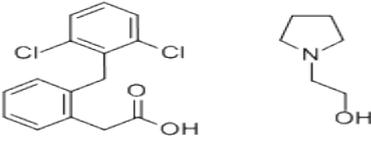
### **II.1. Réactifs utilisés**

Tous les réactifs utilisés sont de qualité analytique et ont été utilisés sans purification supplémentaire : le tetraisopropoxide de titane (TTIP)  $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$  (Aldrich, 97 %), l'éthanol (SdS-France, 99,9 %),  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (prolabo, 98 %), NaOH (prolabo 98 %), HCl (Prolabo, 37 %), le sodium diclofénac (Aldrich 98 %), et  $\text{TiO}_2$ -P25 (taille moyenne 20 nm, pureté 97 %, surface spécifique 50  $\text{m}^2/\text{g}$  et 80 % anatase, 20 % rutile, Evonik industries). Les échantillons de balle de riz utilisés dans cette étude ont été collectés dans la région du Nord-Ouest du Cameroun dans la localité de Ndop (6° 00' 00'' Nord, 10° 25' 00'' Est), plus précisément dans le département de Ngo-Ketunjia.

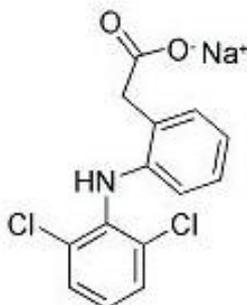
#### **a) Les principaux dérivés du diclofénac de sodium**

Le diclofénac est une substance active anti-inflammatoire non stéroïdien, dérivé de l'acide phénylacétique du groupe des acides aryle carboxyliques [228].

**Tableau VII:** Les principaux dérivés du diclofénac [228].

Diclofénac sodique	
Diclofénac diéthylamine	
Diclofénac potassium	
Diclofénac epolamine	

**b) Propriétés physico-chimique du diclofénac sodique**



Le diclofénac sodium (sel) fait partie des principaux dérivés du diclofénac simple. C'est une poudre cristalline blanche à blanc cassé, légèrement hygroscopique ayant un goût amer et salé. Il est caractérisé par de faibles propriétés acides (pKa environ 4) et sa solubilité dépend du pH du milieu. Il est peu soluble dans l'acide chlorhydrique à un pH de 1,1 faiblement soluble dans l'éthanol, très légèrement soluble dans un tampon de phosphate à un pH de 6,8, très peu soluble dans l'eau, peu soluble dans l'acétone et pratiquement insoluble dans l'éther. Il se décompose vers 280 °C [229] ; sa longueur d'onde d'absorption maximale dans UV visible est de l'ordre de  $276 \pm 2$  nm [230], il est très peu volatil (pression de vapeur de  $8,17 \cdot 10^{-6}$  Pa et constante de Henry de  $10^{-10}$ ) [230].

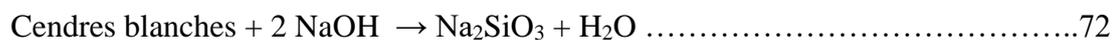
**Tableau VIII:** Propriétés physico-chimiques du diclofénac sodique [228].

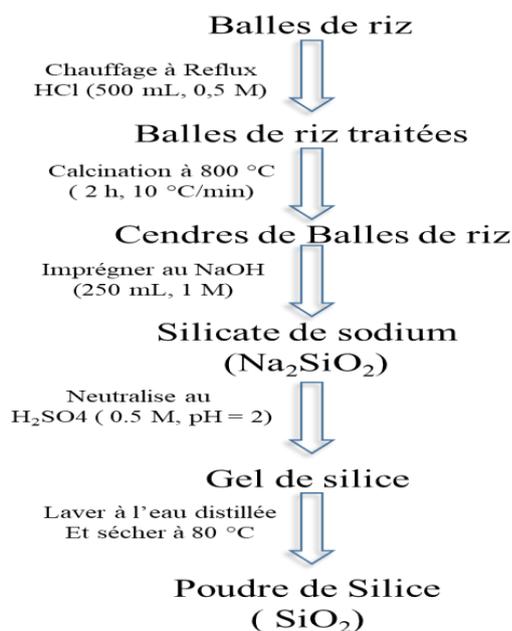
Nomenclature	[2-[(2,6-dichlorophényl) amino] phényle] acétate de Sodium
Formule brute	C <sub>14</sub> H <sub>11</sub> Cl <sub>2</sub> NNaO <sub>2</sub>
Masse molaire	318,129 g/mol
T° de fusion	283 à 285 °C
Solubilité	23,3 g/L (eau, 25 °C)
pKa	4,0 ± 0,2 à 25 °C dans l'eau
L'absorption maximale dans UV/Vis	276 ± 2 nm
Pression de vapeur	8,17 10 <sup>-6</sup> Pa

## **II.2. Synthèse, des nanosilices (SiO<sub>2</sub>), du dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>) et des composites binaires et ternaires**

### **a) Extraction de nanosilice à partir de balles de riz**

Tout d'abord, 150 g de balles de riz préalablement lavé avec de l'eau distillée et ont été chauffés à reflux avec 500 mL de HCl (0,5 M) à 70 °C pendant 2 h pour éliminer les impuretés métalliques. Après réaction complète, les balles de riz ont été lavées plusieurs fois avec de l'eau distillée jusqu'à pH 7 pour éliminer HCl et séchées à 110 °C pendant 24 h. Ensuite, les balles de riz traitées ont été calcinées à 800 °C avec une vitesse de chauffage de 10 °C/min pendant 2 h, pour éliminer la matière carbonée. De la cendre blanche (35 g soit 23 %) de haute pureté a été obtenue. La cendre résultante a été agitée magnétiquement avec une solution de 250 ml de NaOH 1 M pendant 2 h et filtrée. La solution obtenue a été mélangée avec de l'acide sulfurique 0,5 M jusqu'à ce que le pH soit égal à 2, après quoi un gel de nanosilice s'est formé après lavage et séchage pour enlever l'excès de sulfate, on a obtenu 30 g soit 86 %. Comme le montre les équations et le schéma 1 suivantes :





**Figure 17:** Schéma d'extraction des nanosilices à partir des balles de riz

### b) Synthèse de nanophotocatalyseurs TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>

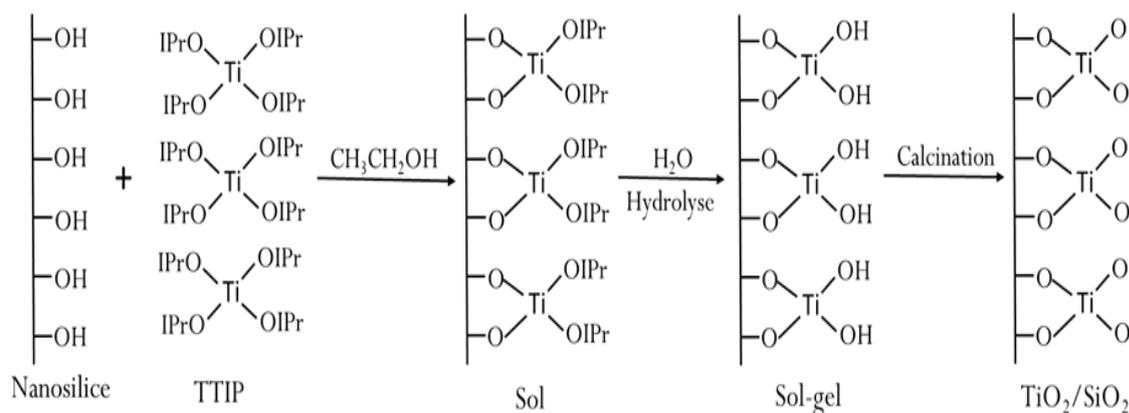
Pour ce qui concerne la synthèse du composite binaire TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>, la procédure a été la suivante : le TiO<sub>2</sub> a été préparé par la méthode sol-gel en utilisant l'isopropoxyde de titane Ti(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub> comme source de titane, suivi d'une hydrolyse avec l'eau distillée. Pour préparer la solution appropriée, 5 mL de Ti(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub> ont été dissous dans 15 mL d'éthanol anhydre pour faciliter sa dispersion et 30 mL d'eau distillée ont été ajoutés goutte à goutte au mélange sous agitation magnétique pendant 1 h, pour éviter l'hydrolyse rapide du précipité blanc formé (gel). Faute de quoi nous pourrions obtenir des agrégats de nanoparticules de TiO<sub>2</sub> (solution A). Les équations des réactions en solution conduisant à la formation du titane dioxyde sont les suivantes:



Par ailleurs, 30 ml d'éthanol anhydre ont été mélangés avec différentes masses de nanosilice dans un erlenmeyer PIREX de 250 mL. Les mélanges ont été placés dans un bain à ultrason pendant 30 minutes ; temps pour lequel nous avons obtenu une suspension homogène de nanosilice bien dispersé (suspension B). Cette suspension a été ensuite mise sous agitation. Nous avons donc introduit doucement la solution A (précipité blanc lactée) à la suspension des nanosilices (suspension B'), sous agitation vigoureuse à température ambiante. Le pourcentage massique de silice ajoutée variait de 5 à 50 % par rapport au TiO<sub>2</sub>. La suspension réactionnelle a été maintenue sous agitation pendant 5 h puis vieillie à 25 °C pendant 24 h. Enfin, le gel résultant a été séché à 110 °C pendant 24 h, calciné à 650 °C sous l'air pendant 2 h avec une

vitesse de chauffage de 5 °C/min et étiqueté TSx-T, où x représentait le pourcentage molaire théorique de silice dans le catalyseur et T indique la température de calcination (dans la plage de 350 à 750 °C).

L'équation relative au mécanisme de formation du composite binaire est donnée ci-dessous :



### c) Synthèse des composites ternaires ( $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Ag}$ ) et ( $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Cu}$ )

Les synthèses des composites ternaires ont été similaires à celles du composite binaire. Dans ce cas, nous avons fait varier le pourcentage de cuivre ou d'argent, notamment 0,5 ; 1 ; 1,5 et 2 % de solution de cuivre(II) nitrate  $5.10^{-2}$  M et d'argent nitrate  $5.10^{-2}$  M qui ont été mélangés à la (solution B') et agités pendant 2 h afin que l'adsorption des ions  $\text{Ag}^+$  et  $\text{Cu}^{2+}$  soit maximale. Puis une solution C de  $2,5.10^{-1}$  M de  $\text{NaBH}_4$  a été préparée et ajoutée aux différentes solutions B' et agitée pendant 4 h à température ambiante pour réduire les ions  $\text{Ag}^+$  et  $\text{Cu}^{2+}$  en  $\text{Ag}^0$  et  $\text{Cu}^0$  à la surface du composite  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ . Le gel obtenu a été lavé, puis séché à 110 °C pendant 24 h et broyé en poudre. La poudre a été calcinée à l'air à 650 °C (température à laquelle le  $\text{TiO}_2$  pur change de phase) pendant 2 h avec une vitesse de chauffe de 5°/min.

## II.3. Méthodes de caractérisation des matériaux

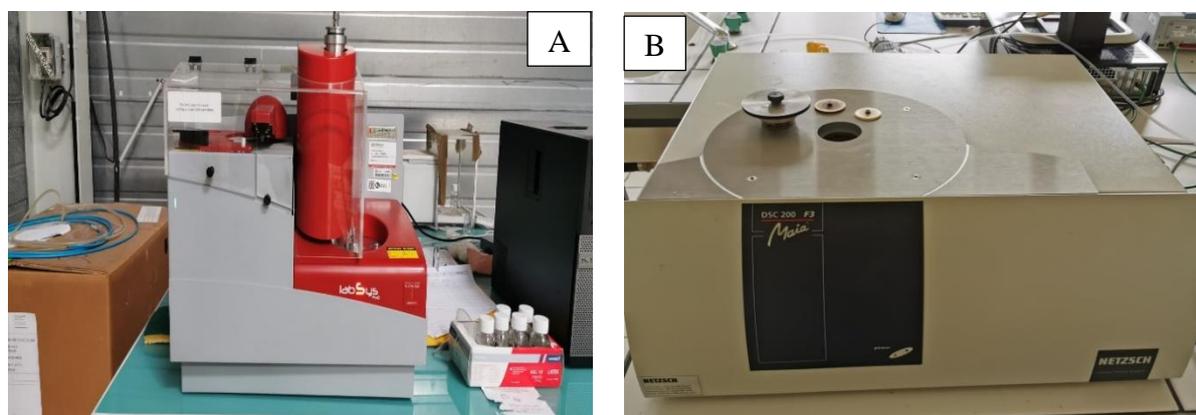
### II.3.1. Détermination du pH de point charge nulle

Le pH de point charge nulle ( $\text{pH}_{\text{PCN}}$ ) d'un matériau adsorbant est une caractéristique très importante de celui-ci car il détermine le pH auquel la charge nette de surface est nulle. Ce paramètre est très important dans les phénomènes d'adsorption, surtout lorsque des forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes. Il est déterminé en introduisant dans différents erlenmeyers 0,1 g d'adsorbant préalablement séché et 20 mL d'une solution décimolaire de NaCl. Le pH des solutions est ajusté à 2, 4, 6, et 8 ( $\text{pH}_i$ ) à l'aide d'un pH-mètre, en utilisant les solutions décimolaires de NaOH et de HCl, puis mis sous agitation pendant 48 heures à température ambiante. Au terme de l'agitation, les solutions sont filtrées et le pH des

filtrats sont mesurés ( $\text{pH}_f$ ). La différence entre les pH initiaux et finaux ( $\Delta\text{pH} = \text{pH}_i - \text{pH}_f$ ) est tracée en fonction de  $\text{pH}_i$ . Le point d'intersection entre la courbe et l'axe des abscisses correspond au  $\text{pH}_{\text{PCN}}$ .

### II.3.2. Analyse thermique

L'analyse thermogravimétrique (ATG) (figure 17 a) et l'analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC) (figure 17 b), permettent de mettre en évidence les changements d'états physicochimiques des composés soumis à des variations de température. Ces changements se manifestent par des phénomènes endothermiques ou exothermiques. L'analyse calorimétrique différentielle à balayage mesure le flux de chaleur entre l'échantillon et un corps témoin inerte, indiquant ainsi les différents phénomènes thermiques. L'analyse thermogravimétrique mesure la diminution de masse en fonction de la température et renseigne sur les différentes réactions thermiques qui ont lieu dans le matériau initial. La montée de la température sous atmosphère oxydante ( $\text{O}_2$ ) a été programmée de la température ambiante à  $800\text{ }^\circ\text{C}$  avec une vitesse de  $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}^{-1}$ , puis une transformation isotherme à  $800\text{ }^\circ\text{C}$  pendant 20 minutes et enfin une descente à  $30\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  jusqu'à la température ambiante. Ces analyses ont été effectuées à l'université de Lorraine (Saint-Avold) en France, IUT Moselle-Est Chimie.



**Figure 17:** a) Analyseur thermogravimétrique, b) Analyseur calorimétrique différentielle à balayage

### II.3.3. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IR-TF)

La spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier est une technique rapide et non destructrice qui permet d'obtenir des informations sur la nature des liaisons chimiques dans une solution ou un matériau solide donné. Cette technique est basée sur l'interaction du rayonnement électromagnétique infrarouge avec le matériau analysé. Le domaine des ondes infrarouges est situé entre le visible et les micro-ondes (entre  $12800$  et  $10\text{ cm}^{-1}$ ). Dans notre étude, on s'intéresse à la région ( $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ ) qui correspond au domaine de vibration de la

plupart des molécules adsorbées. Lors de l'interaction d'un rayonnement IR avec l'échantillon, ce dernier absorbe une partie de ce rayonnement dont l'intensité diminue. Lorsque l'énergie de la lumière incidente est proche de l'énergie de vibration de la molécule, une bande d'absorption dont la longueur d'onde est liée à la force de la liaison et au milieu environnant apparaît sur le spectre. Chaque groupement vibre à sa propre longueur d'onde et chacune de ces vibrations donne lieu à une bande d'absorption qui permet alors de remonter à la structure des molécules (chaque minéral possède une signature propre). Les liaisons moléculaires vibrent selon deux types de vibrations :

- Le premier est une élongation qui consiste en un mouvement le long de la liaison chimique de telle manière que la distance interatomique varie.
- La seconde est une rotation qui fait intervenir une modification de l'angle entre deux liaisons chimiques partageant un atome.

Les spectres IR-TF ont été réalisés à l'aide d'un spectromètre « Bruker ALPHA-P » (Figure 18), équipé d'une source dans le moyen et proche infrarouge. L'analyse des échantillons est faite par une mesure directe au niveau de l'appareil en mode réflexion diffuse en utilisant un accessoire de Réflexion Totale Atténuée (ATR) par accumulation de 20 scans, avec une résolution spectrale fixée à  $4\text{ cm}^{-1}$  sur une plage de longueur d'onde de  $400\text{ à }4000\text{ cm}^{-1}$ . Les spectres sont présentés en mode pseudo-absorbance et le traitement des spectres est réalisé à l'aide du logiciel Opus. Cette analyse a été effectuée à l'université de Lorraine (Saint-Avold) en France, IUT Moselle-Est Chimie.



**Figure 18:** Spectromètre infrarouge à transformée de Fourier

### II.3.4. Diffraction des rayons-X

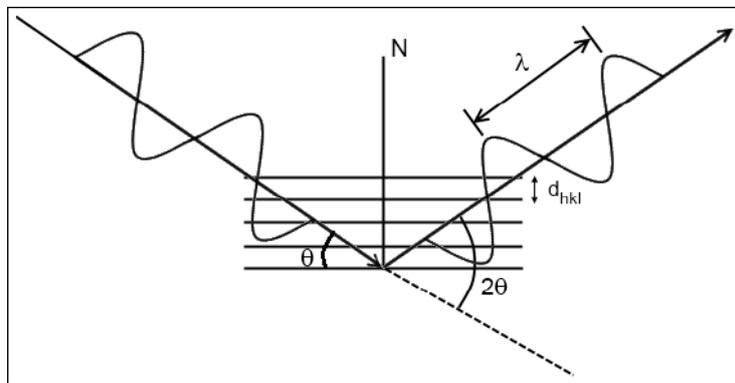
L'analyse par diffraction des rayons-X a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre à comptage digital de marque « BRUKER axs » opérant à 40 KV et 40 mA. Un rayon de radiation  $\text{Cu}\alpha$  avec une longueur d'onde d'excitation ( $\lambda$ ) de  $0,15406\text{ nm}$  a été utilisé comme source de rayon x. Un filtre à nickel de  $0,02\text{ mm}$  d'épaisseur a été placé à l'intérieur du diffractomètre

afin de filtrer les rayons optiques diffractés provenant du tungstène. Cette analyse permet de connaître l'état cristallin ou amorphe d'un matériau donné par simple balayage goniométrique rapide entre 5 et 90 degré (pour le cas échéant). Le diffractogramme obtenu permet de localiser le domaine d'angle contenant les pics caractéristiques du matériau ; une fois ce domaine repéré, un balayage long du goniomètre est effectué pour déterminer avec précision les angles correspondants aux pics spécifiques. L'identification des phases cristallines ou amorphes de l'échantillon se fait par comparaison aux fiches indexées dans la banque de données. La présence des pics pour des angles donnés confirme l'état cristallin, par contre l'absence de pics confirme l'état amorphe du matériau.

La position des pics de diffraction formant la courbe dépend de la distance interréticulaire entre les plans cristallins du matériau ( $d_{hkl}$ ), de l'angle d'incidence du faisceau de rayons-X ( $\theta$ ), ainsi que de la longueur d'onde des rayons X utilisés ( $\lambda$ ). Cette interaction est régie par la loi de Bragg suivante :

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \dots\dots\dots 76$$

La loi de Bragg stipule qu'une onde électromagnétique de longueur d'onde  $\lambda$  sera diffractée par les plans cristallins possédant des indices de Miller ( $hkl$ ) associés à une distance interréticulaire  $d_{hkl}$  lorsque cette onde électromagnétique atteint l'échantillon avec un angle d'incidence  $\theta$ , soit l'angle de Bragg, mesuré par rapport au plan diffractant. La lettre  $n$  indique l'ordre de diffraction qui sera ici toujours considéré comme unitaire.



**Figure 19:** Représentation schématique de la loi de Bragg

La taille moyenne des cristallites peut être estimée à partir de l'équation de Debye-Scherrer ci-dessous:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \dots\dots\dots 77$$

Où:

D: la taille moyenne des particules en nm ;

K: un facteur géométrique, égal à 0,9 ;

$\lambda$ : la longueur d'onde de la radiation des rayons X ;

$\beta$ : la largeur à mi-hauteur des principaux pics ;

$\theta$ : l'angle de Bragg.

Cette analyse a été effectuée à l'université de Strasbourg en France, (ICPEES).

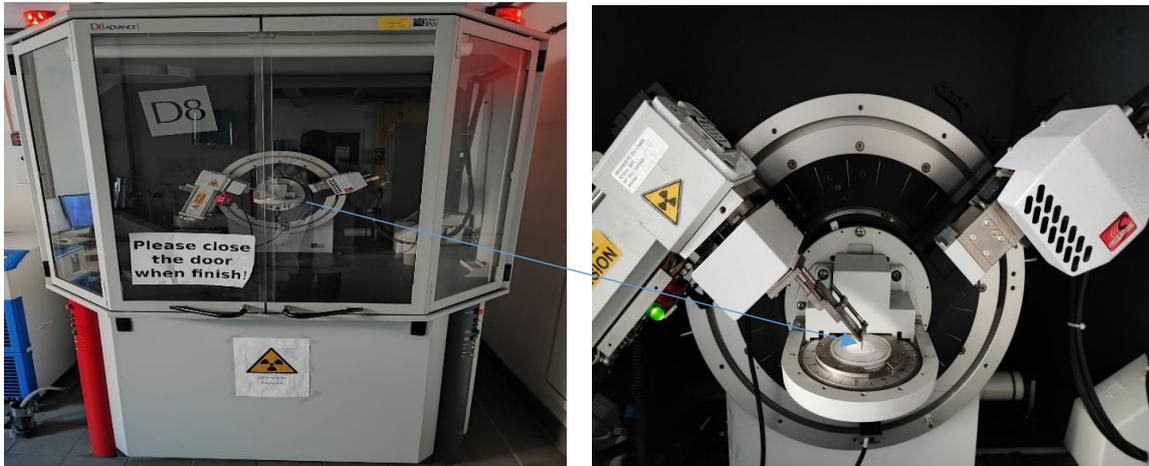


Figure 20: Diffractomètre des rayons X

### II.3.5. Spectrométrie de réflexion diffuse UV-Visible

La spectrométrie de réflexion diffuse UV-Visible permet d'analyser les matériaux en poudre mélangés au sein d'une matrice appelée « référence » ou non. Plusieurs substances à leur état naturel, spécialement les poudres, mais aussi tout solide possédant une surface rugueuse présentent des propriétés de réflexion diffuse, c'est-à-dire qu'ils sont aptes à disperser un faisceau de lumière qui arrive sur leur surface dans toutes les dimensions de l'espace, contrairement à la réflexion spéculaire où l'angle du faisceau incident est égal à l'angle du faisceau réfléchi. Les spectres de réflexion diffuse sont complexes dans la pratique à cause des distorsions spectrales causées par le mélange caractéristique de l'absorbance et de la réflectance, en raison de la contribution dans la mesure des radiations des composants internes et spéculaires. Par conséquent, les spectres de réflexion diffuse sont affectés par la taille des particules, l'entassement ou la dilution de l'échantillon. La réflexion diffuse ( $R$ ) d'un échantillon dilué d'épaisseur infini (c'est à dire un échantillon pour lequel l'augmentation de l'épaisseur ne change pas de façon appréciable le spectre) est linéairement reliée à la concentration ( $C$ ) de l'échantillon, comme le démontre l'équation de Kubelka-Munk :

$$f(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} = \frac{2,303ac}{t} \dots\dots\dots 78$$

Où  $a$  est l'absorptivité et  $R=R_{\text{échantillon}}/R_{\text{référence}}$  ( $R_{\text{référence}}$  égal à 100 % de réflectance).

L'échantillon de référence tout au long des manipulations était le baryum sulfate ( $BaSO_4$ ). Parce que le coefficient de dispersion dépend de la taille des particules et du degré d'entassement, la linéarité de la fonction de Kubelka-Munk peut seulement être assurée si la taille des particules et la méthode d'entassement sont très bien contrôlées. Les analyses de

spectrométrie de réflexion diffuse UV-Visible (200-700) nm des échantillons en poudre ont été effectuées sur un spectromètre de marque Lambda 950 à l'université de Strasbourg en France, (ICPEES).

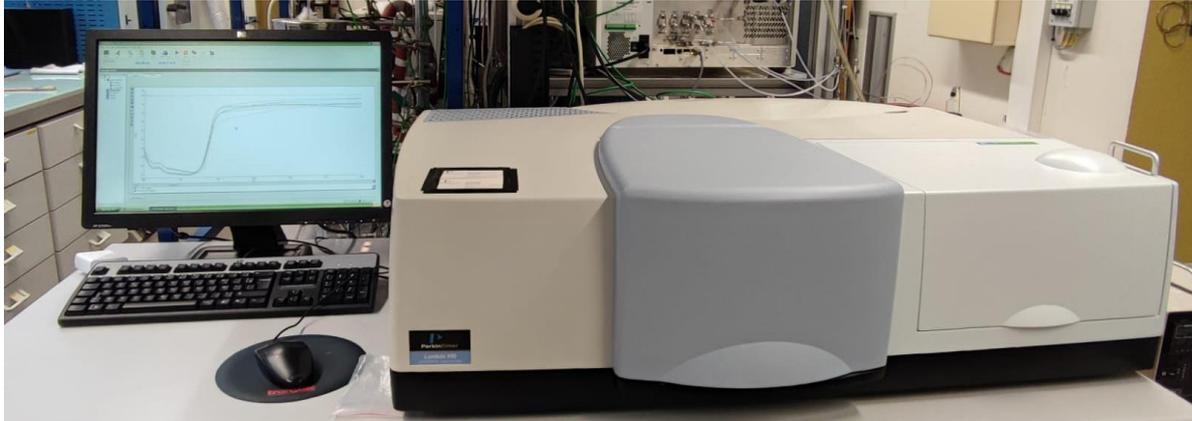


Figure 21: Spectromètre UV-Visible (200-700) nm

### II.3.6. Mesures de surface spécifique par analyse Brunauer-Emmet-Teller (BET)

L'objectif de cette technique est de déterminer la surface spécifique, le volume poreux et la distribution de la taille des pores d'une poudre. La surface spécifique représente la surface totale accessible développée par une poudre par unité de masse. La connaissance de la surface spécifique est très importante pour la dégradation des polluants car une grande surface spécifique augmente la réactivité du matériau catalytique.

Cette méthode a été développée par Brunauer, Emmett et Teller en 1938. Son principe est basé sur la théorie d'adsorption en multicouches de l'azote à la surface de l'échantillon. Ce phénomène prend naissance grâce à des forces intermoléculaires faibles ou secondaires (forces de Van der Waals). Ces forces agissent sur les molécules de gaz qui entourent l'échantillon. Le calcul de la surface spécifique se base sur le traitement analytique de l'isotherme d'adsorption déterminé expérimentalement. Il est obtenu à partir du volume adsorbé en monocouche  $V_m$ , en linéarisation, selon l'équation BET pour des pressions relatives  $P/P_0$ . Selon Brunauer, Emmett et Teller, cette équation est basée sur trois hypothèses :

- Les molécules gazeuses s'adsorbent sur le solide en formant des multicouches ;
- Il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées ;
- Il existe un équilibre permanent entre le nombre de molécules qui s'adsorbent et se désorbent.

L'équation BET est :

$$\frac{\frac{P}{P_0}}{V_{ads}(1-\frac{P}{P_0})} = \left(\frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C}\right)\left(\frac{P}{P_0}\right) \dots \dots \dots 79$$

Où:

P: la pression d'équilibre

$P_o$ : la pression de vapeur saturante

$V_{ads}$ : le volume de gaz adsorbé à  $P/P_o$

$C$ : une constante caractéristique du système gaz- solide étudié

$V_m$ : le volume de gaz nécessaire pour recouvrir la surface du solide d'une monocouche moléculaire. Une fois ce volume déterminé, la surface spécifique de l'échantillon est obtenue par l'équation :

$$S_{BET} = \frac{\sigma N_a V_m}{V_m} \dots\dots\dots 80$$

Où:

$S_{BET}$ : la surface spécifique de l'échantillon

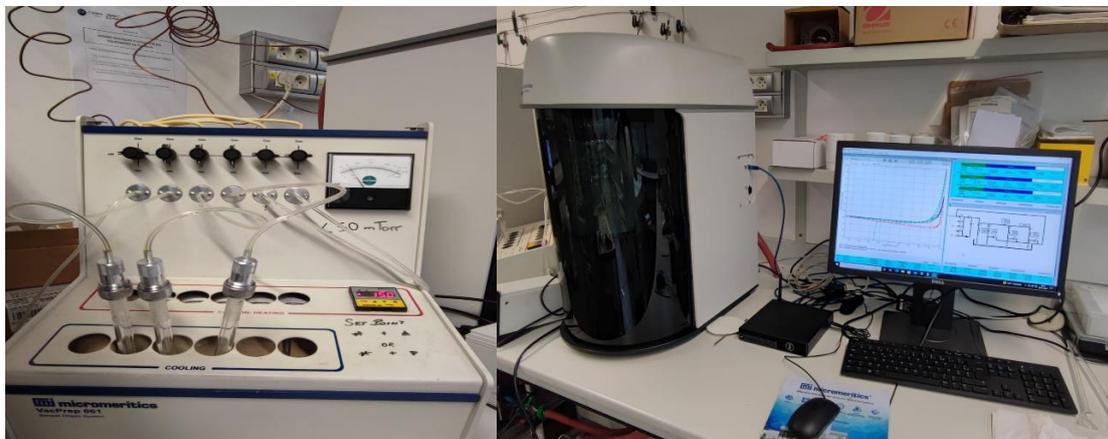
$N_a$ : le nombre d'Avogadro ( $6.02 \cdot 10^{23}$  mol)

$\sigma$ : la surface occupée par une molécule d'azote,  $\sigma = 0,162 \text{ nm}^2$  pour  $N_2$  à 77 °K (-196 °C)

$V_M$ : le volume occupé par une mole de gaz (22.4 L/mol)

$V_m$ : le volume de gaz adsorbé, qui est déterminé en traçant la variation de  $V_{ads}(1 - \frac{P}{P_o})$  en fonction de  $\frac{P}{P_o}$ ,  $V_m = \frac{1}{a+b}$  c'est l'équation d'une droite ( $a$  est la pente de la droite et  $b$  est son ordonnée à l'origine).

Les analyses ont été réalisées sur un appareil Micrometrics, modèle Tristar II PLUS. Après le pesage de la poudre, le dégazage de l'échantillon est réalisé sous vide à 150 °C pendant 5 h pour nettoyer la surface des molécules adsorbées (eau, dioxyde de carbone, résidus de la synthèse...), cette température étant choisie pour ne pas changer leurs propriétés physiques au cours du dégazage. Directement après cette étape, un flux d'azote liquide est injecté pour refroidir l'échantillon à 77 K (-196 °C). La quantité d'azote adsorbée à la surface du catalyseur a été mesurée par volumétrie sur un appareillage multipoint méthode BET. Cette analyse a été effectuée à l'université de Strasbourg en France, (ICPEES).



**Figure 22:** Analyseur de surface spécifique et de porosité

### II.3.7. Spectroscopie de photoélectrons X (XPS ; UPS)

Le principe de la spectroscopie de photoélectrons est basé sur la mesure de l'énergie cinétique des électrons émis par un solide sous l'influence d'un faisceau de photons X (XPS) ou UV (UPS) d'énergie  $h\nu$ . Tout électron de coeur ou de valence ayant une énergie de liaison inférieure à  $h\nu$  peut être éjecté, devenant un photoélectron dont l'énergie cinétique est la différence entre  $h\nu$  et l'énergie de liaison initiale de l'électron. Cette dernière est caractéristique des niveaux énergétiques atomiques des différents éléments. La profondeur d'analyse est inférieure à 5 nm, et le seuil de détection est d'environ 1% atomique.

L'analyse par XPS permet :

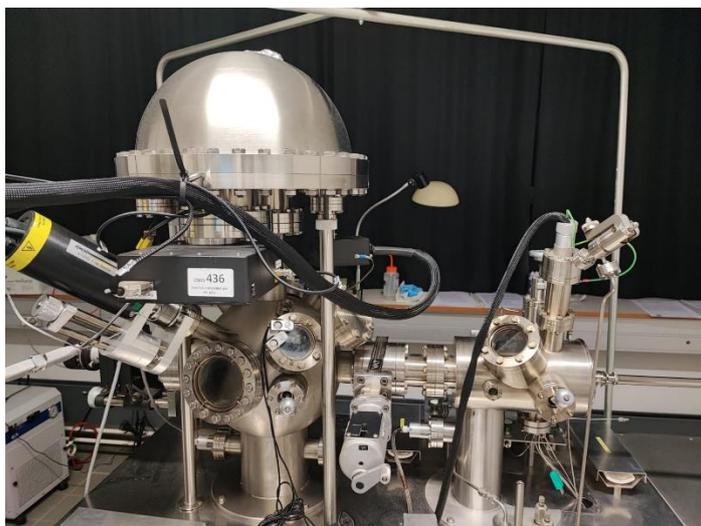
- De faire une analyse élémentaire qualitative (tous les éléments sont détectable sauf H et He).
- De réaliser une analyse quantitative des proportions atomiques de surface des différents éléments détectés.
- D'obtenir des informations sur les états d'oxydation et l'environnement chimique des éléments détectés.

Dans le cas d'un échantillon isolant (comme les oxydes), après éjection d'un photoélectron, les charges positives résultant de la photo-ionisation ne sont pas complètement neutralisées par les électrons présents dans l'échantillon. Ces charges positives en surface ont pour effet de diminuer l'énergie cinétique des photoélectrons, l'énergie de liaison apparente sera donc plus élevée, c'est ce qu'on appelle l'effet de charge. Il convient donc de définir une référence interne pour déterminer le décalage dû à l'effet de charge. La référence interne utilisée est la raie C 1s du carbone  $sp^2$  avec une énergie de liaison fixée à 284,9 eV et le bruit de fond est soustrait selon la méthode Shirley.

A l'exception de H et de He, la technique XPS permet de détecter tous les éléments même à l'état de trace. La limite de détection est de 0,1% en volume (soit environ  $10^{20}$  atomes/cm<sup>3</sup>) avec une incertitude relative de mesure de 10 %.

L'analyse par UPS est dédiée à l'étude des structures de bande de valence et à la mesure du travail de sortie de la surface. La source UV utilisée pour l'UPS fonctionne avec 2 raies de résonance de l'Hélium ( $h\nu = 21,2$  eV pour HeI et 40,8 eV pour HeII)

Les spectres UPS permettent de déterminer le maximum de la position de la bande de valence du matériau (VBM). A partir de cette valeur et connaissant le band gap du matériau, on peut déterminer de manière précise la structure de bande de celui-ci. Les spectres XPS et UPS sont ensuite traités avec le logiciel CASA XPS. Cette analyse a été effectuée à l'université de Strasbourg en France, (ICPEES) (figure 23).



**Figure 23:** Spectromètre de photoélectrons X (XPS)

### II.3.8. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est une technique de microscopie basée sur les interactions électrons - matière. Son principe consiste à balayer point par point la surface de l'échantillon par un faisceau très fin d'électrons accélérés. Sous l'impact de ce faisceau, certains rayonnements (électrons secondaires, électrons rétrodiffusés et photons X) sont émis par la cible. Différents détecteurs permettent d'analyser ces rayonnements pour reconstruire une image de la surface et déterminer la présence des éléments dans la zone analysée. La caractérisation morphologique et microstructurale des matériaux a été réalisée avec un appareil de marque GeminiSEM 500 (figure 24) à l'université de Strasbourg en France, (ICPEES).



**Figure 24:** Microscope électronique à balayage (MEB)

### II.3.9. Microscopie électronique à transmission (MET)

La microscopie électronique en transmission (MET ou TEM pour « Transmission Electron Microscopy ») est également une technique d'imagerie haute résolution où le faisceau

incident est transmis à travers un échantillon. Elle permet de mettre en évidence la morphologie et la structure de l'échantillon étudié. L'échantillon finement broyé est dispersé dans une solution d'éthanol, puis une goutte de la suspension est placée sur une membrane carbonée déposée sur une grille en cuivre.

Le laboratoire ICPEES de l'université de Strasbourg dans lequel ont été effectuées les observations par TEM dispose d'un microscope Jeol 2100F, équipé d'une cathode d'hexaborure de lanthane ( $\text{LaB}_6$ ) opérant à une tension de 200 kV. L'appareil est couplé avec un spectromètre EDS KEVEX Deltapro Quantum qui permet de mesurer l'énergie dissipative des rayons X (EDX) ; cette analyse permet de déterminer la composition chimique de l'échantillon (figure 25).



**Figure 25:** Microscope électronique à transmission (TEM)

### II.3.10. Analyseur de Carbone Organique Total

Le carbone organique total (COT) permet d'évaluer l'efficacité de la minéralisation au 6cours d'un procédé de dégradation des composés organiques (Figure 26). Cette mesure permet de déterminer la concentration en carbone organique dans une solution aqueuse. Le principe de la méthode repose sur la différence entre le Carbone Total (CT) et le Carbone Inorganique (CI) mesurés. Concrètement, la mesure du CI est effectuée en acidifiant l'échantillon pour déplacer l'équilibre carbonate/bicarbonate vers la production du  $\text{CO}_2$  qui est ensuite détectée par un analyseur à infrarouge non-dispersif. Le détecteur mesure la surface du pic du  $\text{CO}_2$ . Ainsi, à partir d'une droite de calibration établie, le CI peut être quantifié en mg/L. En ce qui concerne le CT, l'échantillon est oxydé à  $700\text{ }^\circ\text{C}$  ; ainsi toute la matière organique est transformée en  $\text{CO}_2$  qui est envoyé sur le détecteur infrarouge. L'analyse du carbone organique total a été réalisée avec un analyseur Shimadzu (modèle TOC-L) à l'université de Lorraine (Saint-Avold) en France, IUT Moselle-Est Chimie.



**Figure 26:** Analyseur de Carbone Organique Total (COT)

### II.3.11. Spectrophotométrie UV-Visible

Cette méthode d'analyse quantitative repose sur l'absorption du rayonnement par les molécules dans un domaine compris entre 190 à 800 nm. L'absorption du rayonnement UV-Visible par les molécules permet de mesurer la concentration des molécules présentes dans la solution à travers une courbe d'étalonnage établie en utilisant des solutions étalons de concentrations connues. Les échantillons sont placés dans une cellule d'adsorption qui est traversée par le rayonnement UV-Visible. Ainsi, la quantité de rayonnement adsorbée par les molécules est déterminée par le spectrophotomètre. La loi de Beer-Lambert reliant l'absorbance  $A$ , à une longueur d'onde  $\lambda$  et à la concentration  $C$  permet de déterminer la concentration en utilisant la relation ci-dessus :

$$A = \log \frac{I_0}{I_\lambda} = \epsilon \lambda C \dots \dots \dots 81$$

$A$  = l'absorbance du milieu à la longueur d'onde  $\lambda$ , exprimée en nm dans l'UV-Visible ;

$\epsilon \lambda$  = le coefficient spécifique d'absorbance en  $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$  ;

$L$  = le trajet optique de la cellule en cm ;

$C$  = la concentration en  $mol \cdot L^{-1}$  des molécules qui absorbent à la longueur d'onde  $\lambda$ .

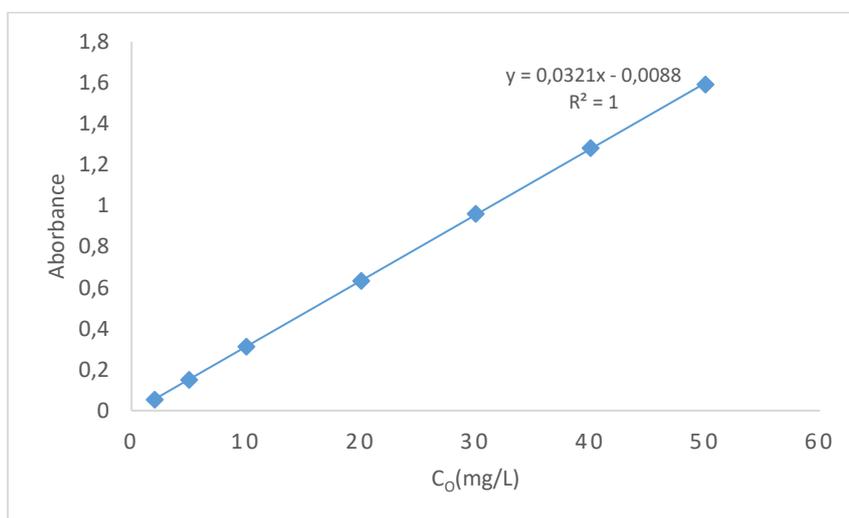
Selon la loi de Beer Lambert, l'absorbance d'une solution donnée est proportionnelle à sa concentration. Plus l'échantillon est concentré, plus il absorbe la lumière dans les limites de proportionnalité. Dans notre cas, nous avons utilisé un spectrophotomètre UV-Visible utilisé de marque ZUZI Spectrophotometer modèle 4211/50 (figure 27), muni d'une cuve en quartz de 1 cm d'épaisseur. Un simple balayage de la longueur d'onde compris entre 250 et 300 nm nous a permis de déterminer la longueur d'onde d'absorbance maximale «  $\lambda_{max}$  » qui est de 276 nm.



**Figure 27:** Spectrophotomètre UV-Visible

#### II.4. Préparation des solutions de Diclofénac de sodium

Nous avons préparé une solution mère ( $S_0$ ) de diclofénac de sodium de concentration  $100 \text{ mg.L}^{-1}$  dans une fiole jaugée de 1000 mL à partir du sel  $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{Cl}_2\text{NNaO}_2$ . A partir de la solution  $S_0$  nous avons préparé par dilution des solutions filles de 2, 5, 10, 20, 30, 40 et  $50 \text{ mg.L}^{-1}$ . Nous avons par la suite dosé les solutions filles obtenues par spectrophotométrie grâce à un spectrophotomètre au pH de la solution ( $\text{pH} = 6$ ) à la longueur d'onde de 276 nm. La figure 28 présente les absorbances des différentes solutions filles en fonction de leurs concentrations initiales. Ces absorbances ont permis de tracer la courbe d'étalonnage ci après :



**Figure 28:** Courbe d'étalonnage du diclofénac de sodium

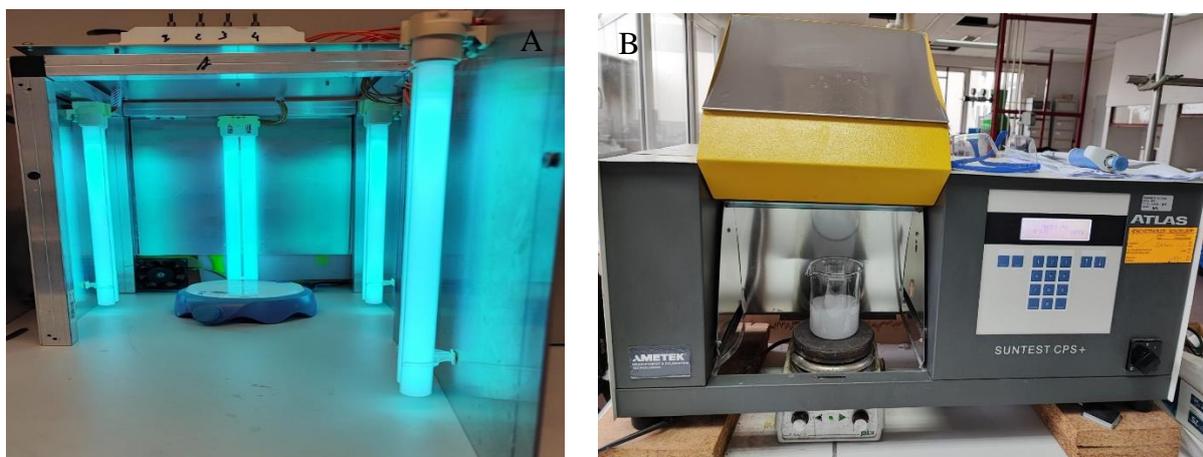
#### II.5. Procédure d'évaluation des performances photocatalytiques

Afin de d'évaluer la capacité photocatalytique des différents matériaux préparés, notamment le  $\text{TiO}_2$ , les composites  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Ag}$  et les  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Cu}$ , une masse fixe de 0,1 g, des différents photocatalyseurs (0,5 g/L) ont été ajoutés à la solution de diclofénac

de sodium (200 mL, 10 mg/L) dans un bécher en pyrex de 400 mL. La suspension a été agitée dans l'obscurité pendant 30 minutes pour atteindre l'équilibre d'adsorption-désorption. Ensuite, la suspension a été irradiée avec des lampes UV-A de (60 W/m<sup>2</sup> (λ<sub>max</sub> = 368 nm) pour les composites binaires (figure 29a) ; et pour les composites ternaires nous avons utilisé un simulateur de lumière solaire équipé d'une lampe au xénon de 500 W (figure 29b). Le simulateur de lumière solaire utilisé ici a fourni une irradiation avec des longueurs d'onde comprises entre 300 et 800 nm. Les expériences de photocatalyse ont été réalisées pendant 120 min. Les échantillons ont été prélevés toutes les 15 min de la solution agitée et filtrés avec un filtre seringue à membrane de 0,45 nm puis analysés au spectrophotomètre UV-vis à 276 nm pour déterminer la concentration initiale en polluant C<sub>0</sub>. La concentration en carbone organique total (COT) a été évaluée avec un appareil Shimadzu modèle TOC-L. La concentration résiduelle à un temps donné t est noté C<sub>t</sub>. Le pourcentage de dégradation a été déterminé par la formule suivante :

$$\%R = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} * 100 \dots\dots\dots 82$$

Où C<sub>0</sub> est la concentration initiale en diclofenac de sodium et C<sub>t</sub> la concentration résiduelle en diclofenac à un temps t donné.



**Figure 29:** a) simulateur à émission de la lumière UV-A, b) simulateur à émission de la lumière solaire

Pour mener à bien nos expériences, et afin de pouvoir déterminer les conditions photocatalytiques maximales de chaque matériau, nous avons évalué l'influence du pH, de la concentration en catalyseur et en polluant.

### II.5.1. Influence du pH

Pour chaque photocatalyseur, nous avons introduit une masse fixe de 100 mg dans un bécher de 400 mL et avons ajouté la solution de diclofénac de sodium (200 mL, 10 mg/L) et ensuite ajusté le pH à 2, 4, 6 et 8 avec des solutions de soude (NaOH) et d'acide chlorhydrique

(HCl) de concentration 0,2 (mol/L). Après agitation pendant 120 min sous irradiation, les solutions ont été filtrées et les filtrats ont été dosés toutes les 15 min, afin de déduire le pH auquel l'activité photocatalytique est optimale.

### II.5.2. Influence de la concentration en catalyseur

Pour chaque catalyseur, nous avons introduit différentes masses allant de 0,05 à 0,2 g dans un bécher de 400 mL et avons ajouté la solution de diclofénac de sodium (200 mL, 10 mg/L), au pH optimal que l'on a obtenu ci-dessus. Après agitation pendant 120 min sous irradiation, les solutions ont été filtrées et les filtrats ont été dosés toutes les 15 min. La détermination des constantes de vitesse a permis de déduire la masse optimale pour une dégradation maximale. C'est cette quantité de catalyseur qui a été utilisée pour la suite des expériences.

### II.5.3. Influence de la concentration en polluant

Pour chaque solution de diclofénac de sodium de concentration initiale 5, 10, 15, 20 et 25 mg.L<sup>-1</sup>, nous avons introduit une masse fixe de catalyseur déterminée précédemment, au pH optimal. Après agitation pendant 120 min sous irradiation, les solutions ont été filtrées et les filtrats ont été analysés toutes les 15 min. L'évolution des courbes de dégradation et de minéralisation a permis de déduire la concentration de diclofénac de sodium pour laquelle la dégradation est la plus favorable.

### Conclusion partielle

Les principes de fonctionnement des différents appareils ayant servi aux mesures et aux caractérisations des échantillons ont été décrits. Les protocoles expérimentaux adoptés pour la préparation des solutions et la synthèse des matériaux composites ont été exposés. Enfin quelques paramètres influençant l'activité photocatalytique des matériaux ont également été détaillés.

Dans la partie suivante, les résultats obtenus des tests de photocatalyse et des caractérisations ont été présentés et ont fait l'objet de discussion.

## **CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION**

**CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION**

Le présent chapitre porte premièrement sur la caractérisation des matériaux synthétisés par plusieurs techniques mentionnées dans le chapitre précédent (évaluation de la stabilité thermique, de la structure géométrique, des groupements fonctionnels de surface, de la morphologie, de l'état d'hybridation des atomes au sein des échantillons et leur pourcentage en surface, de la réponse sur l'absorption des radiations électromagnétiques provenant de l'UV et de la lumière visible). Cette partie permet de comprendre l'importance et l'efficacité de la méthode sol-gel simple utilisée ici pour la synthèse des matériaux composites. La dernière partie de ce chapitre porte sur l'étude de l'activité photocatalytique des différents photocatalyseurs synthétisés, sous irradiation UV et lumière solaire, avec un commentaire détaillé sur l'amélioration de la photoréponse des nanomatériaux ternaires vis-à-vis de l'absorption de la lumière solaire et de leur activité photocatalytique.

**III.1. Caractérisation des balles de riz et des cendres de silice**

La température d'activation est un paramètre capital qui affecte la qualité des cendres de balles de riz [231]. Ainsi, notre précurseur a été soumis à une analyse thermogravimétrique et sa dérivée (ATG/DTG) afin d'étudier son comportement thermique. Le thermogramme obtenu est donné par la figure 30. L'observation du thermogramme d'ATG et d'DTG laisse entrevoir trois étapes bien distinctes correspondant à chaque perte de masse pendant le processus de calcination. La première étape qui représente 3,1 % de perte de masse dans la zone de température comprise entre 33 et 200 °C correspond à la perte de l'eau. La seconde étape a lieu entre 200 et 500 °C et se caractérise par une perte de masse maximale d'environ 73,6 % qui serait principalement attribuée à la décomposition de la cellulose, hémicellulose ainsi qu'un peu de lignine. La dernière étape, au-delà de 500 °C, jusqu'à 800 °C correspond à la décomposition de la lignine et à la formation des cendres de balles de riz [232]. Ainsi, la température de calcination considérée a été de 800 °C pour cette étude.

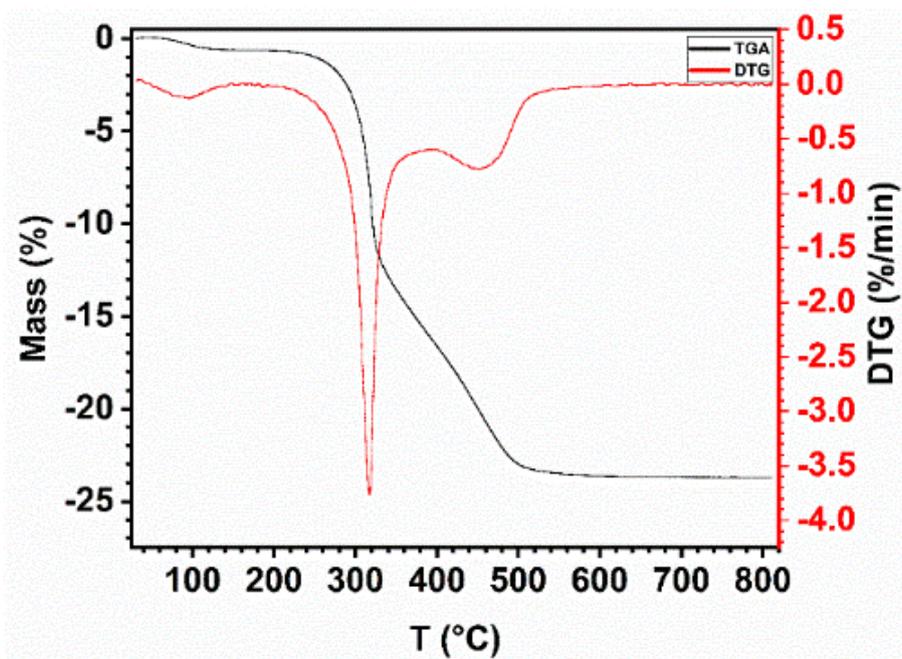


Figure 30: Courbes ATG et DTG des balles de riz

### III.2. Caractérisation des matériaux Binaires ( $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ )

#### III.2.1. Analyses thermiques des composites ( $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ )

Les données d'analyse thermogravimétrique (ATG) et calorimétrique à balayage différentiel (DSC) du  $\text{TiO}_2$  préparées sans  $\text{SiO}_2$  et avec différents pourcentages de  $\text{SiO}_2$  sont présentées sur la figure 31.

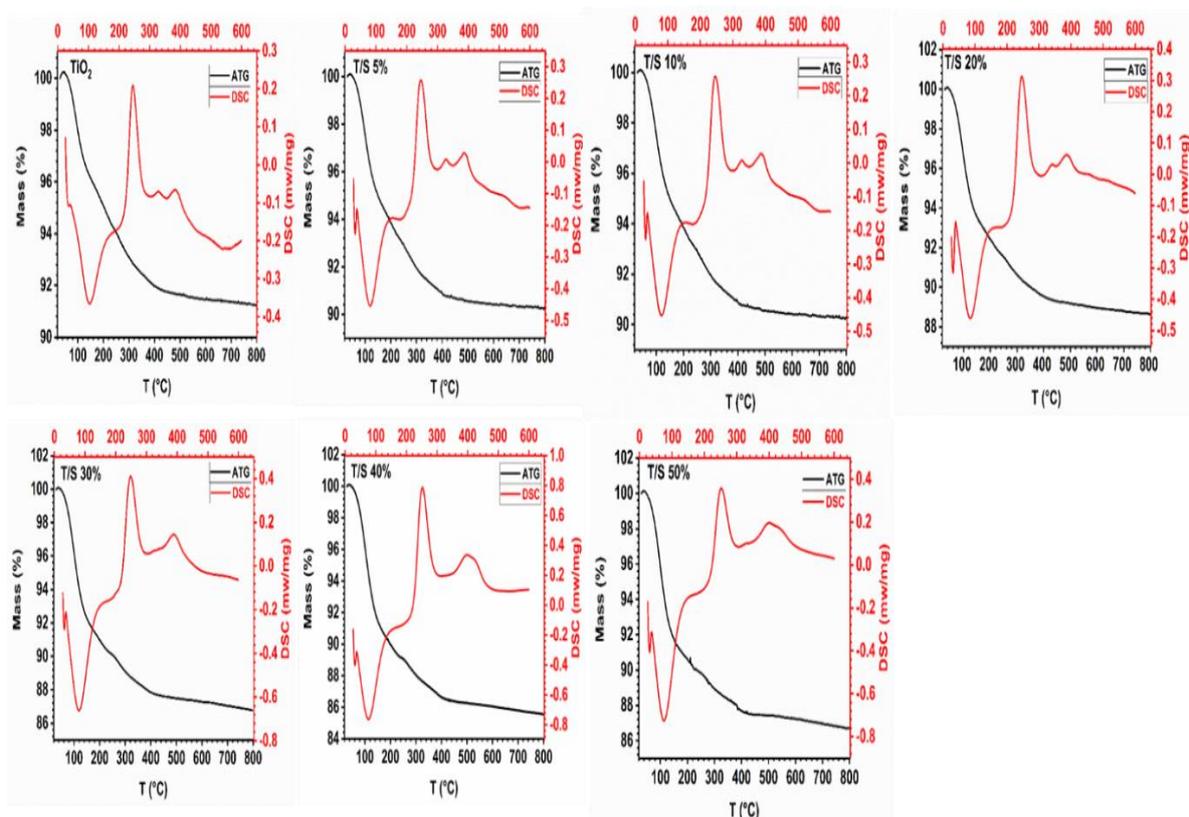
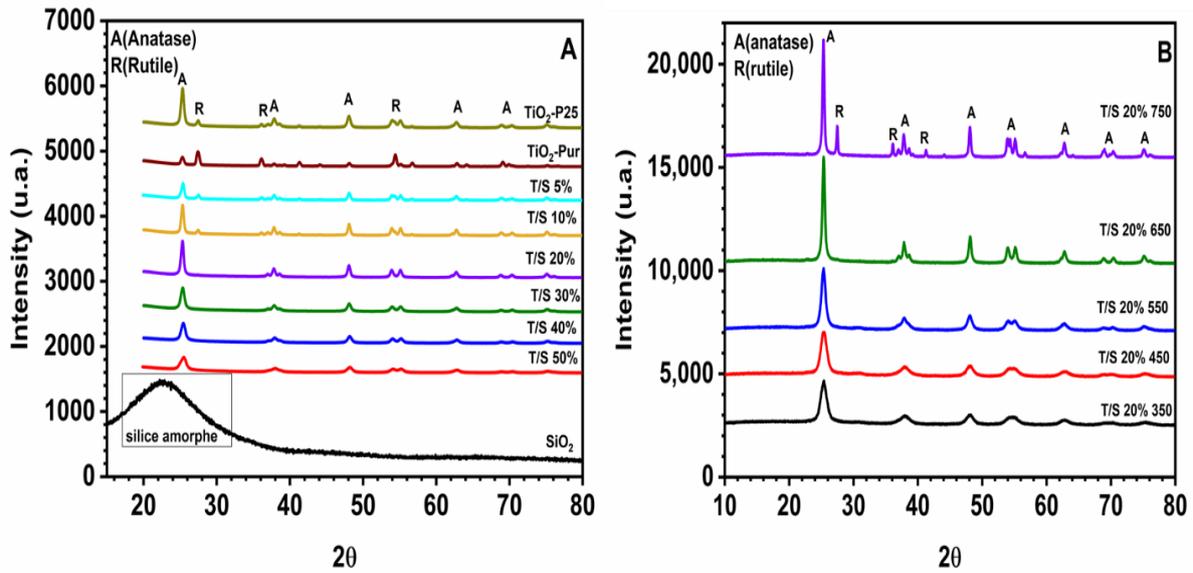


Figure 31: Courbes ATG et DSC du  $\text{TiO}_2$  et composites  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$

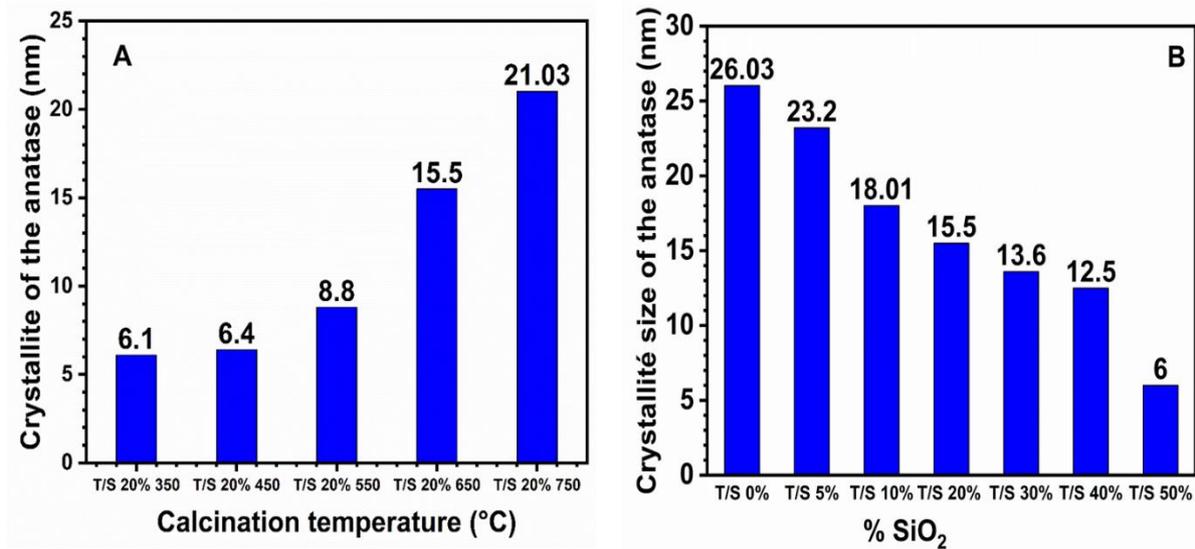
Comme le montrent les différentes courbes, le processus de décomposition du  $\text{TiO}_2$  et des nanomatériaux composites sous atmosphère oxydante présente un caractère complexe telle que la présence de nombreux pics sur les courbes DSC. On observe que les TG présentent trois accidents thermiques similaires sur tous les composés, mais avec des pertes de masse différentes. La première perte aux environs de  $100\text{ }^\circ\text{C}$  correspond à l'élimination de l'eau adsorbée. La deuxième perte avec un grand pic exothermique aux environs de  $245\text{ }^\circ\text{C}$  correspond à l'élimination partielle des groupements hydroxyle. On constate que les pertes de poids des composites sont supérieures à celles du  $\text{TiO}_2$ . Cela peut être dû à la présence des groupes hydroxyles introduits par  $\text{SiO}_2$  qui sont plus faciles à éliminer à  $245\text{ }^\circ\text{C}$  [233]. Enfin, la dernière perte correspond à la transformation du  $\text{TiO}_2$  amorphe en  $\text{TiO}_2$  anatase cristallin observée à  $381,8\text{ }^\circ\text{C}$  pour le  $\text{TiO}_2$  pur et augmente aux environs de  $386,1\text{ }^\circ\text{C}$  pour les composites en accord avec les résultats de diffraction des rayons X qui présentent une phase cristalline (voir section suivante).

#### III.2.2. Diffractogrammes des rayons X

La structure et les phases cristallines des matériaux ont été déterminées par l'étude des diffractogrammes obtenus par la diffraction des rayons-X sur les différents échantillons. Cette analyse a permis de montrer l'influence de chaque étape de synthèse sur la morphologie et la cristallisation des matériaux. Les étapes les plus saillantes mises en relief ici sont : la synthèse des nanoparticules de silices et leur association avec les nanoparticules de  $\text{TiO}_2$ . On peut voir sur la figure 32 (A) que les nanoparticules de silice présentent une phase amorphe avec un dôme entre  $15$  et  $30\text{ }2\theta$ , ce qui est en bon accord avec la littérature [24]. Le diagramme de diffraction du  $\text{TiO}_2$  pur montre que le  $\text{TiO}_2$  calciné à  $650\text{ }^\circ\text{C}$  contient deux phases cristallines mixtes, anatase et rutile. Les raies de diffraction à  $25,3$ ,  $38,83$ ,  $48,11$ ,  $53,95$ ,  $62,79$ ,  $69,00$  et  $70,46\text{ }2\theta$  correspondent aux plans (101), (004), (200), (211), (204), (220) et (215) de la phase anatase, respectivement (ICSD:033547). Les raies de diffraction à  $27,54$ ,  $36,17$ ,  $39,28$ ,  $41,32$ ,  $44,14$ ,  $54,54$ ,  $56,66$ ,  $64,15$  et  $69,00\text{ }2\theta$  correspondent aux plans (110), (101), (200), (111), (211), (220), (002), (310) et (301) de la phase rutile, respectivement. Le diagramme des composites  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  montre que les nanoparticules de silice jouent un rôle majeur dans la transition de phase Anatase/Rutile du  $\text{TiO}_2$ . A  $650\text{ }^\circ\text{C}$ , pour une teneur en silice de 0 à 10 %, on observe un faible pic de phase rutile qui disparaît lorsqu'on augmente la teneur en silice. Ceci montre que la silice peut retarder la transition anatase/rutile et aussi réduire la taille des cristallites de  $\text{TiO}_2$  (figure 33B). Cette diminution de la taille des cristallites peut être attribuée à la présence de la silice à la structure du  $\text{TiO}_2$  qui permet une bonne dispersion des nanoparticules de silice à la surface des nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  [234].



**Figure 32:** Diffractogramme des rayons X des échantillons (A) : SiO<sub>2</sub>, T/S-X à 650 °C (B) : TS 20 %-T.



**Figure 33 :** Tailles des cristallites anatase des échantillons (A) : T/S 20 %-T (T = température) ; (B) : T/S-X (X = % en poids de SiO<sub>2</sub>) calciné à 650 °C.

Sur la figure 32 B, on peut voir que la phase principale du composite T/S 20 % calciné à 350 °C est de l’anatase pure. Lorsque la température augmente, les pics d’anatase deviennent progressivement forts et étroits, et la taille des cristallites d’anatase augmente de 6,1 nm à 350 °C à 21,03 nm à 750 °C avec l’apparition d’une phase rutile. Ceci est confirmé par une modification des paramètres de réseau ‘a’ et ‘c’ des composites (Tableau IX), provoquant une diminution de la densité des microdéformations et des dislocations au fur et à mesure que la température augmente. Cela implique que la température de transition de la phase anatase en rutile est comprise entre 650 et 750 °C dans le cas de nos composites. Les microdéformations ( $\epsilon$ ) et la densité de dislocations ( $\delta$ ) ont été obtenues par les équations (83) et (84), tandis que la

taille moyenne des cristallites ( $D$ ) des nanoparticules d'anatase a été obtenue par l'équation de Debye-Scherrer (Equation (85)) en utilisant le pic attribué aux plans cristallins de l'anatase (101) par les relations suivantes :

$$\varepsilon = \frac{\beta}{4 \tan \theta} \dots \dots \dots 83$$

$$\delta = \frac{1}{D^2} \dots \dots \dots 84$$

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \dots \dots \dots 85$$

où  $\lambda$  est la longueur d'onde des rayons X,  $\theta$  est un angle spécifique,  $\beta$  est la largeur à mi-hauteur (FWHM) pour le pic d'anatase (101), et  $k$  est la constante dépendant de la forme des cristallites ( $k$  vaut 0.9 lorsque les particules sont sphériques).

**Tableau IX :** Paramètres cristallographiques des matériaux synthésés.

Échantillons	$2\theta$	a=b	c	c/a ratio	Taille des cristallites de l'anatase	Micro déformation* $10^{-3}$	Densité de dislocation* $10^{-3}$
T/S 20% 450	25,37	3,7850	9,5140	2,514	6,37	23,97	24,61
T/S 20% 550	25,32	3,7858	9,5074	2,511	8,85	17,35	12,78
T/S 20% 650	25,34	3,7842	9,5146	2,514	15,48	9,90	4,17
T/S 20% 750	25,31	3,7850	9,5140	2,514	21,03	7,31	2,26
TiO <sub>2</sub> pur 650	25,35	3,7850	9,5140	2,514	26,03	5,88	1,48

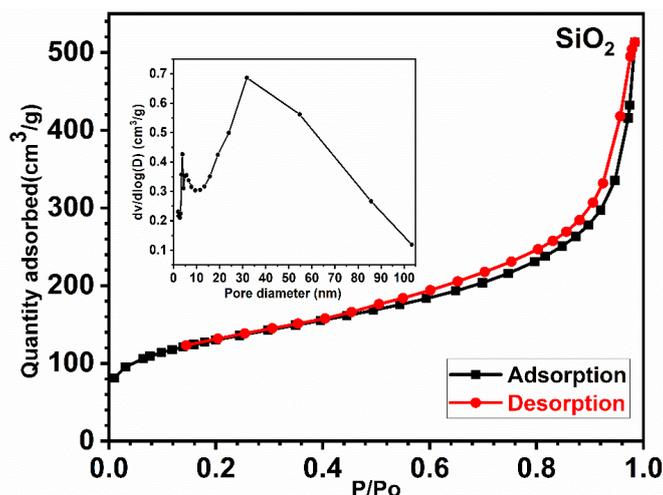
Les résultats du Tableau IX et de la figure 33 montrent clairement que la taille moyenne des cristallites augmente avec la température et diminue avec la teneur en silice. Ceci indique clairement que la présence de SiO<sub>2</sub> permet une bonne dispersion des particules de TiO<sub>2</sub> à sa surface (voir MEB dans la section Analyse MEB et EDX), donnant ainsi des nanomatériaux photocatalytiques à grande surface spécifique.

**III.2.3. Analyse texturale des matériaux**

La détermination de la texture de particules solides s'obtient généralement par adsorption du N<sub>2</sub> par lesdites particules. La mise en évidence de la nature poreuse ou non de ces solides s'effectue par le tracé des isothermes d'adsorption qui fournit des informations qualitatives importantes sur la structure de ces matériaux, illustrée par la forme de l'isotherme d'adsorption relatif à ceux-ci (porosité, diamètre et taille des pores). Elle permet également d'avoir une idée sur la surface spécifique qui est le nombre de sites disponibles accessibles aux molécules sur toute la surface d'un matériau. L'analyse des isothermes d'adsorption du N<sub>2</sub> par les différents matériaux synthésés dans ce travail est présentée dans cette section.

**a) Isotherme d'adsorption des nanoparticules silice (SiO<sub>2</sub>)**

La figure 34 présente l'isotherme d'adsorption des nanosilices. La courbe présente deux régions distinctes : une région relativement concave pour les basses pressions et une région convexe pour les hautes pressions relatives à l'axe des abscisses, mettant en évidence l'isotherme de type IV [235]. La forme de la première région (concave) est très souvent attribuée à la condensation capillaire, suivie par la formation de multicouches d'adsorbat à la surface du matériau. La formation de multicouches peut s'expliquer par le fait que l'adsorption des molécules de la première couche donne naissance à d'autres sites d'adsorption d'énergie plus faible par induction de dipôles, donnant la possibilité à d'autres molécules d'être également adsorbées. Ce type d'isotherme est typique des matériaux mésoporeux. Ceci est confirmé par la variation du volume des pores en fonction de leur diamètre. Cette figure présente une bonne distribution de la taille du diamètre des pores à travers toute la surface du matériau en s'appuyant sur la méthode BJH qui est basée sur le phénomène de condensation des pores. Le diamètre moyen des pores des nanosilices est de 5,65 nm, pour un volume des pores de 0,055 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup> et une surface spécifique de 455,22 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>.

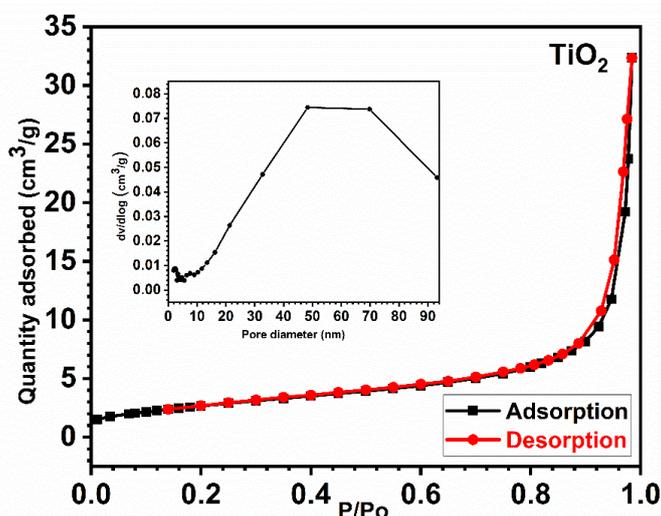


**Figure 34:** Isotherme d'adsorption et distribution de la taille des pores des nanosilices (SiO<sub>2</sub>)

**b) Isotherme d'adsorption du dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>)**

La figure 35 présente l'isotherme d'adsorption du TiO<sub>2</sub>. La forme de la courbe obtenue est celle obtenue par les nanosilices ; c'est-à-dire que nous sommes ici en présence d'une isotherme de type IV associée aux adsorbants mésoporeux. La présence de deux paliers peut résulter de la formation de deux couches successives d'adsorbat à la surface du solide quand les interactions entre les molécules adsorbées et les groupements fonctionnels de surface du matériau sont plus fortes que celles existant entre les molécules. Dans ce cas, les sites d'adsorption de la seconde couche ne commencent à être remplis que lorsque la première est pleine. Cependant, la distribution de la taille des pores indique une structure poreuse moins

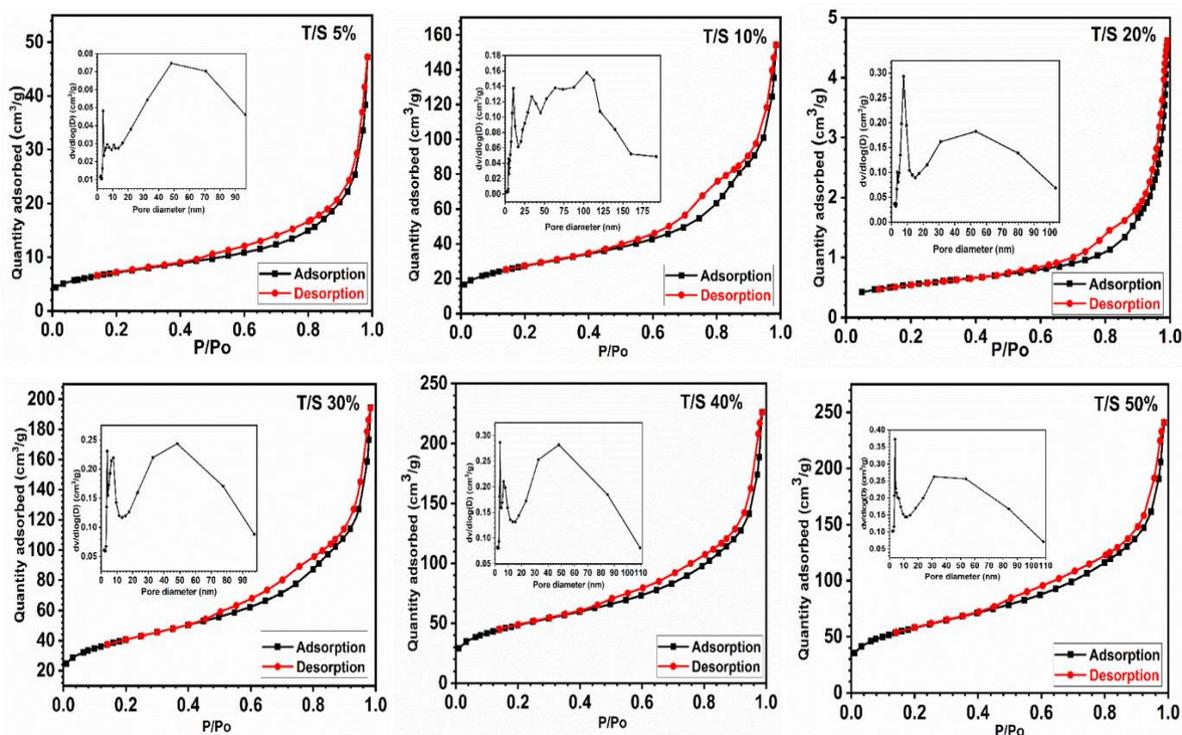
développée que celle des nanosilices. En effet, le diamètre moyen des pores est égal à 11,89 nm pour un volume des pores ayant pour valeur  $0,00027 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  et une surface spécifique de  $8,99 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Cette surface spécifique plus petite est due à la température de calcination élevée lors de la synthèse du  $\text{TiO}_2$  qui avait pour rôle d'éliminer toute la matière carbonée pour une meilleure minéralisation.



**Figure 35:** Isotherme d'adsorption et distribution de la taille des pores du dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ )

### c) Isotherme d'adsorption des composites binaires ( $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ )

La structure poreuse ainsi que la surface spécifique des nanocomposites  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  ont été évaluées par l'analyse de la courbe d'adsorption/désorption du  $\text{N}_2$  présentée par la figure 36. La forme de la courbe obtenue est en bonne adéquation avec l'isotherme de type IV caractéristique des matériaux mésoporeux. La forme de la boucle formée par l'hystérésis dans l'intervalle  $0 < P/P_0 < 1$  est du type  $\text{H}_3$  correspondant à une condensation capillaire sur les mésopores. Ceci confirme le caractère mésoporeux des matériaux. De plus, ce résultat suggère que  $\text{SiO}_2$  peut préserver efficacement les mésostructures du  $\text{TiO}_2$ , notamment lorsque la teneur en  $\text{SiO}_2$  atteint 20 % car on observe une distribution de la taille des pores très élevée entre 0–10 nm. De plus, le volume poreux augmente avec la teneur en  $\text{SiO}_2$  dans les matériaux composites, alors que le diamètre des pores diminue. Ces résultats suggèrent une augmentation de la disponibilité en surface du polluant cible, conduisant à une amélioration de la capacité d'adsorption. L'effet de la silice sur la surface spécifique montre que la surface des photocatalyseurs augmente avec la teneur en  $\text{SiO}_2$ , ce qui démontre encore l'importance de  $\text{SiO}_2$  dans la dispersion du  $\text{TiO}_2$  (Tableau X).



**Figure 36:** Isothermes d'adsorption et distribution de la taille des pores des composites ( $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ )

Les résultats obtenus sont en accord avec ceux de la DRX qui montraient déjà que la présence des nanoparticules de  $\text{SiO}_2$  sur la surface du  $\text{TiO}_2$  permettait de réduire la taille de ce dernier. En effet, ces résultats confirment l'hypothèse selon laquelle la dispersion des nanosilices à la surface du  $\text{TiO}_2$  augmente sa surface spécifique, de plus on remarque que les surfaces spécifiques expérimentales sont proches des surfaces spécifiques théoriques. Ce qui favorise la diminution de la formation des agrégats, permettant ainsi d'accroître la surface disponible aux molécules.

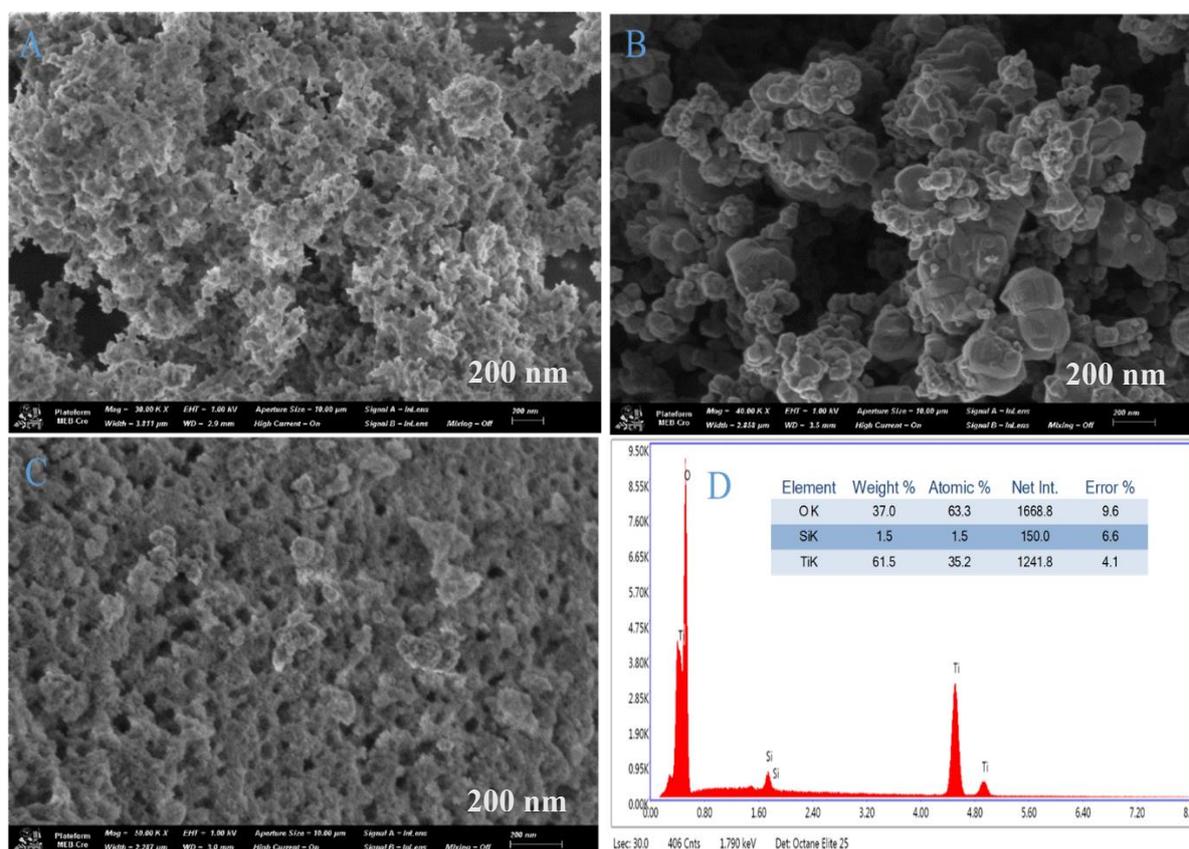
**Tableau X:** Distribution du diamètre des pores, surface spécifique et volume des pores des différents matériaux

Échantillons	$\text{SiO}_2$	$\text{TiO}_2$	T/S5%	T/S 10%	T/S 20%	T/S 30%	T/S 40%	T/S 50%
Surface Spécifique (m <sup>2</sup> /g)	455,22	8,99	25,41	42,58	97,72	144,29	171,75	205,69
Surface Spécifique théorique (m <sup>2</sup> /g)	455,22	8,99	23	46	93	139	186	232
Volumes des pores (cm <sup>3</sup> /g)	0,055	0,00027	0,00094	0,00158	0,00304	0,0072	0,0098	0,012
Diamètres des pores (nm)	5,65	11,89	8,18	8,01	7,89	6,81	6,27	5,74

L'étape de l'ajout des nanosilices sur le  $\text{TiO}_2$  est donc une étape nécessaire pour l'augmentation du pouvoir d'adsorption de ce matériau qui est une caractéristique très importante pour l'activité photocatalytique.

### III.2.4. Analyse par Microscopie électronique à balayage

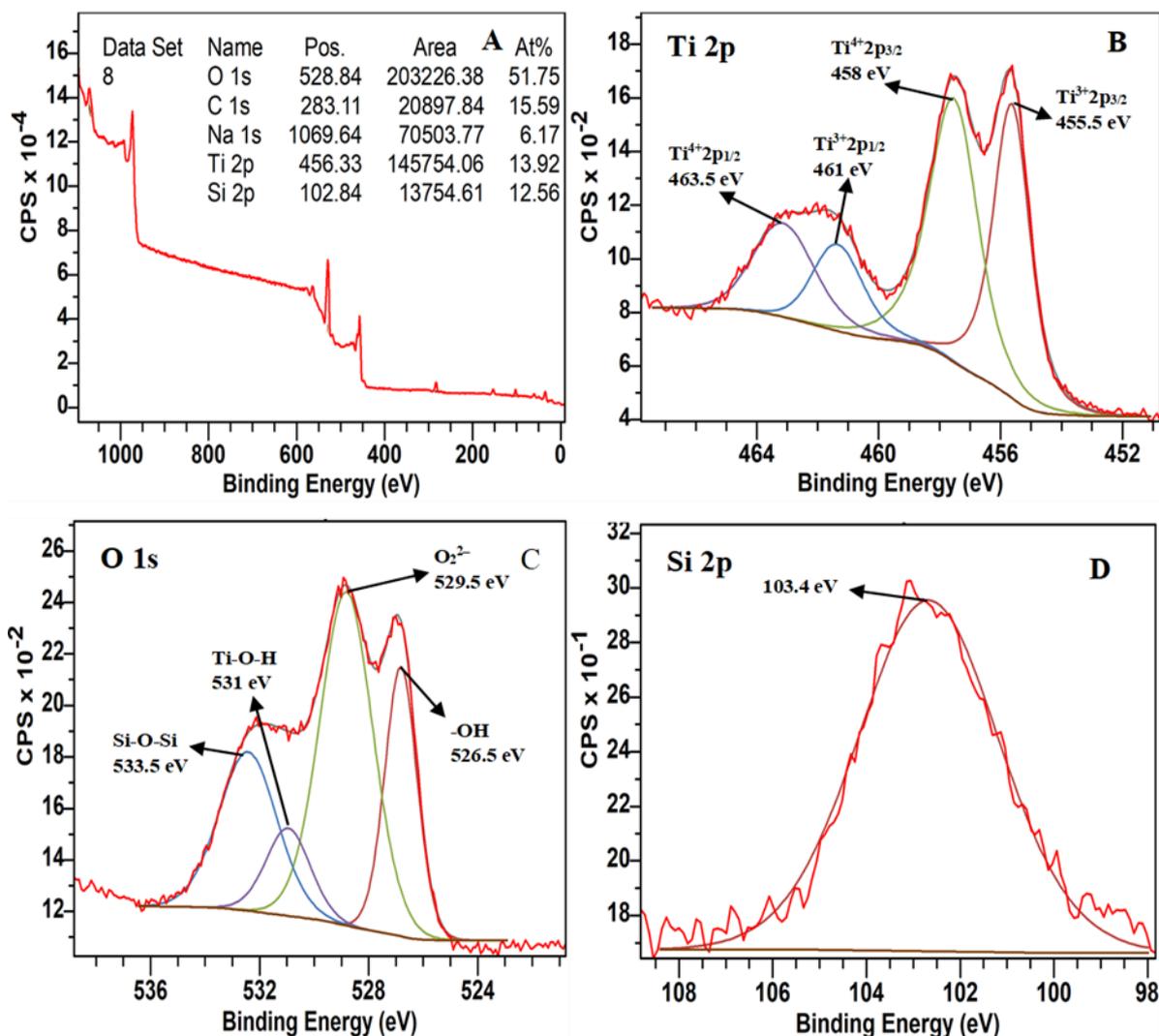
La microscopie à électronique balayage permet d'apprécier qualitativement l'échantillon d'une manière globale. On remarque que le  $\text{SiO}_2$  est similaire à des plaquettes très poreuses en forme de nuage empilées plus ou moins densément (figure 37 A). La figure. 37 B présente l'image MEB du  $\text{TiO}_2$  pur. On y observe une agglomération évidente, avec des particules plus denses et plus grosses ; ce qui conduit à une diminution de sa surface spécifique en accord avec le résultat BET. En revanche, le composite T/S 20 % présente une distribution de nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  relativement uniforme avec moins d'agrégat et une microstructure poreuse (figure 37 C). Ce résultat indique que la silice peut améliorer la régularité des mésopores, en inhibant l'agglomération des nanoparticules de  $\text{TiO}_2$ . La composition chimique du composite T/S 20 % a été déterminée par analyse EDX (figure 37 D). Les résultats montrent que les principaux éléments sur sa surface sont O, Si et Ti. L'élément Si confirme l'existence du  $\text{SiO}_2$  dans la structure de  $\text{TiO}_2$ . Les pourcentages massiques des différents éléments sont respectivement de 37 %, 1,5 % et 61,5 % dans le composite.



**Figure 37:** Microscopie électronique à balayage (MEB) de A) SiO<sub>2</sub>, B) TiO<sub>2</sub>, C) T/S 20 % et D) EDX du T/S 20 %.

### III.2.5. Spectroscopie des photoélectrons aux rayons-X (XPS)

Dans l'optique d'analyser plus en profondeur la composition chimique des matériaux composites ainsi que l'état d'hybridation et le pourcentage atomique des éléments en surface, l'analyse par spectroscopie des photoélectrons a été effectuée. L'analyse XPS du composite T/S 20 % calciné à 650 °C (figure 38 A) montre la présence de trois pics principaux notamment Ti 2p (456,33 eV), O 1s (528,84 eV) et Si 2p (102,84 eV) confirmant que les nanoparticules de TiO<sub>2</sub> sont bien enrobées sur la surface des nanoparticules de silice.



**Figure 38** : Spectre XPS du composite T/S 20 % (a), Ti 2p (b), O 1s (c) et Si 2p (d)

La figure 38 B présente la déconvolution de la région Ti 2p ; les bandes centrées à 463,50 et 458,00 eV sont attribuées à  $Ti^{4+} 2p_{1/2}$  et  $Ti^{4+} 2p_{3/2}$ , respectivement. Alors que les pics à 461,03 et 455,50 eV sont attribués à  $Ti^{3+} 2p_{1/2}$  et  $Ti^{3+} 2p_{3/2}$ , respectivement ; ce résultat montre que des lacunes en oxygène ont été créées au sein du  $TiO_2$  favorisant ainsi la réduction en surface du  $Ti^{4+}$  en  $Ti^{3+}$ , suivant l'équation ci-contre.



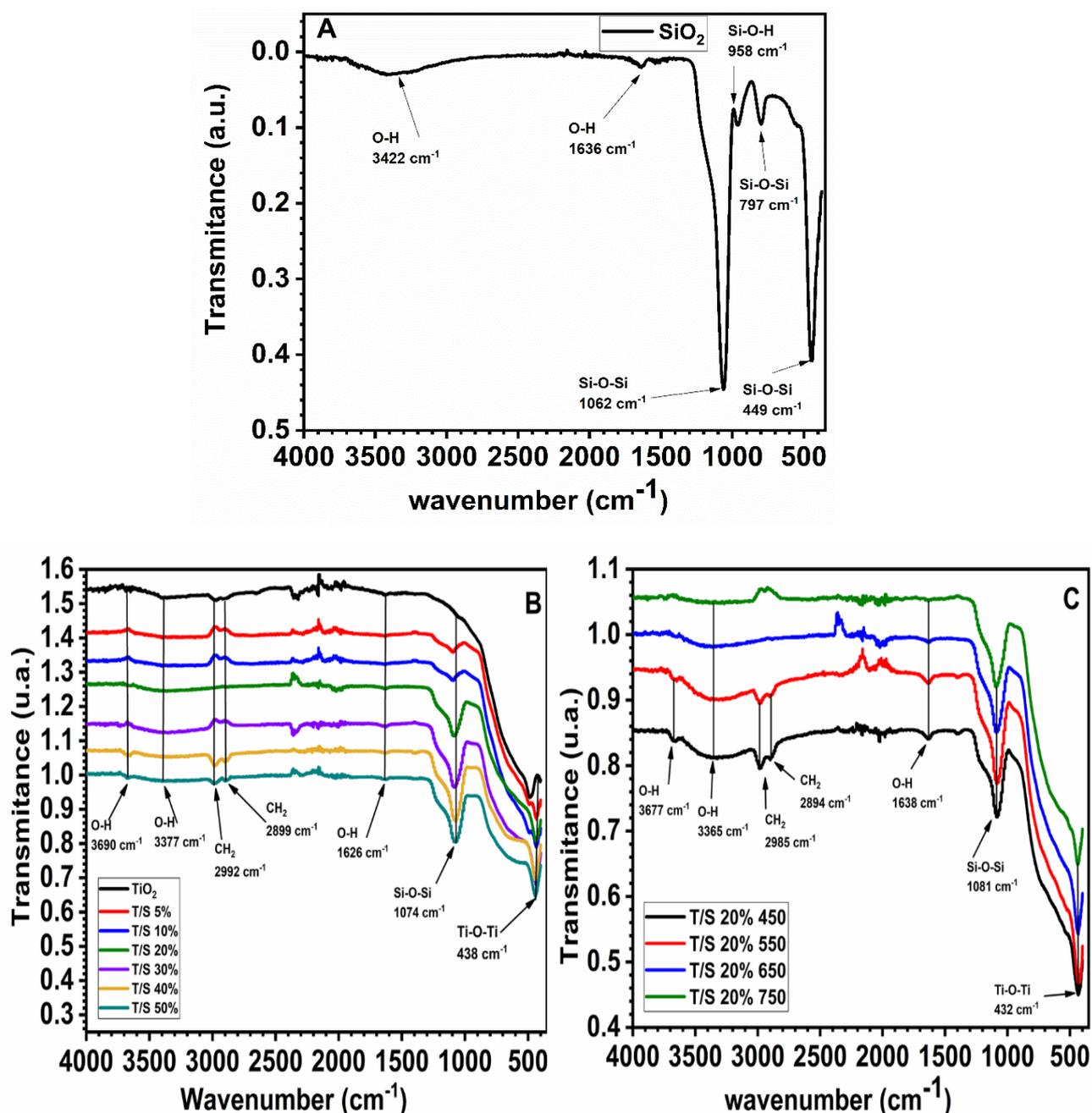
L'obtention du  $Ti^{3+}$  permet ainsi d'améliorer les propriétés photocatalytiques du  $TiO_2$ .

La figure 38 C montre la déconvolution du pic O 1s qui peut être divisé en quatre pics à 533,52, 531,00, 529,54 et 526,50 eV, correspondant respectivement aux liaisons Si-O-Si, Ti-OH, l'ion  $O_2^{2-}$  du  $TiO_2$  et l'oxygène hydroxyle de surface ( $HO^-$ ). Sur ce dernier point, il est à noter qu'avec l'augmentation de la température, des lacunes se sont créées au sein du  $TiO_2$ .

La figure 38 D affiche le pic du Si 2p observé à 102,84 eV, indiquant l'existence de la liaison Si–O–Si dans le composite ; et l'énergie de liaison étant inférieure à l'énergie de liaison théorique du SiO<sub>2</sub> (103,4 eV), peut être attribuée à la perte d'oxygène dans le SiO<sub>2</sub>.

### III.2.6. Infra-rouge à transformée de Fourier

L'analyse infrarouge à transformée de Fourier a été effectuée dans la gamme de 400-4000 cm<sup>-1</sup> pour déterminer les différents groupes fonctionnels présents à la surface des matériaux. Les spectres FT-IR obtenus (figure 39) présentent des profils bien distincts confirmant que les différents matériaux n'ont pas les mêmes groupes fonctionnels de surface. Dans la figure 40 A on voit clairement que la silice synthétisée à partir des balles de riz possède des bandes à 1063 et 799 cm<sup>-1</sup> qui correspondent respectivement aux vibrations d'étirement asymétriques et symétriques caractéristiques de la liaison Si–O–Si. Les bandes à 958 et 450 cm<sup>-1</sup> sont attribuées aux vibrations d'étirement des liaisons Si–OH et Si–O, tandis que les bandes à 1632 et 3414 cm<sup>-1</sup> correspondent respectivement aux vibrations de flexion du Si–O–Si de la liaison d'étirement de l'eau adsorbée par la liaison O–H [236].



**Figure 39:** Spectres d'absorption IR des différents matériaux, A) silice, B) T/S–X%, C) T/S 20 %–T

En comparant le spectre IR (figure 39 A) du SiO<sub>2</sub> aux spectres IR (figure 39 B, C) des échantillons avec différentes teneurs en SiO<sub>2</sub> et en faisant varier la température de calcination, on observe une faible bande à environ 3650 cm<sup>-1</sup> qui correspond aux liaisons O–H de l'eau de coordination. Les bandes larges à environ 1630 et 3400 cm<sup>-1</sup> correspondent respectivement aux vibrations de déformation et d'étirement de la liaison O–H de l'eau adsorbée, liée ou libre. Les bandes caractéristiques à 2985 et 2894 cm<sup>-1</sup> correspondent aux vibrations d'étirement de la liaison –CH<sub>2</sub>. Les bandes aux environs de 1070 cm<sup>-1</sup> sont attribuées à la vibration asymétrique des liaisons Si–O–Si dans le SiO<sub>2</sub> [237]. On peut noter que le nombre de liaisons hydroxyle et

les liaisons Si–O–Si de surface augmentent avec le pourcentage de SiO<sub>2</sub> (figure 39 B) Les liaisons O–H dans l'échantillon T/S 20 % restent constantes jusqu'à la température de calcination de 650 °C. Ces résultats suggèrent que la silice peut limiter efficacement la perte de groupes hydroxyle de surface lors de la calcination. Ainsi les groupes hydroxyles à la surface des échantillons peuvent être préservés ; ce qui est bénéfique pour la réaction photocatalytique car ces groupes peuvent avoir un effet bénéfique sur l'adsorption de molécules via des attractions coulombiennes. La diminution de l'intensité des groupes hydroxyles avec l'augmentation de la température (figure 39 C), peut être causée par l'agrégation de nanoparticules de TiO<sub>2</sub>, qui libèrent les groupes hydroxyles de surface du SiO<sub>2</sub> et deviennent alors facilement volatiles à cette température ; ce qui est cohérent avec l'analyse ATG/DSC.

### III.2.7. Détermination du pH du point de charge nulle

Le point isoélectrique des matériaux synthétisés (pH du point de charge nulle) correspond au pH pour lequel la charge totale de surface du matériau est nulle, c'est-à-dire que le matériau possède en surface, autant de charges positives que négatives. Ce point permet de prévoir la charge globale de surface d'un matériau suivant l'évolution du pH. Il est déterminé par le tracé de la courbe de variation ( $pH_f - pH_i$ ) en fonction du  $pH_i$ . Le point de rencontre entre l'axe des abscisses et la courbe représente le pH du point de charge nulle ou point isoélectrique d'un matériau donné. La figure 40 ci-après présente les résultats obtenus pour les nanosilices, le dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>) et le composite T/S 20 % :

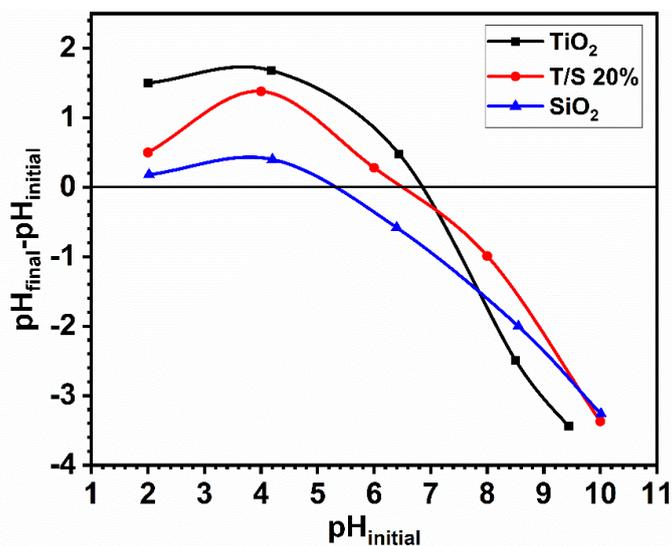


Figure 40 : pH du point de charge nulle du SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> et T/S 20 %

**Tableau XI** : présentation des points de charge nulle (PCN)

Matériaux	Point de charge nulle (PCN)
SiO <sub>2</sub>	<b>5,07</b>
TiO <sub>2</sub>	<b>6,78</b>
T/S 20 %	<b>6,42</b>

Le point de charge nulle (PCN) est une propriété liée à l'état d'ionisation du matériau en fonction du pH de la solution. Lorsque le pH de la solution a la même valeur que le PCN, le matériau n'a pas de charge à sa surface. Si le pH est inférieur au PCN, la surface du matériau a une charge globale positive comme le montrent les réactions ci-dessous :



Cependant, à un pH supérieur au PCN, le matériau possède une charge globale de surface négative:



Les données recueillies pour la détermination du PCN des échantillons synthétisés sont présentées dans le Tableau XI. Les nanosilices (SiO<sub>2</sub>) présentent une valeur du PCN de 5,07, tandis que l'échantillon TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> montre un déplacement du PCN vers une valeur de pH légèrement plus élevée du PCN (6,42) de la solution mère, mais très proche du PCN trouvé pour le TiO<sub>2</sub> pur (PCN = 6,78). Ce résultat est cohérent avec l'analyse élémentaire EDX (figure 37), qui indique une forte dispersion du TiO<sub>2</sub>, et une prédominance du titane dans la composition de la surface du composite.

Par conséquent, le pH de la solution pour la dégradation photocatalytique du diclofénac de sodium devrait être moins élevé. Etant donné que le DCF est un polluant anionique à un pH (6,2) inférieur à celui du PCN, il pourra avoir une attraction électrostatique entre l'adsorbant chargé positivement et l'adsorbât chargé négativement.

### **III.3. Caractérisation des matériaux Ternaires (TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Ag) et (TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Cu)**

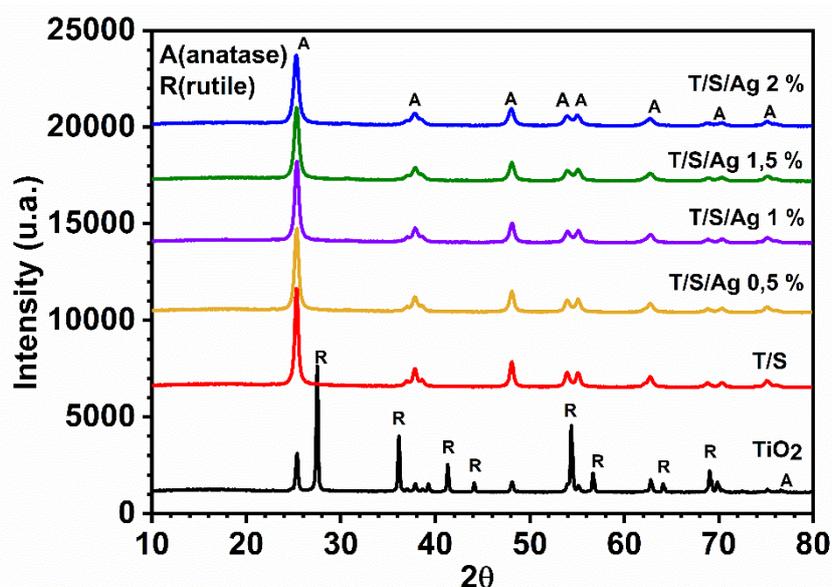
#### **III.3.1. Caractérisation du composite ternaire (TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Ag)**

Cette partie est dédiée à l'étude des nanoparticules de TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> mésoporeux (avec un taux de 20 % en SiO<sub>2</sub>) dopé à l'argent à différentes teneurs 0,5, 1, 1,5 et 2 %. L'avantage d'utiliser l'argent comme dopant, réside dans son efficacité à améliorer l'activité

photocatalytique du TiO<sub>2</sub> par le piégeage des électrons excités à la surface du photocatalyseur, ce qui contribue donc à diminuer la recombinaison des charges du TiO<sub>2</sub>.

### 1. Analyse par diffraction des rayons X

La figure 41 présente les diffractogrammes des rayons X des composites TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> mésoporeux non dopés et dopés à l'argent à différentes teneurs 0,5, 1, 1,5 et 2 %. Les résultats montrent que quel que soit le pourcentage d'argent utilisé, la structure de la phase anatase du TiO<sub>2</sub> est conservée. L'augmentation du dopage en argent tend à diminuer la cristallisation du composite TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>. Ces résultats sont en accord avec l'étude de Mahy *et al.*, [238] qui met en évidence que la présence de particules d'argent bloque la croissance des grains de TiO<sub>2</sub>. Il est également à noter qu'aucun pic de diffraction correspondant à des phases d'Ag ou d'oxyde d'Argent n'est détecté quelle que soit la concentration d'argent utilisée. Généralement, la présence d'argent permet d'augmenter l'énergie d'activation de germination, empêchant la cristallisation de la phase anatase comme il a été signalé par d'autres travaux sur l'incorporation d'Argent dans le TiO<sub>2</sub> [239].



**Figure 41:** Diffractogramme des rayons X des échantillons TiO<sub>2</sub>, T/S non dopé et dopé à l'argent

La microdéformation ( $\epsilon$ ), la densité de dislocation ( $\delta$ ) et la taille moyenne des cristallites ( $D$ ) des nanoparticules d'anatase ont été obtenues par l'équation de Debye-Scherrer illustrée plus haut, en utilisant le pic de diffraction du plan principal (101) de la phase Anatase et les résultats sont regroupés dans le Tableau XII. Ces résultats montrent qu'en augmentant le pourcentage d'Ag, la taille moyenne des cristallites diminue de 15,5 à 10,82 nm ; ce qui est aussi en accord avec l'étude de Mahy *et al.* [238].

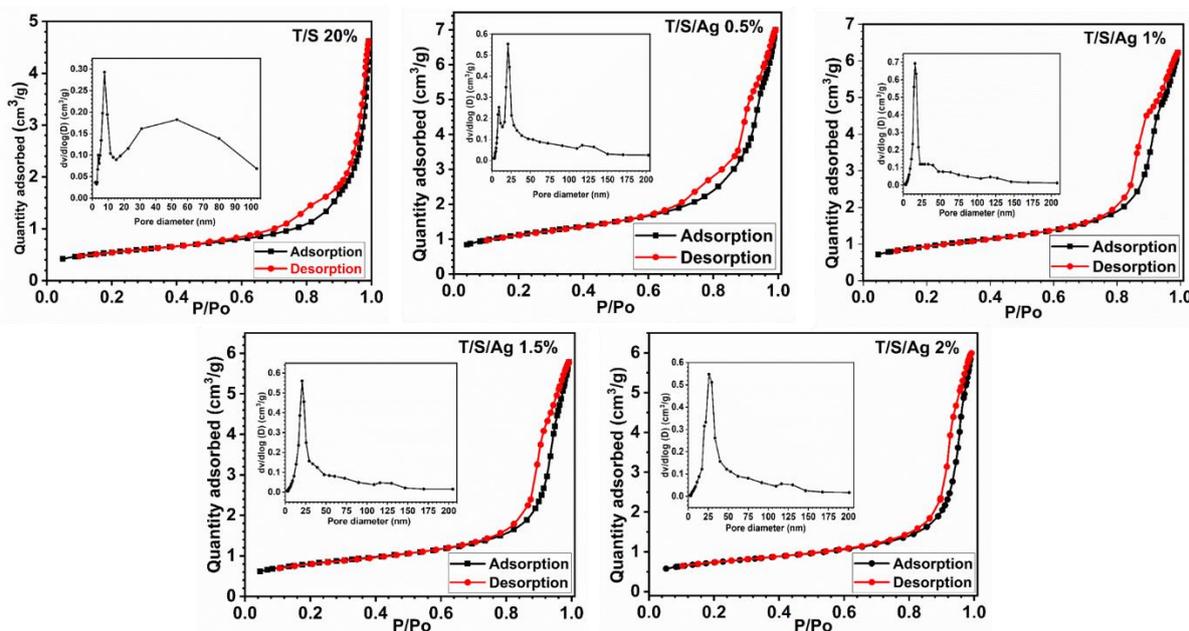
**Tableau XII** : Paramètres cristallographiques des matériaux synthétisés

Echantillons	2θ	FWHM	Taille des cristallites de l'anatase	Micro déformation*10 <sup>-3</sup>	Densité de dislocation*10 <sup>-3</sup>
T/S	25,34	0,510	15,5	9,90	4,17
T/S/Ag 0,5 %	25,32	0,59	13,20	10,75	17,60
T/S/Ag 1 %	25,35	0,61	12,91	11,14	18,66
T/S/Ag 1,5 %	25,33	0,68	11,62	11,98	24,47
T/S/Ag 2 %	25,28	0,73	10,82	12,66	25,45

De plus, La microdéformation ( $\epsilon$ ) et la densité de dislocation ( $\delta$ ) des nanoparticules mésoporeux dopés à l'argent augmentent, ce qui suggère que les nanoparticules d'argent sont incorporées dans la structure des nanoparticules de TiO<sub>2</sub> mésoporeux, indiquant que la cristallinité de la phase Anatase est détériorée [240].

## 2. Analyse texturale et morphologique

La figure 42 montre les isothermes d'adsorption-désorption d'azote et les courbes de distribution de la taille des pores des composites TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Ag avec différentes teneurs en Ag. On peut voir sur ces images que les composites présentent une isotherme d'adsorption de type IV avec une boucle d'hystérésis de type H<sub>3</sub> selon la classification IUPAC qui sont des caractéristiques typiques des matériaux mésoporeux [241].



**Figure 42** : Isotherme d'adsorption des composites (TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Ag)

Les propriétés texturales de la surface de tous les échantillons préparés sont résumées dans le Tableau XIII qui met en évidence une surface spécifique importante pour tous les échantillons. On remarque que la surface spécifique est de 97,72 m<sup>2</sup>/g pour le TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>, tandis

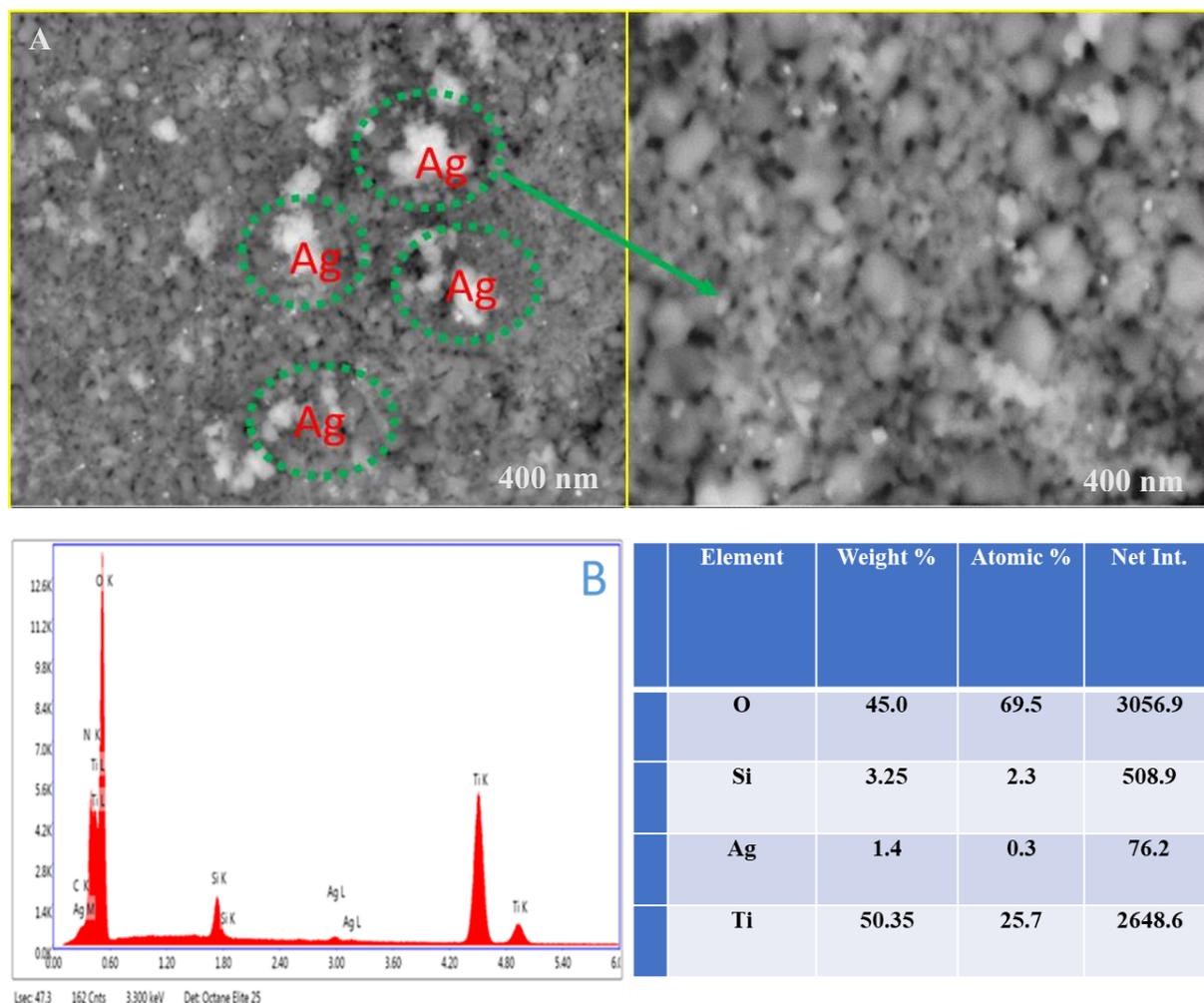
qu'elle est de 87,77 m<sup>2</sup>/g, 73,44 m<sup>2</sup>/g, 62,58 m<sup>2</sup>/g et 56,81 m<sup>2</sup>/g pour TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>, 0,5 % 1 % TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Ag, 1,5 % TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Ag et 2 % TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Ag, respectivement. On observe que les échantillons dopés à l'argent présentent des surfaces spécifiques moins importantes, par comparaison à celles des nanoparticules de TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> mésoporeux. La diminution de la surface spécifique peut être due au blocage des pores du TiO<sub>2</sub> par les ions Argent. D'après le même Tableau, on observe que la distribution des tailles de pore augmente avec le taux de dopage à l'argent. Cette taille traduit la présence des mésopores [242].

**Tableau XIII:** Diamètre des pores, surface spécifique et volume des pores des différents matériaux

Échantillons	T/S	T/S/Ag 0,5 %	T/S/Ag 1 %	T/S/Ag 1,5 %	T/S/Ag 2 %
Surface Spécifique (m <sup>2</sup> /g)	97,72	87,77	73,44	62,58	56,81
Volumes des pores (cm <sup>3</sup> /g)	0,00304	0,239569	0,213114	0,197435	0,204218
Diamètres des pores (nm)	7,89	14,42	15,54	17,20	20,11

### 2.1. Analyse par Microscopie électronique à balayage composite TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Ag 1,5%

La morphologie du composite TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> mésoporeux dopé avec 1,5 % d'argent a été évaluée par microscopie électronique à balayage (MEB). Deux différents grossissements de microscopie ont été choisis pour mieux contrôler la dispersion des nanoparticules d'argent dans la structure mésoporeuse du composite. L'analyse EDX a été utilisée pour confirmer la présence de l'argent dans les échantillons.



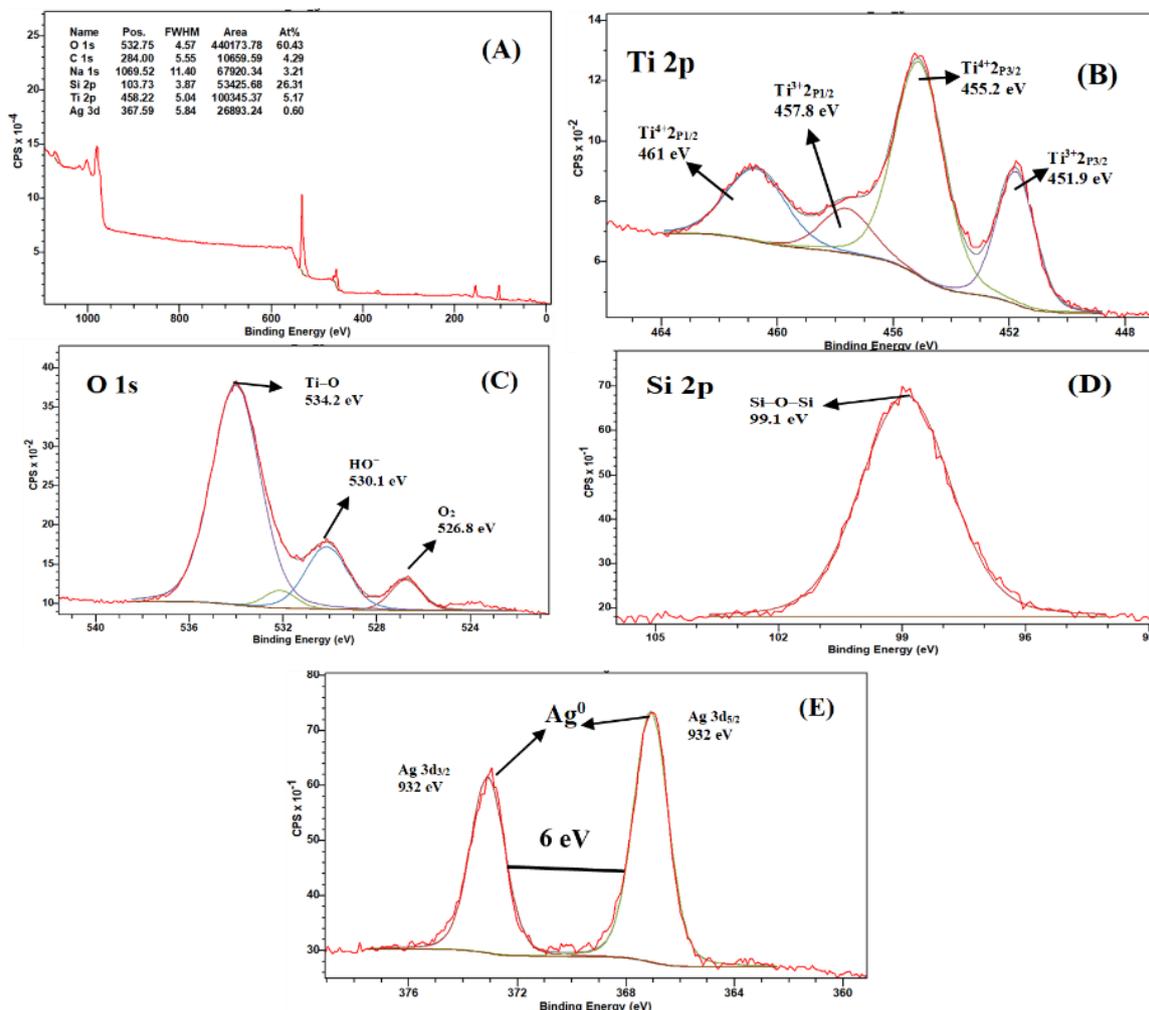
**Figure 43:** Microscopie électronique à balayage (MEB) du composite  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Ag}$  1,5 %

Sur la figure 43 A on remarque que les nanoparticules de  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Ag}$  1,5 % mésoporeux sont non agglomérées avec une structure poreuse et rugueuse. D'autre part, des nanoparticules d'argent sont mises en évidence avec un contraste plus élevé. L'analyse EDX (figure 43 B) relative aux nanoparticules montre l'apparition de l'argent en faible quantité. On remarque également que les nanoparticules dopées gardent la même morphologie que celles non dopées (figure. 37 C). On peut distinguer les nanoparticules d'argent présentes de façon hétérogène à la surface par leur couleur plus claire par rapport aux nanoparticules de  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  (plus sombre). La combinaison argent et  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  peut conduire à la formation d'une barrière de Schottky et à l'établissement d'un gradient de potentiel [243] qui empêche la recombinaison des électrons photogénérés et les trous dans la barrière de Schottky puis améliore l'efficacité photocatalytique.

### 3. Spectroscopie des photoélectrons aux rayons-X (XPS)

La spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS) a été utilisée pour analyser la composition chimique des matériaux composites ainsi que l'état d'hybridation et le pourcentage atomique des éléments Ti, O, Ag et Si dans le nanocomposite  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  recouvert d'Ag à 1,5

% en poids, comme le montre la figure 44. L'analyse XPS du composite T/S/Ag 1,5 % calciné à 650 °C (figure 44 A) montre la présence de quatre pics principaux notamment Ti 2p (458,22 eV), O 1s (532,75 eV), Si 2p (103,73) et Ag 3d (367,59), indiquant que l'Ag a adhéré avec succès à la surface du composite TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> par réduction directe de AgNO<sub>3</sub> avec NaBH<sub>4</sub>.



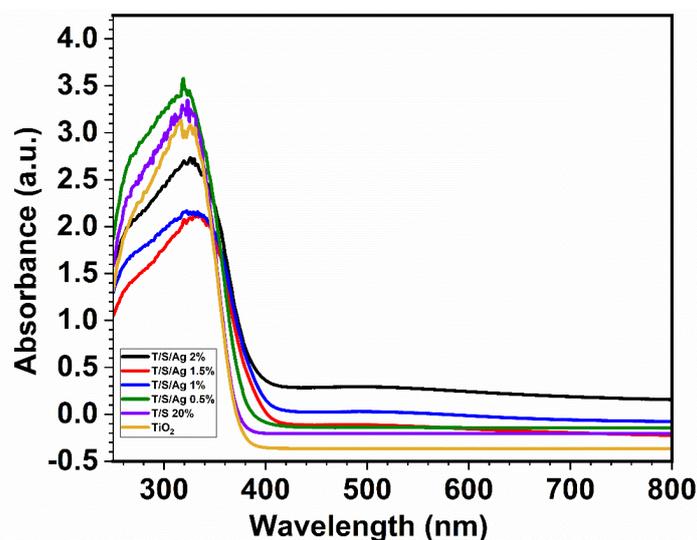
**Figure 44:** Spectre XPS du composite TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Ag 1,5 %

La figure 44 (B) présente la déconvolution de la région Ti 2p, les bandes centrées à 461,00 et 455,20 eV attribuées à Ti<sup>4+</sup> 2p<sub>1/2</sub> et Ti<sup>4+</sup> 2p<sub>3/2</sub>, respectivement. Alors que, les pics à 457,80 et 451,90 eV sont attribués à Ti<sup>3+</sup> 2p<sub>1/2</sub> et Ti<sup>3+</sup> 2p<sub>3/2</sub>, respectivement, montrant que les ions Ti<sup>3+</sup> sont produits par réduction en surface des ions Ti<sup>4+</sup> dans le composite TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Ag 1,5 % à haute température. Par compensation de charge, l'argent pourrait donner les électrons qui diminueraient le taux de recombinaison des électrons et des trous. La génération d'ions Ti<sup>3+</sup> pourrait induire une réponse à la lumière visible en créant des lacunes en oxygène [244]. La figure 45 (C) montre la déconvolution du pic O 1s qui peut être divisé en trois pics à 526,80, 530,10 et 534,20 eV qui correspondent respectivement à l'oxygène adsorbé (O<sub>2</sub> adsorbé), à l'oxygène hydroxyle de surface (HO<sup>-</sup>) sur le TiO<sub>2</sub> et à l'oxygène de pontage de surface (Ti-O). En outre les deux pics d'oxygène situés à 526,80 et 530,10 eV pourraient provenir de Ag-O

[245]. La figure 44 (D) affiche le pic du Si 2p observé à 99,10 eV, indiquant l'existence de la liaison Si–O–Si dans le composite. La figure 44 (E) présente la déconvolution de la région Ag 3d qui peut être divisée en deux pics à 367,50 et 373,50 eV qui correspondent respectivement aux orbitales Ag 3d<sub>5/2</sub> et Ag 3d<sub>3/2</sub>, avec une séparation d'énergie de spin de 6 eV qui indique que l'argent présent à la surface du composite TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Ag 1,5 % est sous forme métallique qui est cohérent avec l'analyse MEB ci-dessus. Ce résultat est en bon accord avec la valeur d'énergie de liaison standard de l'argent métallique (Ag<sup>0</sup>) présent dans les sphères du composite SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> [246].

#### 4. Spectroscopie de la réflectance diffuse UV-Vis

Afin d'étudier les propriétés optiques des matériaux à base de TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> mésoporeux dopés ou non à l'argent. Nous avons réalisé des spectres d'absorption UV-visible de tous les échantillons (figure 45). Les données d'absorption montrent que les catalyseurs non dopés et dopés à l'argent ont un seuil d'absorption dans l'ultraviolet (la zone spectrale 200 à 390 nm) correspondant au seuil d'absorption du TiO<sub>2</sub>. Avec le dopage, les spectres d'absorption indiquent qu'il y a un élargissement de la bande d'absorption de (390 nm à 800 nm) vers le visible par rapport au TiO<sub>2</sub> pur qui correspond à la résonance plasmonique de surface des particules d'argent qui sont bien présentes dans les échantillons. En effet, l'absorption dans le visible est liée à la superposition des niveaux énergétiques des dopants qui se localisent entre la bande de valence et de conduction du TiO<sub>2</sub>. On observe également que le niveau de décalage vers le rouge croît avec l'augmentation de la concentration en Ag, ce qui pourrait s'expliquer par l'interaction entre le métal et le TiO<sub>2</sub> [247].



**Figure 45:** Spectres de réflectance diffuse UV–Vis des catalyseurs non dopés et dopés à l'argent

Nous avons déterminé les énergies des différents bands gap d'énergie ( $E_g$ ) des photocatalyseurs ; le type de transition optique a été déterminé en examinant l'absorption

optique des différents matériaux. La nature des transitions (direct ou indirect) impliquée dans l'absorption des radiations électromagnétiques peut être déterminée à partir de l'étude de la dépendance du coefficient d'absorption aux photons d'énergie incident en utilisant l'équation de Tauc ci-après [248] :

$$a = \frac{A(h\nu - E_g)^\gamma}{h\nu} \dots\dots\dots 91$$

Où  $h\nu$  est le photon d'énergie incident, A et  $\gamma$  des constantes. Avec  $a = (2,303 * Absorbance) / t$ .  $t$  étant l'épaisseur de l'échantillon et  $h\nu = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1236}{\lambda}$ .  $\lambda$  étant la longueur d'onde (en nm). L'exposant  $\gamma$  peut prendre les valeurs de 0,5, 2, 1,5 et 3 respectivement pour les transitions directes permise, indirect permise, directe interdite et indirecte interdite. Le tracé de la courbe  $(ah\nu)^\gamma$  en fonction de  $(h\nu)$ , (avec  $\gamma = 2$  pour le cas échéant) permet de déterminer la nature de la transition de l'absorption optique. L'extrapolation des courbes obtenues sur l'axe des abscisses permet de déterminer l'énergie de la bande gap d'un matériau semi-conducteur donné. La figure 46 ci-après présente les courbes de Tauc des différents photocatalyseurs et les résultats de la bande sont présentés au Tableau XIV :

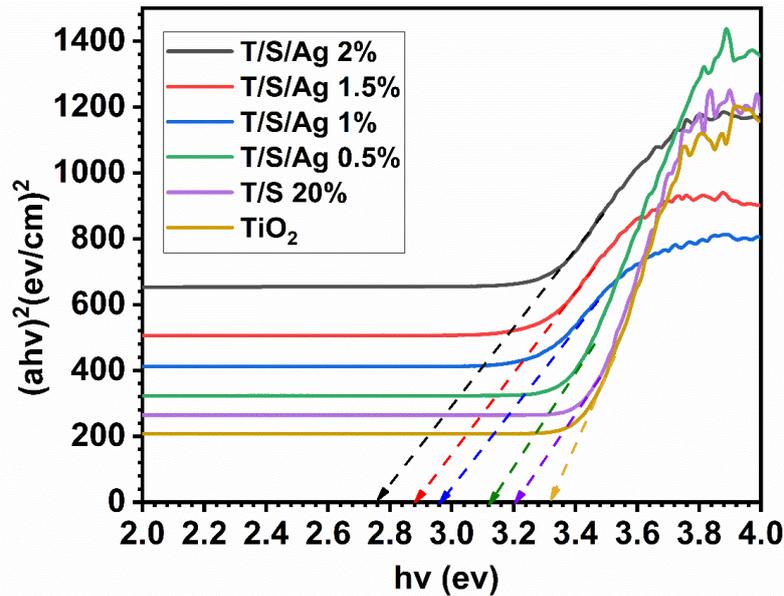


Figure 46: Spectres de la réflectance diffuse UV-Vis des différents photocatalyseurs

Tableau XIV : Bandes interdites des différents photocatalyseurs

Echantillons	TiO <sub>2</sub>	T/S 20 %	T/S/Ag 0,5 %	T/S/Ag 1 %	T/S/Ag 1,5 %	T/S/Ag 2 %
Eg (ev)	3,32	3,2	3,12	2,96	2,88	2,76

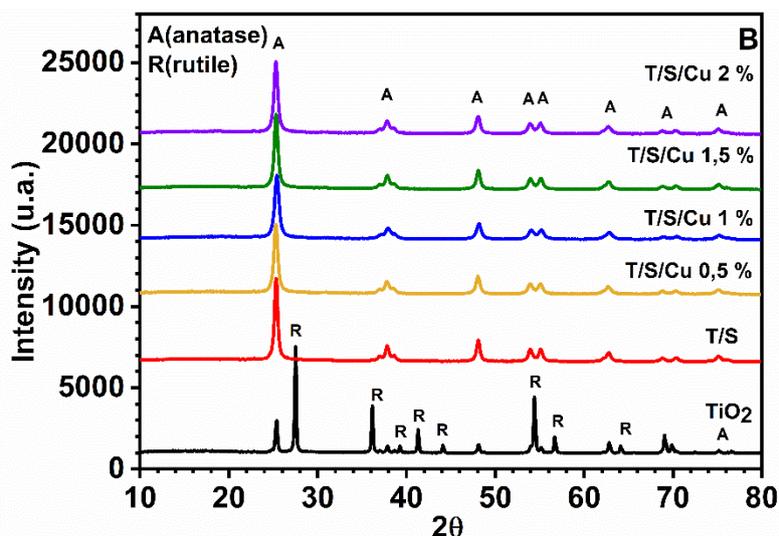
À partir des graphiques de Tauc, les valeurs de la bande interdite ont été estimées à 3,32, 3,2, 2,12, 2,96, 2,88 et 2,76 eV pour TiO<sub>2</sub>, T/S 20 %, T/S/Ag 0,5 %, T/S/Ag 1 %, T/S/Ag 1,5

%, et T/S/Ag 2 %, respectivement. Nous pouvons voir que l'énergie de la bande interdite ( $E_g$ ) des nanoparticules de  $TiO_2$  diminue de 3,32 eV à 2,76 eV avec l'augmentation de la concentration en argent. La réduction de l'énergie de la bande interdite est due au fait que le niveau de Fermi de l'argent est inférieur à celui du  $TiO_2$ . En raison du décalage vers le rouge de l'absorption, le taux de recombinaison des électrons et des trous photoinduits diminue, ce qui améliore l'activité photocatalytique. Ces résultats sont très intéressants dans l'optique d'utiliser la lumière solaire comme unique source d'irradiation.

### III.3.2. Caractérisation du composites ternaire ( $TiO_2/SiO_2/Cu$ )

#### 1. Analyse par diffraction des rayons X

La structure cristalline et la taille de cristallite des nanoparticules non dopés et dopés au cuivre à différentes teneurs (0,5, 1, 1,5 et 2 %), ont été étudiées par la diffraction des rayons X (figure 47). En comparant les diffractogrammes des différents échantillons avec ceux rapportés sur les fiches PDF (power diffraction) relative au  $TiO_2$ , on a pu constater que les nanoparticules synthétisées sont toutes sous la forme Anatase [JCPDS No. 21-1272]. Aucun pic correspondant au cuivre ou des phases d'oxyde de cuivre n'est apparu dans les spectres de diffraction des nanoparticules dopés, quel que soit le pourcentage du cuivre utilisé. Ceci n'est pas une justification d'absence des phases d'impuretés dans le réseau cristallin du  $TiO_2$ , mais on peut avoir plusieurs phénomènes. Le premier est lié au fait que les agglomérats de cuivre sont amorphes ou qu'ils sont cristallins avec des tailles en dessous de la taille critique de détection des particules par les rayons X ou bien, ils sont incorporés ou substitués dans le réseau de  $TiO_2$  sans formation d'oxyde de cuivre à la surface du  $TiO_2$  [249]. Cependant, l'intensité de la raie principale de la phase Anatase (101) devient de plus en plus faible avec l'augmentation de la teneur du cuivre utilisé. Ceci peut être expliqué par la substitution des ions  $Cu^{2+}$  dans les sites  $Ti^{4+}$  du réseau de  $TiO_2$ , car le rayon des ions  $Cu^{2+}$  (rayon ionique 1,57 nm) est plus grand que celui des ions  $Ti^{4+}$  (rayon ionique 2,00 nm) [250].



**Figure 47:** Diffractogramme des rayons X des échantillons TiO<sub>2</sub>, T/S non dopé et dopé au Cuivre

La taille moyenne des cristallites des nanoparticules de TiO<sub>2</sub> et de TiO<sub>2</sub> dopé au Cu a été estimée à l'aide de la formule de Scherrer et les valeurs calculées sont indiquées dans le Tableau XV.

**Tableau XIII :** Paramètres cristallographiques des matériaux synthésés

Echantillons	2θ	FWHM	Taille des cristallites de l'anatase	Micro déformation*10 <sup>-3</sup>	Densité de dislocation*10 <sup>-3</sup>
T/S 20 %	25,34	0,510	15,5	9,90	4,17
T/S/Cu 0.5 %	25,31	0,57	13,86	10,32	15,83
T/S/Cu 1 %	25,29	0,60	13,15	11,00	18,56
T/S/Cu 1.5 %	25,29	0,60	13,12	10,90	18,22
T/S/Cu 2 %	25,40	0,69	11,38	12,11	20,92

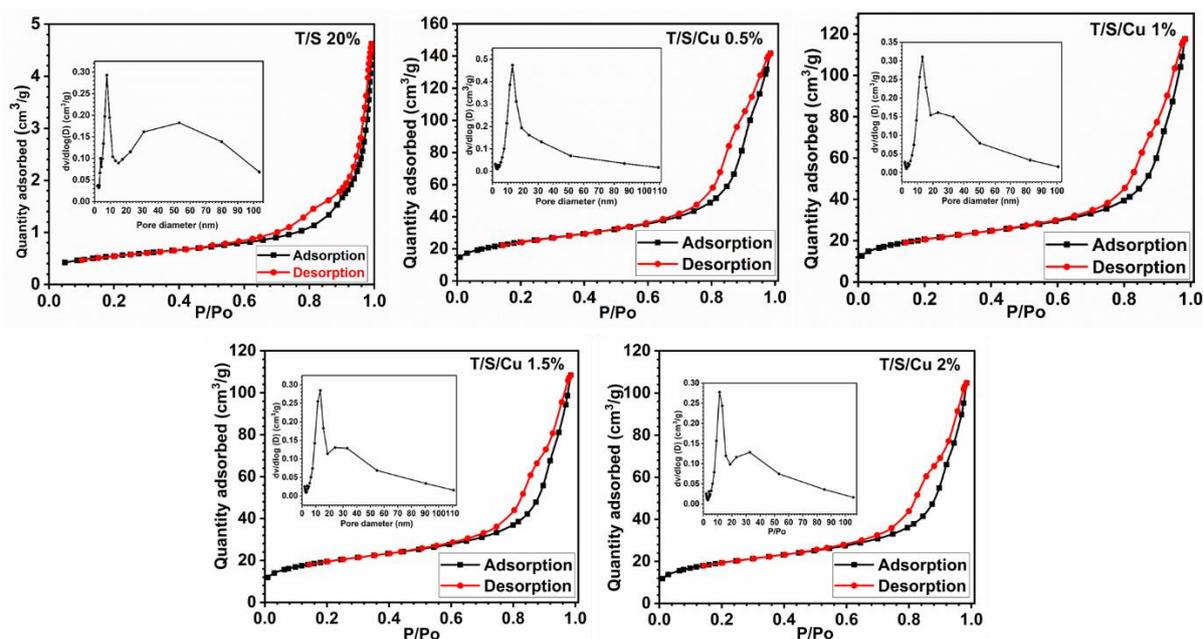
On remarque que la taille des cristallites des nanoparticules mésoporeuses dopées au Cu, est plus petite que celle des nanoparticules non dopées. On peut constater qu'après un dopage au cuivre, la taille des cristallites diminue ; ceci démontre que le dopage freine la croissance des grains du photocatalyseur du TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>. On remarque également que la densité de dislocation et la microdéformation s'amplifient avec l'augmentation de la concentration en Cu, ceci traduit un changement du paramètre de maille en raison d'une densification de la mésostructure du TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> à teneur élevée en cuivre.

## 2. Analyse texturale et morphologique

Les propriétés texturales des nanoparticules non dopées et dopées au cuivre ont été estimées par adsorption d'azote. La figure 48 montre les isothermes et les distributions de taille

### CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION

de pores des nanocomposites étudiés. Tous les échantillons présentent une isotherme de type IV avec une boucle d'hystérésis similaire à l'hystérésis de type H<sub>3</sub> qui caractérise les matériaux mésoporeux, ainsi que la présence de blocage des pores [251]. En comparant les isothermes des photocatalyseurs, aucune différence n'a été observée, et tous les échantillons étudiés présentent pratiquement des isothermes similaires. En ce qui concerne la distribution de la taille des pores, tous les photocatalyseurs présentaient des distributions similaires de mésopores qui variaient entre 2 nm et 20 nm avec un diamètre maximum situé entre 10 et 13 nm.



**Figure 48:** Isotherme d'adsorption des composites (TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Cu)

La surface spécifique, le volume poreux et le diamètre moyen des pores des nanoparticules non dopées et dopées au Cuivre sont donnés dans le Tableau XVI. La surface spécifique est estimée à 97,72, 85,94, 72,55, 68,45 et 67,95 m<sup>2</sup>/g, pour le TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>, T/S/Cu 0,5 %, T/S/Cu 1 %, T/S/Cu 1,5 % et T/S/Cu 2 %, respectivement.

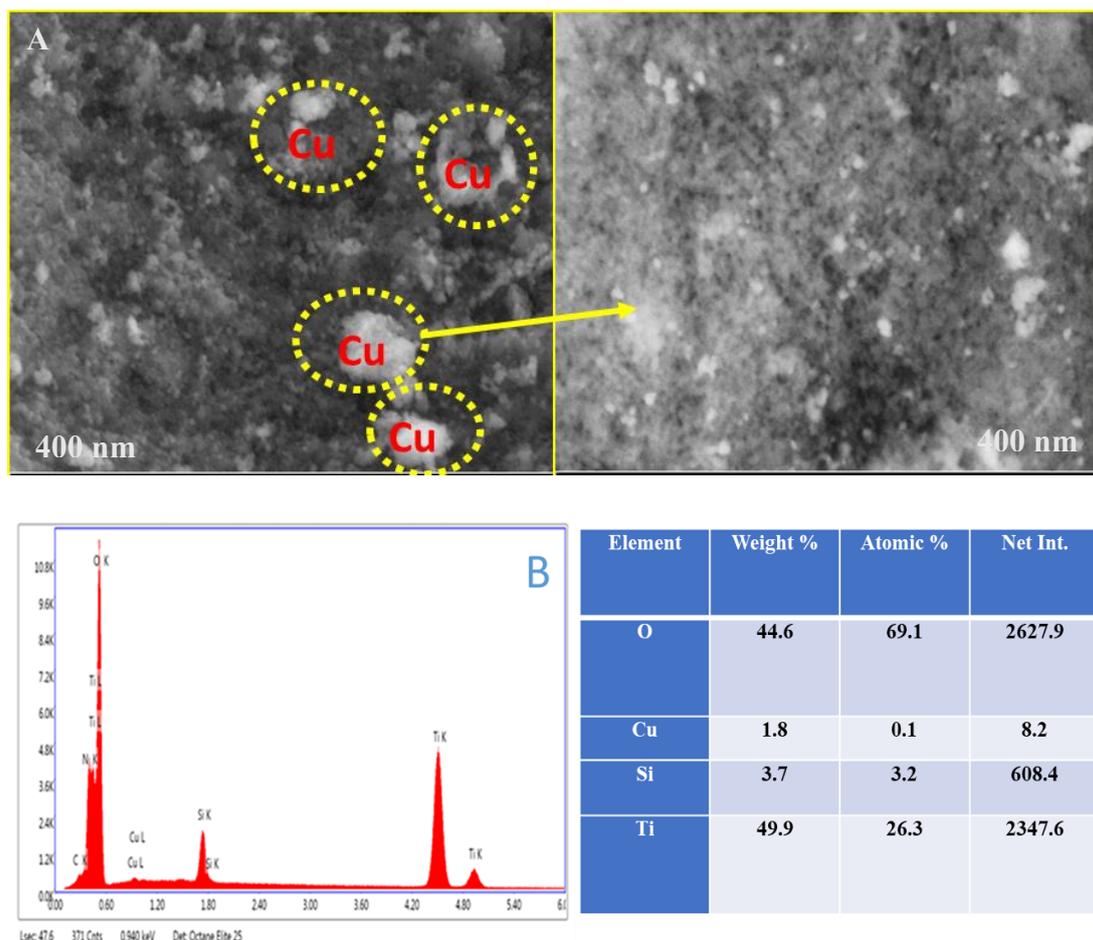
**Tableau XVI :** Distribution du diamètre des pores, surface spécifique et volume des pores des différents matériaux.

Échantillons	T/S	T/S/Cu 0,5 %	T/S/Cu 1 %	T/S/Cu 1,5 %	T/S/Cu 2 %
Surface Spécifique (m <sup>2</sup> /g)	97,72	85,94	72,55	68,45	67,95
Volumes des pores (cm <sup>3</sup> /g)	0,00304	0,210382	0,172670	0,158613	0,152842
Diamètres des pores (nm)	7,89	12,81	13,34	13,19	12,88

On observe une diminution de la surface BET de 97,72 à 67,95 m<sup>2</sup>/g et une augmentation du diamètre des pores de 7,89 à 12,88 nm avec l'augmentation de la concentration de dopage en Cuivre. La diminution de la surface spécifique (BET) avec l'augmentation de la concentration de dopage au Cu pourrait être attribuée au blocage des pores par les ions cuivre et à l'augmentation de la taille moyenne des cristallites, comme le montrent les données estimées par la diffraction des rayons X en utilisant l'équation de Scherrer (Tableau XVI) [252].

#### **3. Analyse par Microscopie électronique à balayage TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Cu 2 %**

L'analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) a été utilisée pour étudier la morphologie de nos matériaux. L'image (figure 37 C) montre que le composite TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> possède une structure poreuse par conséquent, appropriée pour l'imprégnation du Cuivre. L'imprégnation de ce dernier sur la surface du composite binaire est confirmée par l'analyse MEB. En comparant la structure composite binaire non dopé (figure 37 C) avec la structure du composite ternaire dopé au cuivre (figure 49 A), nous remarquons que la matrice a été modifiée et couverte par des nanoparticules de cuivre qui occupent les pores avec un contraste plus élevé que les particules de TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> (certaines d'entre elles sont indiquées par des flèches sur les figures). En accord avec les résultats XPS, on peut observer que les dépôts de cuivre ont une taille plus petite et une dispersion plus élevée à la surface de l'oxyde mixte que les particules d'argent, qui semblent être distribuées, formant des agrégats à certains endroits, tandis que d'autres zones sont relativement vides. Ce résultat peut conduire à une amélioration plus élevée de l'activité photocatalytique du composite dopé au cuivre par rapport au composite dopé à l'argent.

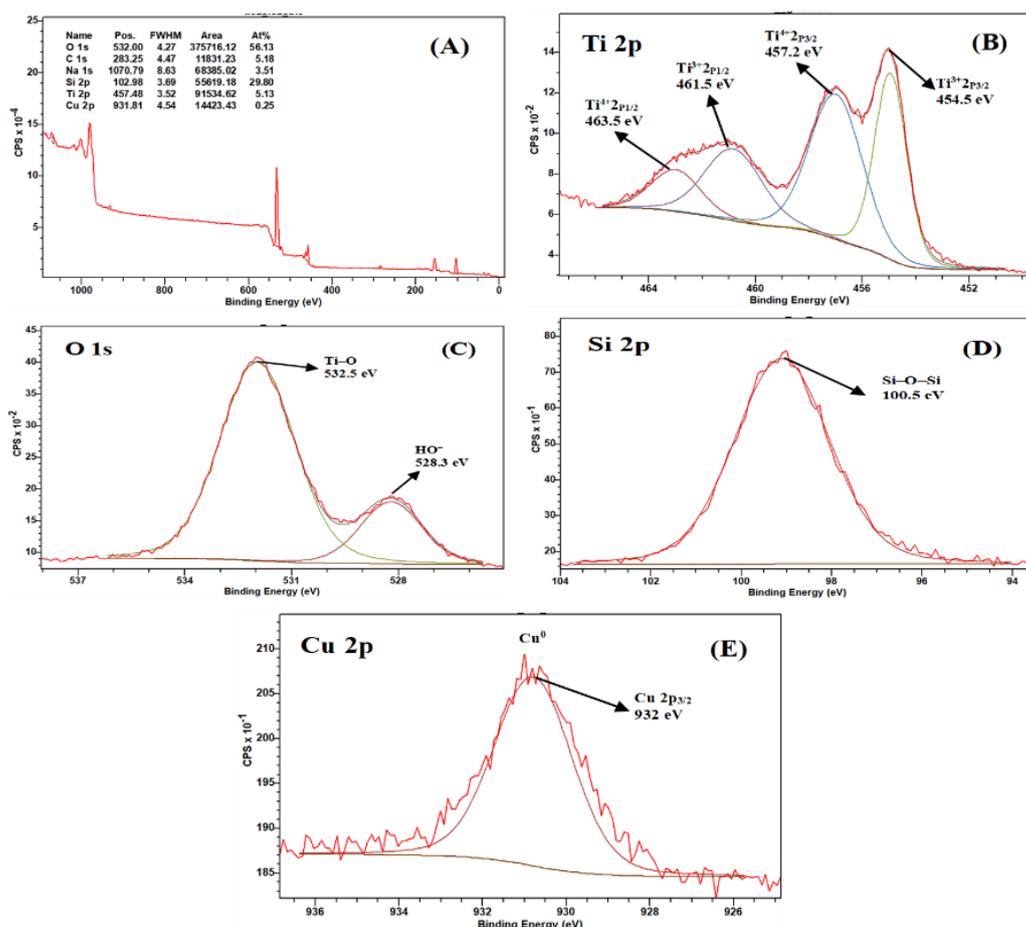


**Figure 49:** Microscopie électronique à balayage (MEB) du composite  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Cu}$  2 %

Pour étudier la présence des différents éléments dans les nanoparticules de  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  dopés au Cu, l'analyse aux rayons X à dispersion d'énergie (EDX) a été utilisée, et les résultats sont présentés sur la figure 49 B. Comme le montre cette figure, des pics intenses sont associés aux éléments Ti, O et Si indiquant la formation du  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ . La figure montre aussi la présence du Cuivre dans l'échantillon, ce qui confirme en outre la présence d'atomes de Cu dans la matrice du  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ .

#### 4. Spectroscopie des photoélectrons aux rayons-X (XPS)

La spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS) a été utilisée pour analyser la composition chimique des matériaux composites ainsi que l'état d'hybridation et le pourcentage atomique des éléments Ti, O, Cu et Si dans le nanocomposite  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  recouverts de Cuivre à 2 % en poids, comme le montre la figure 51. L'analyse XPS du composite T/S/Cu 2 % calciné à 650 °C (figure 50A) montre la présence de quatre pics principaux notamment Ti 2p (457,48 eV), O 1s (532,00 eV), Si 2p (102,98) et Cu 2p (931,81), indiquant que le cuivre a adhéré avec succès à la surface du composite  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  par réduction directe de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  avec  $\text{NaBH}_4$ .



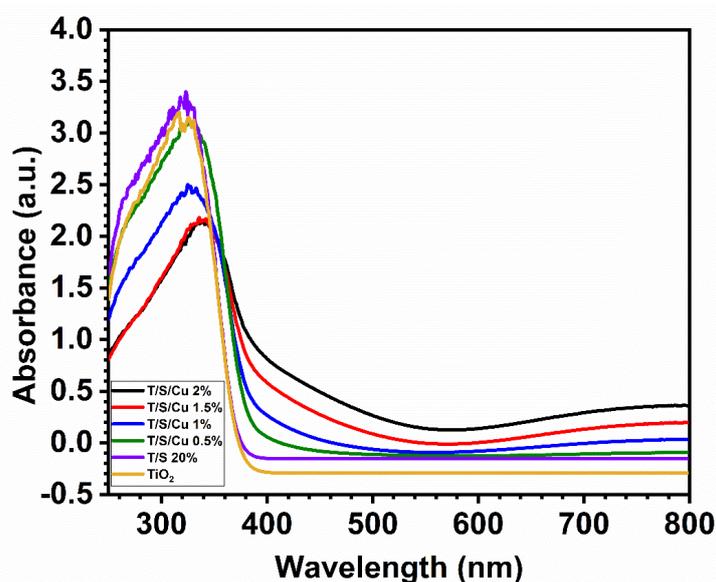
**Figure 50:** Spectre XPS du composite  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Cu}$  2 %

La figure 50 (B) présente la déconvolution de la région Ti 2p, les bandes centrées à 463,50 et 457,20 eV sont attribuées à  $\text{Ti}^{4+} 2p_{1/2}$  et  $\text{Ti}^{4+} 2p_{3/2}$ , respectivement. Alors que, les pics à 461,50 et 454,50 eV sont attribués à  $\text{Ti}^{3+} 2p_{1/2}$  et  $\text{Ti}^{3+} 2p_{3/2}$ , respectivement ; ce qui montre que les ions  $\text{Ti}^{3+}$  sont formés par réduction en surface des ions  $\text{Ti}^{4+}$  dans le composite  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Cu}$  2 % à haute température. Par compensation de charge, le cuivre pourrait donner les électrons qui diminueraient le taux de recombinaison des électrons et des trous. La génération d'ions  $\text{Ti}^{3+}$  pourrait induire une réponse à la lumière visible en créant des lacunes en oxygène [244]. La figure 50 (C) montre la déconvolution du pic O 1s qui peut être divisée en deux pics centrés à 532,50 et 528,30 eV, qui ont été attribués aux ions oxyde du réseau dans le  $\text{TiO}_2$  et aux groupes hydroxyle à la surface, respectivement [253]. La figure 50 (D) affiche le pic du Si 2p observé à 100,50 eV, indiquant l'existence de la liaison Si-O-Si dans le composite. La figure 50 (E) présente la déconvolution de la région Cu 2p, caractérisée par un pic centré à 932 eV qui correspond au  $\text{Cu} 2p_{3/2}$  attribué au  $\text{Cu}^0$  réduit présent à la surface du composite  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Cu}$  2 %. La quantité relative de  $\text{Cu}^0$  sur la base du pic XPS déconvolué, indique une réduction complète du  $\text{Cu}^{2+}$  d'origine dans les conditions de la réaction actuelle [254], indiquant que l'étape de réduction a bien eu lieu, pour permettre aux nanocomposites de fonctionner

comme prévu, dans l'amélioration de l'activité photocatalytique du composite  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Cu}$  2 %.

### 5. Spectroscopie de la réflectance diffuse UV-Vis

Les propriétés optiques des nanomatériaux non dopés et dopés au cuivre ont été déterminées à partir des mesures de réflectance diffuse dans la gamme de 200 à 800 nm et les spectres d'absorption sont présentés sur la figure 51. L'objectif de cette mesure était de voir si le dopage avec le cuivre entraîne une modification de l'énergie de la bande interdite des nanoparticules de  $\text{TiO}_2$ . Un changement dans la gamme de la bande d'absorption a été prévu car le dopage au Cuivre conduit à un changement de la couleur des échantillons du blanc au vert foncé.

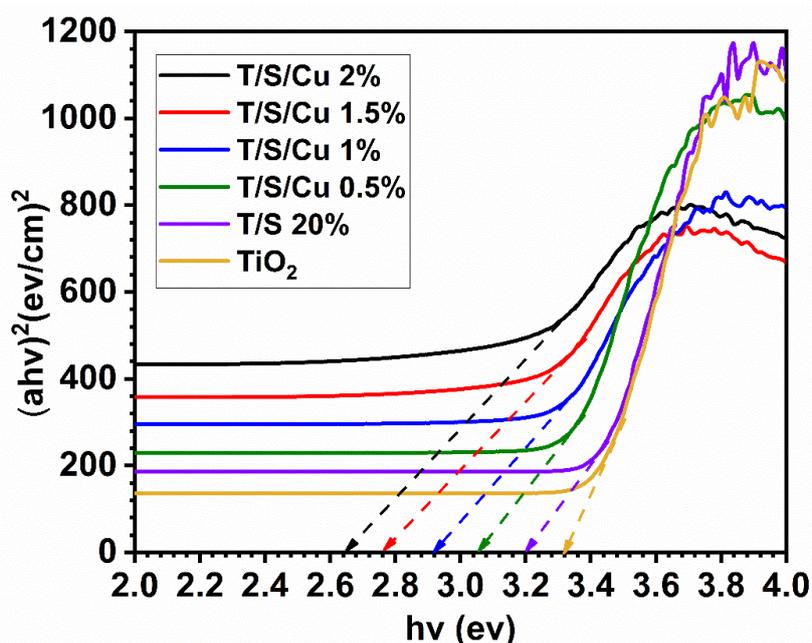


**Figure 51 :** Spectres de réflectance diffuse UV-Vis des catalyseurs non dopés et dopés au Cuivre

Comme prévu, une arête d'absorption nette est observée près des 380 nm pour les nanoparticules non dopées. Alors que les spectres d'absorption des nanoparticules dopées au cuivre présentent un décalage considérable vers la région du visible par rapport au spectre d'absorbance des nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  pur. Ces propriétés d'absorption de la lumière visible sont d'autant plus améliorées avec l'introduction du cuivre comme le montre le spectre d'absorption des matériaux dopés. Cette augmentation après l'ajout du cuivre peut être due à la grande conductivité électrique du cuivre, à l'effet de résonance des plasmons de surface (SPR) du cuivre métallique [255]. L'augmentation de la performance d'absorption des radiations électromagnétiques de la lumière visible peut aussi être attribuée à l'effet synergique de photosensibilisation des nanoparticules de Cu, des ions  $\text{Ti}^{3+}$  et des lacunes en oxygène. En réalité, l'effet de photosensibilisation est supplémenté ici par la présence du  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  (ions  $\text{Ti}^{3+}$  et

lacunes en oxygène) sur la surface du  $\text{TiO}_2$ , ce qui favorise l'augmentation de l'absorption des photons incident qui émanent de la lumière visible sous la bande gap du  $\text{TiO}_2$  possédant en son sein les ions  $\text{Ti}^{4+}$  dont la bande gap est très élevée. La sous-bande gap créée par les ions  $\text{Ti}^{3+}$  et les lacunes en oxygène est proche de la bande de conduction du  $\text{TiO}_2$  [256] ; ceci facilite l'injection des électrons photo-générés dans la bande de conduction du  $\text{TiO}_2$  sous irradiation de la lumière visible. De plus, les ions  $\text{Ti}^{3+}$  et les lacunes en oxygène ralentissent la cinétique de recombinaison des paires électrons-trous ( $e^-/h^+$ ) par action de ces derniers comme pièges à trous, prolongeant par conséquent le temps de vie des charges photo-générées [256]. Les matériaux composites ont de bonnes propriétés d'absorption tant dans la région de l'ultraviolet que du visible, ce qui est significatif pour l'exploitation et l'utilisation directe de l'énergie solaire par ces derniers dans le processus d'assainissement des eaux [255].

Les énergies de bande interdite des échantillons ont été estimées à partir de la variation de la fonction de Kubelka-Munk en extrapolant la partie linéaire de la courbe  $(ah\nu)^2$  en fonction de  $h\nu$  (figure. 52) et les valeurs calculées des énergies de la bande interdite des matériaux non dopés et dopés au Cuivre sont présentées dans le Tableau XVII.



**Figure 52:** Spectres de la réflectance diffuse UV-Vis des différents photocatalyseurs

La figure 52 révèle que la bande interdite des nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  est de 3,32 eV, ce qui correspond à la valeur classique. On peut observer une diminution progressive de l'énergie de la bande interdite avec l'augmentation de la concentration en Cu, c'est-à-dire que la réponse optique des nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  dopés est déplacée vers la région visible. Ces résultats suggèrent que le cuivre pourrait être incorporé dans le réseau cristallin du  $\text{TiO}_2$ , modifiant ainsi la structure de la bande du  $\text{TiO}_2$  et donc leurs propriétés électriques [257].

**Tableau XVII** : Bandes interdites des différents photocatalyseurs

Echantillons	TiO <sub>2</sub>	T/S 20 %	T/S/Cu 0,5 %	T/S/Cu 1 %	T/S/Cu 1,5 %	T/S/Cu 2 %
Eg (ev)	3,32	3,2	3,04	2,92	2,76	2,64

Cependant, le Tableau XVII montre que la plus grande réduction de la bande interdite est observée pour l'échantillon de T/S/Cu 2 %. Dans une étude, Sahu et Biswas ont également noté une réduction de l'énergie de la bande interdite après un dopage au cuivre [258]. De plus la modification de la phase cristalline et de la taille moyenne des particules due au dopage au Cu peut être attribuée aussi aux changements observés dans les valeurs de la bande interdite. On peut donc déduire que le dopage avec un métal de transition tel que le cuivre est efficace pour décaler la gamme d'absorption vers le visible, qui peut aussi jouer un rôle important dans l'amélioration de l'activité photocatalytique des catalyseurs actifs sous énergie solaire.

### Conclusion partielle

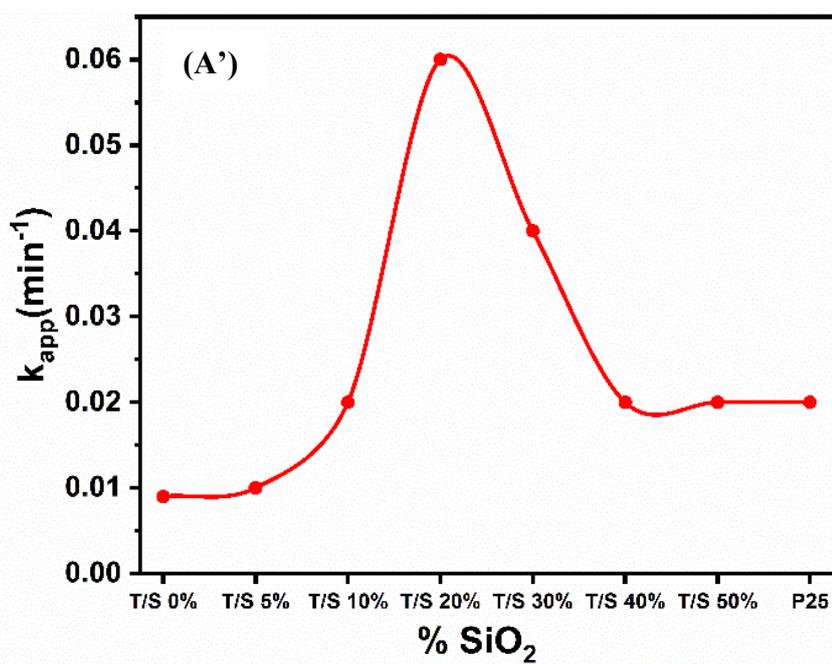
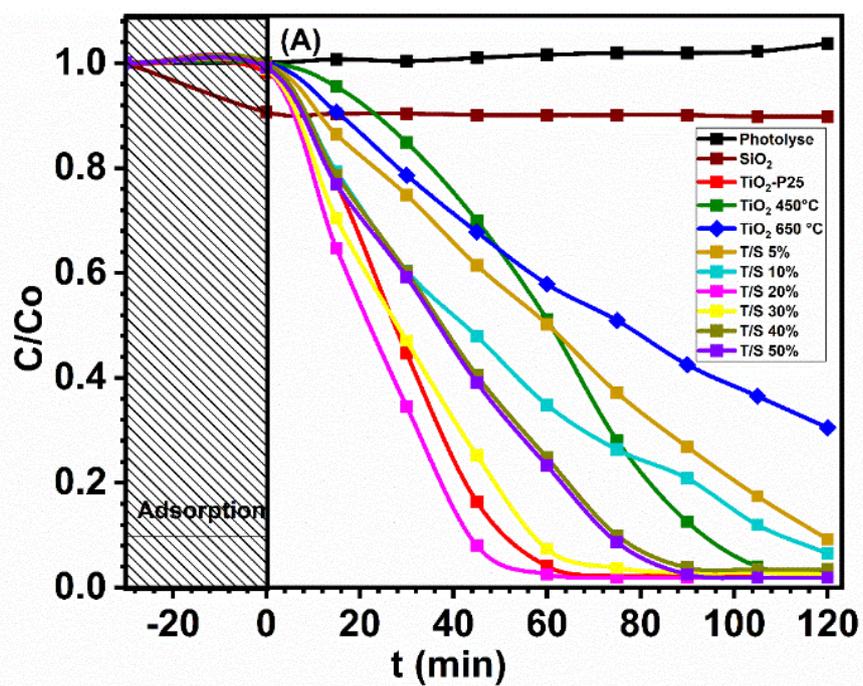
Dans cette partie, nous avons étudié l'effet du dopage avec l'argent et le cuivre sur les propriétés des nanomatériaux TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> mésoporeux. L'analyse par diffraction des rayons X a montré que quel que soit le pourcentage d'argent et de cuivre utilisé, les échantillons cristallisent sous la forme Anatase à laquelle se superpose une structure de l'argent et du cuivre métallique car l'oxyde d'argent et l'oxyde de cuivre n'ont pas été observés, même pour les échantillons fortement dopés. On remarque que l'augmentation de la teneur en Ag et en Cu retarde la cristallisation de la phase Anatase. Par conséquent les nanoparticules d'argent et de cuivre pourraient être incorporées de manière substitutive ou additive dans la matrice du TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>. Ces résultats ont été confirmés par la spectroscopie des photoélectrons aux rayons-X (XPS). En effet, la taille moyenne des cristallites passe de 15,5 à 10,82 nm et de 15,5 à 11,38 nm pour les composites dopés à l'argent et au cuivre respectivement. Les nanoparticules non dopées et dopées à l'argent et au cuivre à différentes teneurs possèdent une structure mésoporeuse, le diamètre de pores varient de 7,89 à 20,11 nm et de 7,89 à 12,88 nm avec une surface spécifique de 56,81 et 67,95 m<sup>2</sup>/g respectivement. La spectroscopie UV-visible en réflexion diffuse a confirmé l'effet important du dopage sur les propriétés optiques des nanoparticules de TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> mésoporeux. L'augmentation de la teneur en argent et de cuivre a conduit à un décalage du spectre d'absorption vers le domaine visible dû à la résonance plasmonique de surface des cristallites d'argent et de cuivre. L'énergie de la bande interdite optique de TiO<sub>2</sub> mésoporeux et des composites dopés à l'argent et au cuivre a diminué de 3,32 eV à 2,76 eV pour le T/S/Ag 2 % et de 2,64 eV pour le T/S/Cu 2 %. Cette interaction métal/TiO<sub>2</sub> entraîne une diminution du taux de recombinaison des électrons et en principe une amélioration de l'activité photocatalytique des nanoparticules mésoporeuses dopés.

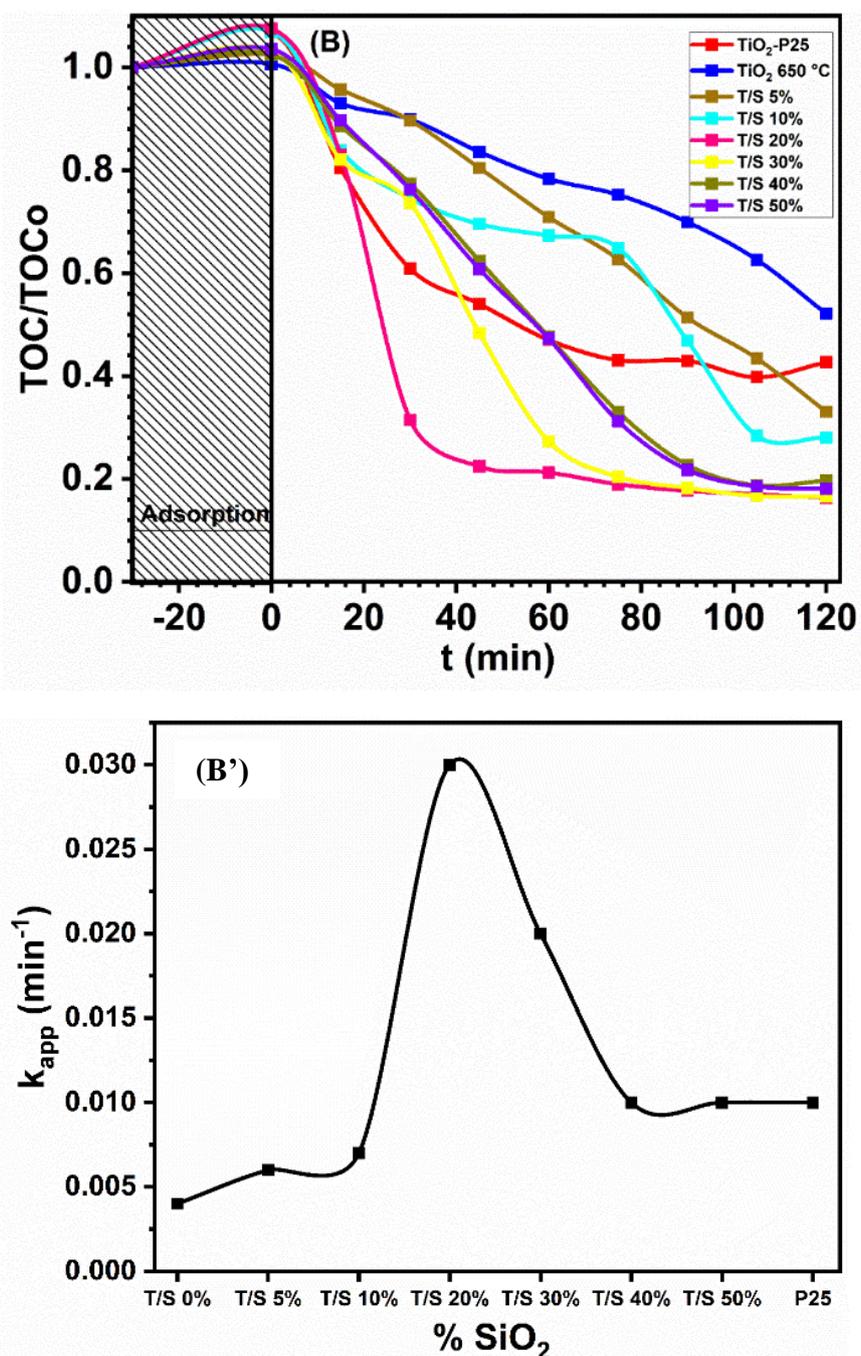
### III.4. Activité photocatalytique des composites binaires $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ sous irradiation UV-A

Les performances photocatalytiques des différents catalyseurs ont été évaluées par la dégradation et minéralisation du diclofénac de sodium en solution aqueuse sous rayonnement UV-A ( $60 \text{ W/m}^2$ ,  $\lambda_{\text{max}} = 368 \text{ nm}$ ) en mettant 100 mg de catalyseur ( $C = 0,5 \text{ g/L}$ ) dans 200 mL d'une solution de DCF ( $C = 10 \text{ mg/L}$ ). Les concentrations en DCF ont été déterminées par spectroscopie UV-visible à  $\lambda_{\text{max}} = 276 \text{ nm}$ . Les échantillons sont prélevés à des intervalles de temps prédéterminés et sont séparés par filtration. Les figures 54 et 55 présentent les cinétiques de dégradations ( $C/C_0$ ) et de minéralisations photocatalytiques ( $\text{TOC}/\text{TOC}_0$ ) en fonction du temps d'irradiation.  $\text{TiO}_2\text{-P25}$  a été utilisé comme catalyseur de référence par rapport aux nanocomposites  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ . L'équilibre d'adsorption a été réalisé pour chaque matériau dans l'obscurité pendant 30 minutes, ensuite la solution était irradiée durant 120 min. Les solutions de DCF ont également été irradiées sans photocatalyseur pendant 120 min. afin d'évaluer la réaction de photolyse du DCF.

#### III.4.1. Influence du taux de $\text{SiO}_2$ dans nos matériaux

Pour un photocatalyseur quelconque, l'absorption de la lumière est l'un des facteurs critiques pour sa transposition à l'échelle industrielle. Afin d'évaluer l'effet de  $\text{SiO}_2$ , les tests photocatalytiques sous irradiation UV-A ont été effectués sur le  $\text{TiO}_2\text{-P25}$ , le  $\text{TiO}_2$  pur, et les nanocomposites  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ . Les résultats obtenus figure 53 A, montrent que le composite contenant 20 % de  $\text{SiO}_2$  présente une activité photocatalytique plus élevée et une meilleure minéralisation que  $\text{TiO}_2\text{-P25}$  (83,68 % d'efficacité de minéralisation alors que  $\text{TiO}_2\text{-P25}$  n'a que 57,33 % après 120 min). Ces résultats montrent que la silice peut améliorer efficacement l'activité photocatalytique du  $\text{TiO}_2$  même à des températures élevées.

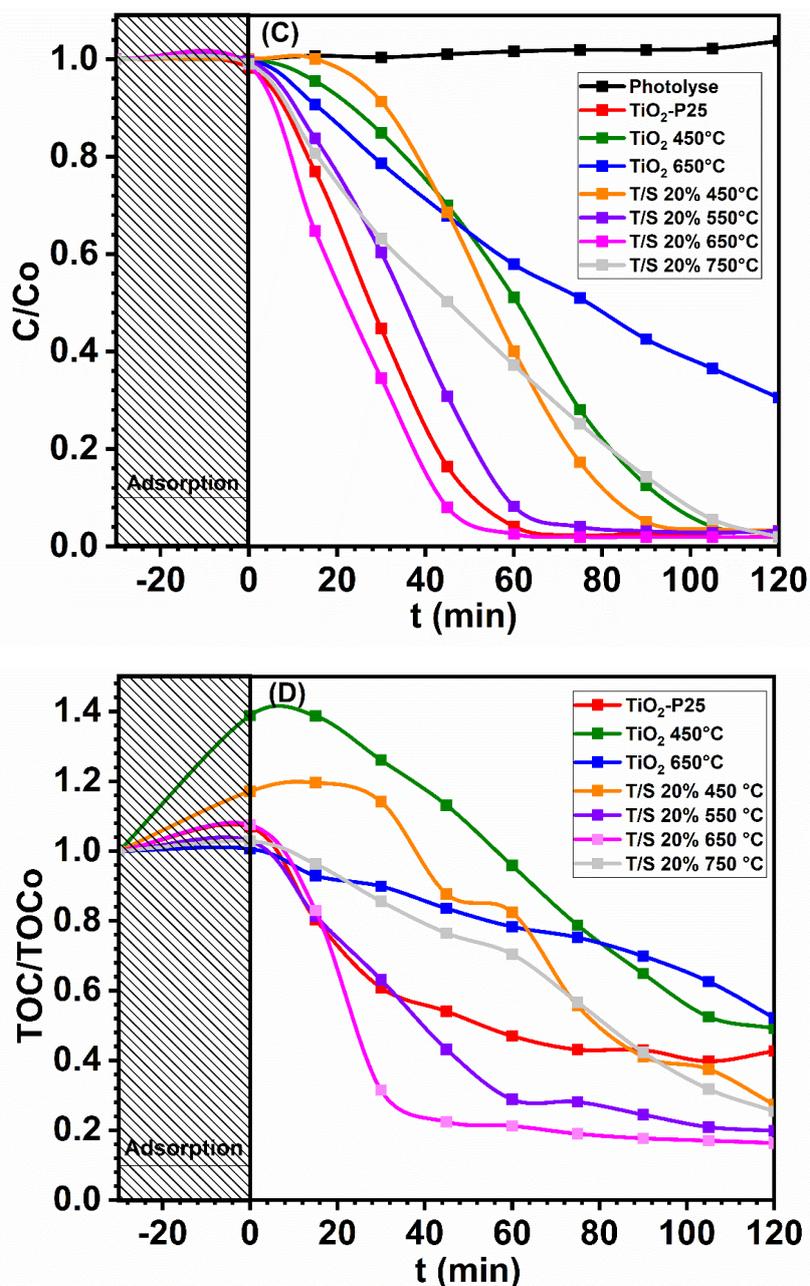




**Figure 53:** Cinétique de dégradation (A, A') et de minéralisation (B, B') du diclofénac (10 mg/L) en présence du TiO<sub>2</sub> pur, P25 et TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> à différentes teneurs en silice (C<sub>cat</sub> = 0,5 g/L)

On constate que la température de calcination a un effet significatif sur l'activité photocatalytique. Lorsque la température de calcination augmente jusqu'à 650 °C ; le composite 20 % présente toujours une meilleure activité photocatalytique et une minéralisation photocatalytique (figure 54 C) en raison de sa grande surface, de sa cristallinité élevée et de la présence d'une seule phase anatase. Après calcination à 750 °C, l'activité photocatalytique diminue considérablement du fait de l'apparition de la phase rutile qui est moins active que la phase anatase. D'autre part, l'augmentation de la taille des nanoparticules du TiO<sub>2</sub> entraîne une diminution de la surface de contact avec le polluant et de la perte des groupements hydroxyles

de surface. Cependant, on observe toujours une meilleure minéralisation photocatalytique comparée au TiO<sub>2</sub>-P25, avec 74,56 % de minéralisation après 120 min (figure 54 D).



**Figure 54:** Cinétique de dégradation (C) et de minéralisation (D) du diclofénac (10 mg/L) en présence du TiO<sub>2</sub> pur, P25 et TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 20 % calcinés à différentes températures (C<sub>cat</sub> = 0,5 g/L).

L'efficacité photocatalytique des composites TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> peut s'expliquer de différentes manières. Premièrement, la taille des nanoparticules de TiO<sub>2</sub> au sein des composites était inférieure à celle du TiO<sub>2</sub> pur calciné à 650 °C. La diminution de la taille des particules peut raccourcir le temps nécessaire aux paires électron/trou pour atteindre la surface de l'échantillon, ce qui réduit efficacement les charges de recombinaison et augmente le taux de réduction ou d'oxydation, améliorant ainsi les performances photocatalytiques globales du nanomatériau.

composite [259]. De plus, l'absence de phase rutile dans le composite à 650 °C favorise une activité photocatalytique élevée.

Deuxièmement, il est bien connu que la réaction photocatalytique est une réaction de surface. Ainsi, une grande surface est généralement bénéfique pour les réactions photocatalytiques car elle peut fournir plus de sites d'adsorption et de centres de réaction photocatalytiques [21].

Troisièmement, TiO<sub>2</sub> combiné à SiO<sub>2</sub> pourrait conserver efficacement sa structure mésoporeuse même à des températures de calcination élevées, ce qui favorise la bonne diffusion des molécules organiques dans sa structure, et se traduit par une activité photocatalytique élevée. De plus, il a été rapporté que les molécules organiques ont une adsorption plus facile à la surface du TiO<sub>2</sub> en présence de la silice [97].

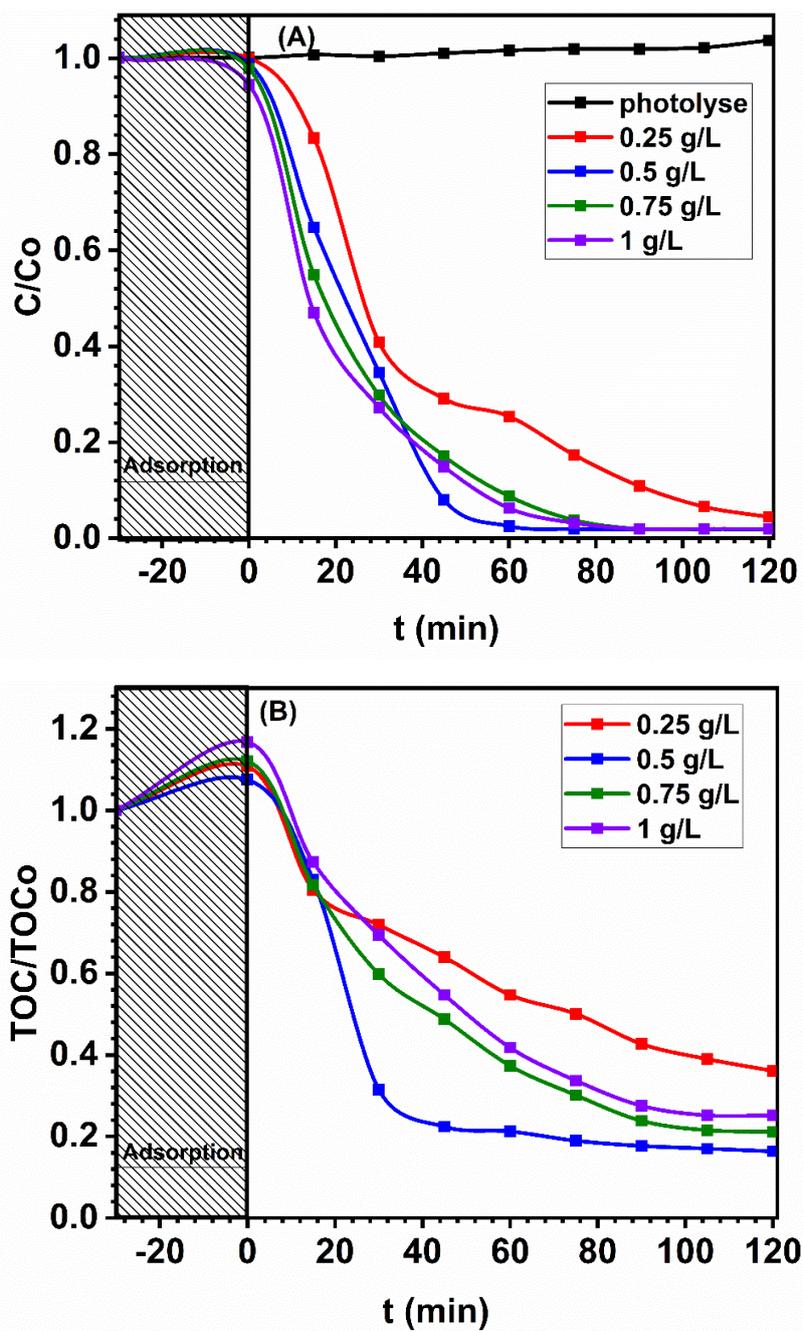
Enfin, les composites ont plus de groupes hydroxyles de surface par rapport au TiO<sub>2</sub> pur comme l'a confirmé l'analyse FTIR. Il est largement admis que les groupes hydroxyles de surface peuvent capturer des trous photo-induits et produire des radicaux hydroxyles actifs et empêcher la recombinaison électron-trou en même temps [21].

#### **III.4.2. Etude de l'influence de quelques paramètres sur la photocatalyse du diclofénac de sodium**

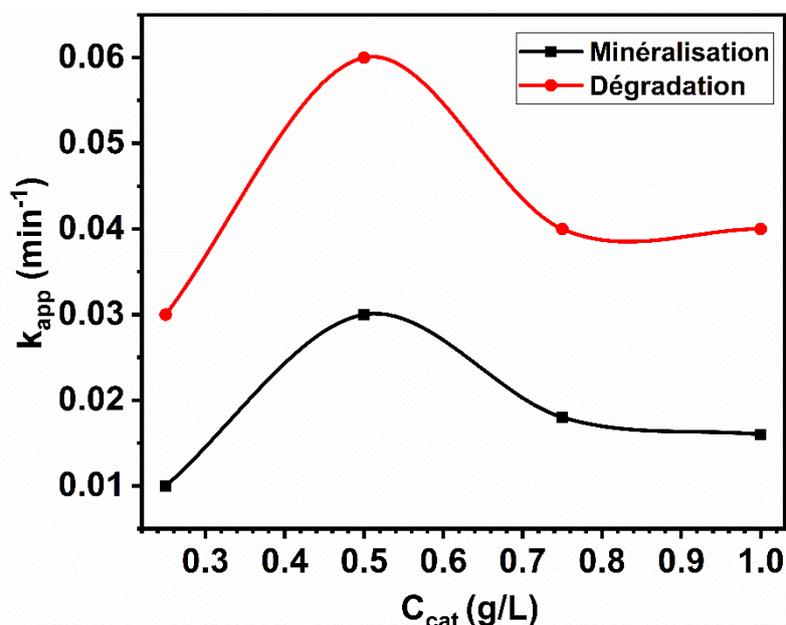
Afin d'optimiser la dégradation photocatalytique du micropolluant étudié en présence d'une suspension de dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 20 %), nous avons examiné l'influence de certains paramètres sur la photodégradation du diclofénac. Ces paramètres sont : la concentration en photocatalyseur, la concentration initiale en micropolluant et le pH de la solution.

##### **a) Influence de la concentration en catalyseur (TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 20 %)**

Comme dans tout procédé catalytique, il est nécessaire de connaître la concentration optimale en photocatalyseur afin d'avoir une efficacité optimum. Pour cela, nous avons fait varier la concentration en photocatalyseur TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 20 % dans l'intervalle 0,25–1 g/L, pour une concentration initiale en polluant de 10 mg/L à pH libre.



**Figure 55:** Influence de la concentration du catalyseur  $TiO_2/SiO_2$  20 % sur (A) la dégradation et (B) la minéralisation du diclofénac.



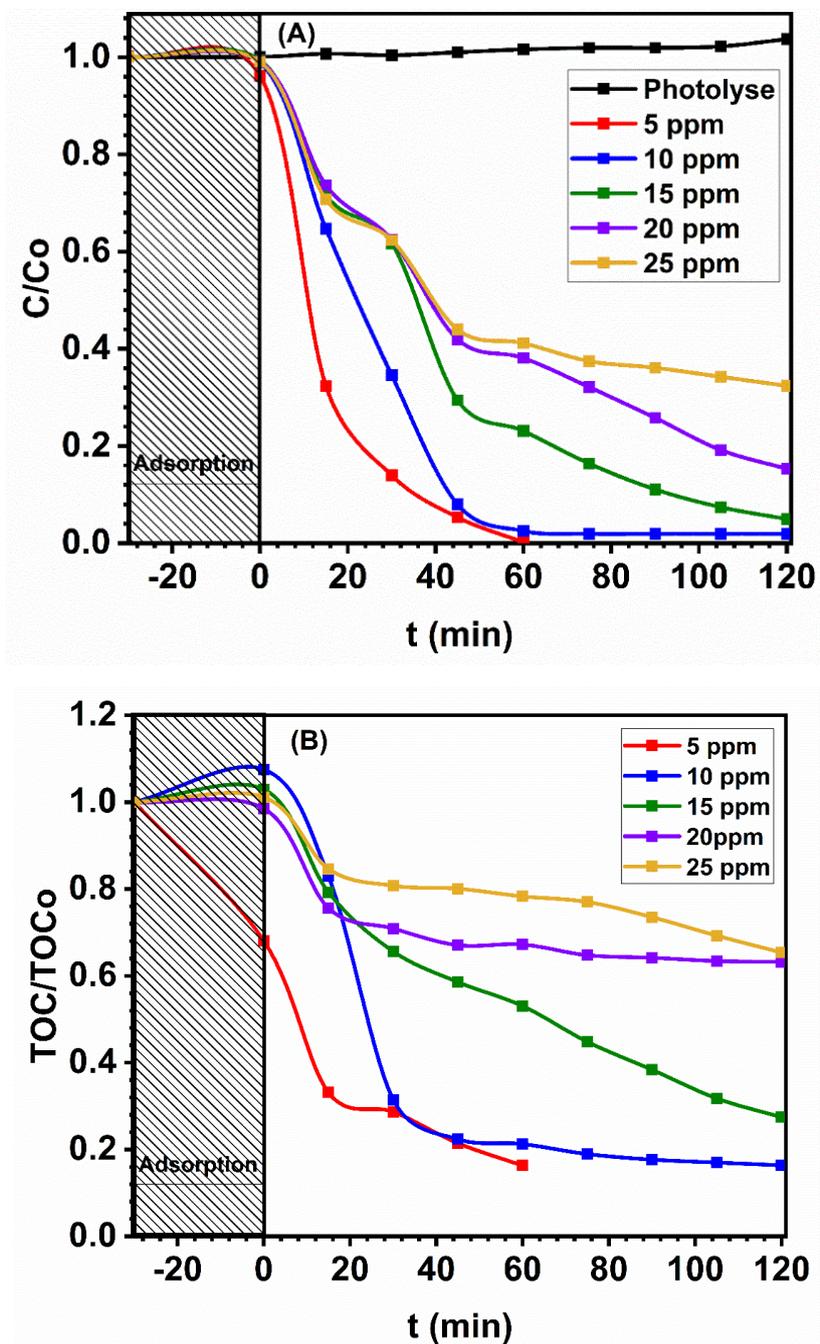
**Figure 56 :** Influence de la Constante de vitesse de dégradation du diclofénac de sodium en fonction de la concentration en catalyseur

Les résultats obtenus (figure 56) montrent que la constante de vitesse de dégradation augmente avec la concentration en T/S 20% jusqu'à un optimum situé à 0,5 g/L, ensuite  $k$  va diminuer. Le nombre de sites actifs est logiquement proportionnel à la surface du catalyseur et donc à sa concentration massique. Il est bien connu que la constante de vitesse est proportionnelle à la concentration en catalyseur jusqu'à atteindre un pallier provoquant une augmentation du nombre de photons absorbés et par conséquent une production plus importante des radicaux  $HO^{\bullet}$ . Au-delà de ce pallier, la constante de vitesse va stagner puis diminuer à cause du phénomène d'écran pour les fortes concentrations [260]. Dans notre cas, nous observons que lorsque la concentration atteint 0,5 g/L, l'efficacité de photodégradation et la minéralisation régressent sensiblement (figure 55). Il y a un effet d'écran aux radiations lumineuses incidentes et donc une grande partie du catalyseur n'est pas activée [261]. D'autre part, comme les différences entre les taux de photodégradation et de minéralisation, ne sont pas très significatives entre 0,25 et 1 g/L (figure 55 a et b), nous avons choisi pour la suite de l'étude une concentration en T/S 20 % égale à 0,5 g/L.

#### **b) Influence de la concentration en Diclofénac de sodium (DCF)**

Dans cette partie, nous avons évalué l'influence de la concentration initiale en polluant organique dans l'eau à traiter, sur l'activité photocatalytique. En effet, il a été maintes fois démontré que la cinétique de dégradation d'un composé suit le modèle de Langmuir-Hinshelwood. Ce modèle permet d'évaluer la vitesse de dégradation d'un polluant organique à différentes concentrations. Il a été développé à l'origine pour décrire des réactions hétérogènes en phase gazeuse [262]. Puis, il a été employé pour la première fois par Ollis [103] pour décrire

des réactions liquide-solide. Il a démontré que les constantes de vitesse de la photocatalyse dépendaient de la concentration en polluant [263]. Nous avons donc déterminé les cinétiques de dégradation du diclofénac en fonction de sa concentration initiale pour des valeurs comprises entre 5 et 25 mg/L tout en maintenant les autres paramètres constants.



**Figure 57:** Influence de la concentration en diclofénac avec TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 20 %, (A) dégradation et (B) minéralisation.

Les cinétiques de dégradation du diclofénac en présence de T/S 20% en suspension montrent que la vitesse de photodégradation est inversement proportionnelle à la concentration en diclofénac (figure 57 a). Ce résultat est logique car la vitesse de dégradation photocatalytique

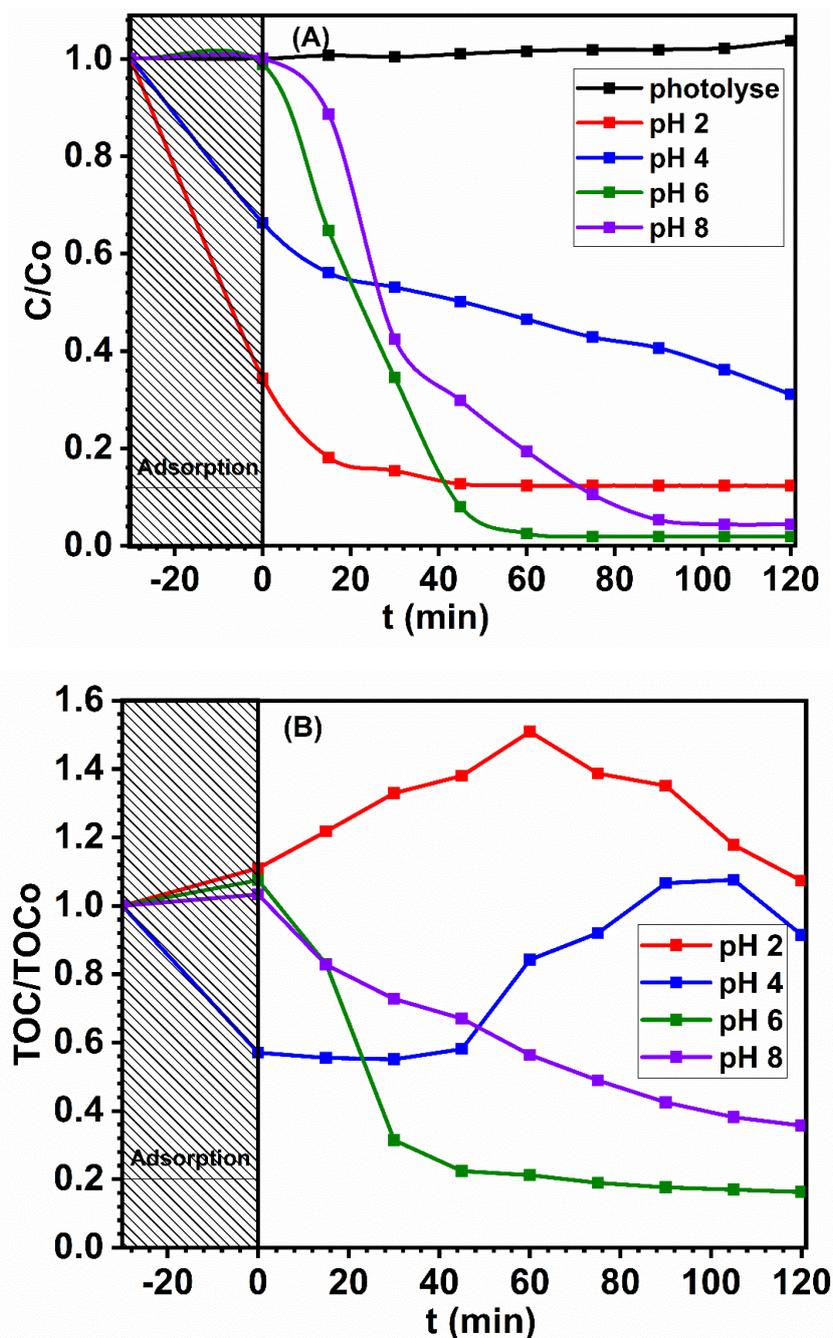
est proportionnelle au taux de recouvrement de la surface du catalyseur par le polluant ; c'est-à-dire à la quantité de substrat adsorbé à la surface du catalyseur.

Nous observons le même résultat pour les cinétiques de minéralisation à la seule différence que dans ce cas, il y a compétition entre la dégradation du diclofénac et celle des sous-produits de dégradation (figure 57 b).

Dans les deux cas, il est possible que la photogénération de trous  $h^+$  et /ou de radicaux  $HO^*$  à la surface du catalyseur soit réduite à cause du recouvrement des sites actifs par le polluant. Une autre cause possible est l'effet d'écran UV du polluant lui-même. À une forte concentration en polluant, une quantité importante d'UV peut être absorbée par les molécules du polluant plutôt que par les particules du photocatalyseur ; ce qui réduit l'efficacité de la réaction photocatalytique car les concentrations des espèces  $HO^*$  et  $O_2^{\cdot-}$  diminuent en solution [264]. On peut donc conclure que plus la concentration initiale en polluant est grande, plus la surface du catalyseur disponible pour absorber les radiations photogénérées est faible.

#### c) Influence du pH de la solution

Le pH du milieu réactionnel est l'un des paramètres physico-chimiques ayant le plus d'impact sur l'efficacité du procédé photocatalytique. Il influence la charge de surface du photocatalyseur, la taille des agrégats, l'énergie des bandes de conduction et de valence, les équilibres des réactions radicalaires, et éventuellement la nature des espèces à dégrader. L'effet du pH sur la dégradation photocatalytique du diclofénac a été étudié dans une gamme de pH comprise entre 2 et 8. Le pH a été ajusté avec une solution de NaOH (0,5 mol/L), ou une solution de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,5 mol/L). Les expériences ont été menées avec des concentrations initiales de diclofénac de 10 mg/L, en présence de 0,5 g/L de T/S 20% (pHPCN = 6,42), sous irradiation solaire. La figure 58 présente l'effet du pH sur les cinétiques de photodégradation et de photominéralisation du diclofénac.



**Figure 58:** Influence du pH sur les cinétiques de (A) dégradation et (B) minéralisation du diclofénac en présence de TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 20 %

Les résultats obtenus dans les conditions opératoires présentées ci-dessus montrent que la dégradation photocatalytique du diclofénac est bien dépendante du pH. A pH naturel (autour de 6), la dégradation et la minéralisation (figures 58 a et b) sont optimales car on est proche du pH du point de charge zéro du catalyseur (6,42). En effet à ce pH, la surface du catalyseur est légèrement acide ; ce qui facilite le contact avec le diclofénac chargé négativement. Aux pH acides, l'adsorption est beaucoup plus forte (à pH 2 près de 70 % du diclofénac est adsorbé) ; il n'est pas possible dans ce cas de savoir ce qui est adsorbé de ce qui est dégradé. Quant à pH 8,

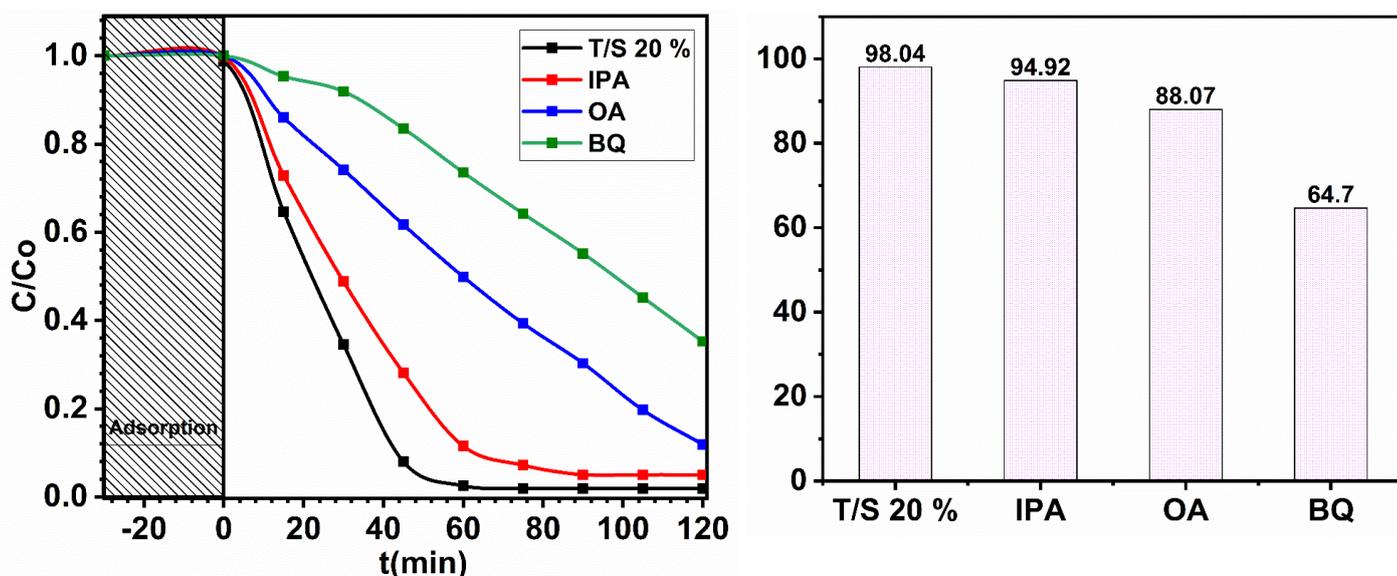
la surface du catalyseur devient négative et il y a répulsion avec le diclofénac (négatif aussi) ; ce qui explique une cinétique moins rapide qu'à pH 6.

Les résultats obtenus en suivant la cinétique de minéralisation sont plus difficilement exploitables dans nos conditions. Ils semblent confirmer que le pH 6 est l'optimum. On remarque également qu'à pH acide, il semble y avoir une photodésorption du diclofénac après 45 min mais sans minéralisation.

#### III.4.3. Détermination du mécanisme photodégradation du diclofénac

##### ➤ Piégeage des espèces photoréactives (scavengers tests)

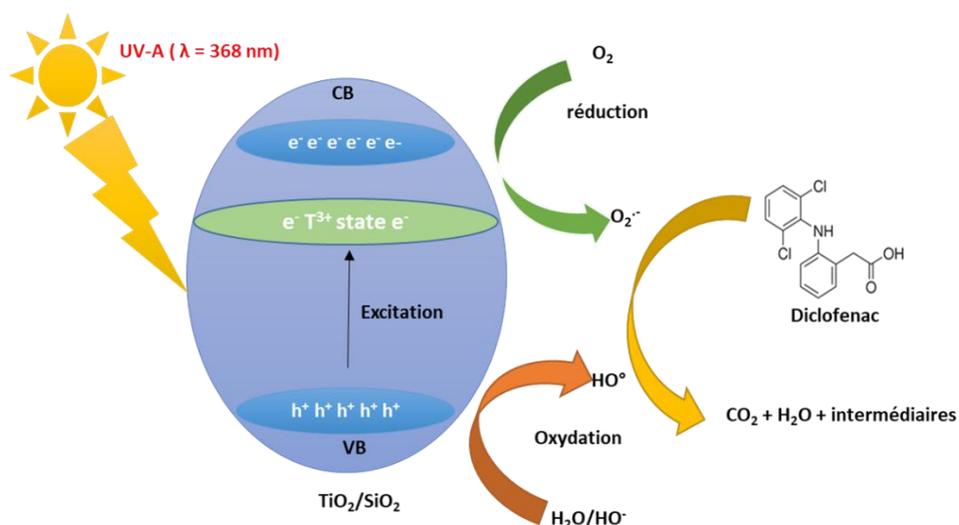
Comme nous l'avons mentionné au chapitre 1, il existe trois types d'espèces actives : les radicaux superoxydes ( $O_2^{\cdot-}$ ), les radicaux hydroxyles ( $HO^{\cdot}$ ) et les trous ( $h^+$ ) participent à la photodégradation des polluants en présence de  $TiO_2$ . Afin de vérifier quelles sont les espèces actives générées durant la dégradation photocatalytique du DCF par le composite  $TiO_2/SiO_2$  20 % sous irradiation UV, nous avons utilisé trois types d'inhibiteurs : la benzoquinone : **BQ**, l'isopropanol : **IPA**, et l'oxalate d'ammonium: **OA** pour piéger respectivement  $O_2^{\cdot-}$ ,  $HO^{\cdot}$  et  $h^+$ . Cela devrait nous permettre de comprendre quelles sont les espèces photogénérées les plus actives afin de proposer un mécanisme de dégradation.



**Figure 59:** Effets des différents inhibiteurs (scavengers) sur la photodégradation du diclofénac de sodium par le composite  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  20 % sous irradiation UV.

La figure 59 montre qu'en introduisant de la benzoquinone, l'efficacité de la photodégradation du DCF diminue considérablement (98,04 à 64,70 %) sous irradiation UV. Ceci suggère que les radicaux superoxydes ( $\text{O}_2^{\cdot-}$ ) participent activement à la dégradation photocatalytique de l'anti-inflammatoire. Lorsque l'acide oxalique est ajouté, la photodégradation du DCF diminue de 88,07 %, ce qui montre que les trous ( $h^+$ ) sont également des espèces importantes dans le processus de photodégradation du DCF. En revanche, l'ajout d'isopropanol ne conduit qu'à une faible diminution de l'efficacité de la photodégradation du DCF (3 %), indiquant ainsi que les radicaux hydroxyles ( $\text{HO}^{\cdot}$ ) jouent un rôle mineur dans ce processus. Par conséquent, il semble que les trous ( $h^+$ ) et les radicaux superoxydes ( $\text{O}_2^{\cdot-}$ ) soient les principales espèces actives dans la photodégradation du DCF par le composé T/S 20 % sous irradiation UV.

Le schéma de la figure 60 résume les différents processus mis en jeu. Suite à l'excitation par la lumière UV dont l'énergie est supérieure ou égale à l'énergie du gap du composite, les électrons de la bande de valence (BV) passent sur la bande de conduction (BC), laissant des trous dans la BV dans laquelle la réduction de surface des ions  $\text{Ti}^{4+}$  en  $\text{Ti}^{3+}$  s'est produite pour générer des états électroniques sous la bande de conduction du  $\text{TiO}_2$ . Les ions  $\text{Ti}^{3+}$  agissent donc comme une sous-bande interdite pour réduire le taux de recombinaison des paires électrons/trous photogénérés. Après transfert à la surface du photocatalyseur, les électrons photogénérés ( $e^-$ ) réagissent avec  $\text{O}_2$  pour former les radicaux superoxydes  $\text{O}_2^{\cdot-}$ , qui pourraient dégrader le DCF adsorbé en produits stables. Les trous photogénérés ( $h^+$ ) pourraient oxyder directement le DCF ou réagir avec l'eau (ou l'ion hydroxyde  $\text{HO}^-$ ) pour former de forts oxydants ( $\text{HO}^{\cdot}$ ), qui participent à la dégradation du DCF en produits stables.

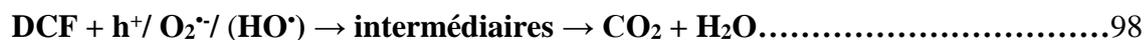


**Figure 60:** Représentation schématique des mécanismes impliqués dans la photodégradation du diclofénac de sodium par le  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  20 % sous irradiation UV

Cependant, puisque les radicaux hydroxyles ( $\text{HO}^\bullet$ ) ne sont pas des espèces très actives dans la photodégradation du DCF par les nanoparticules, la réaction avec  $\text{HO}^\bullet$  ne peut pas être considérée comme étant une étape principale.

$\text{TiO}_2/\text{SiO}_2 + h\nu \rightarrow h^+ + e^-$ .....	92
$2\text{H}_2\text{O} + 4h^+ \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+$ .....	93
$\text{O}_2 + e^- \rightarrow \text{O}_2^{\bullet-}$ .....	94
$\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HO}^-$ .....	95
$\text{O}_2^{\bullet-} + 2\text{H}^+ + e^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$ .....	96
$\text{H}_2\text{O}_2 + e^- \rightarrow \text{HO}^\bullet + \text{HO}^-$ .....	97

Par conséquent, la capacité du photocatalyseur à oxyder l’anti-inflamatoire est due principalement aux trous  $h^+$  et aux radicaux superoxydes ( $\text{O}_2^{\bullet-}$ ) qui sont considérés comme agent oxydant primaire agissant non seulement en surface mais aussi en solution.



### Conclusion partielle

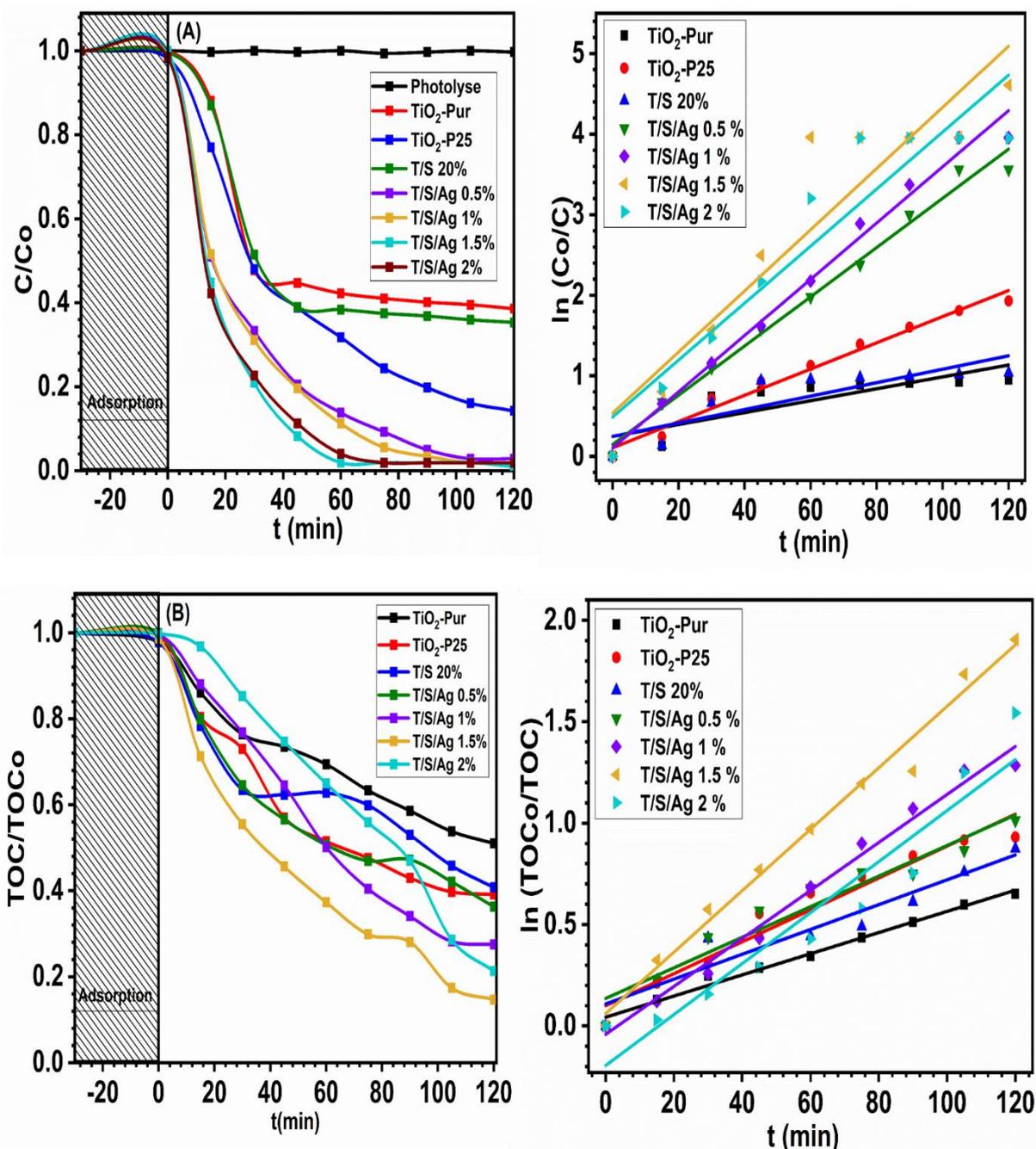
Le développement de matériaux photoactifs nano-structurés et leur structure électronique constitue une contribution majeure pour améliorer les performances des catalyseurs pour des applications environnementales en photocatalyse hétérogène. Dans le cas particulier de  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ , la plupart des applications photocatalytiques reposent sur sa capacité à adsorber dans un large intervalle du rayonnement solaire. Or, le composite  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  absorbe uniquement les rayons ultra-violets et une petite partie du rayonnement visible qui ne représentent qu’une faible proportion du spectre solaire.

Dans la suite de ce travail nous allons évaluer l'activité photocatalytique sous rayonnement solaire des composites  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  que nous avons dopés avec du cuivre et de l'argent. L'objectif était qu'ils soient plus actifs dans le spectre solaire qui est moins coûteux et très demandé en industrie.

### **III.5. Activité photocatalytique et minéralisation des composites ternaires sous irradiation solaire**

#### **III.5.1. Minéralisation photocatalytique des composites ternaires $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Ag}$ sous irradiation solaire**

L'activité photocatalytique des photocatalyseurs dopés avec Ag préparés par réduction chimique avec le sodium tétrahydroborate ( $\text{NaBH}_4$ ) a été évaluée sous simulateur solaire. La figure 61 montre la dégradation et la minéralisation photocatalytique du diclofénac en présence du  $\text{TiO}_2$  commercial,  $\text{TiO}_2$  pur,  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  et des composites  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Ag}$ . Un test à blanc (sans catalyseur) a été réalisé afin de voir la photolyse à la longueur d'onde de la lampe utilisée (300–800 nm) la dégradation est inférieure à 1 % après 120 min d'irradiation ; la photolyse du DCF est donc négligeable.



**Figure 61:** Cinétique de dégradation (A) et de minéralisation (B) du diclofenac (10 mg/L) en présence du TiO<sub>2</sub> pur, P25, TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> et TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Ag à différents pourcentages en argent (C<sub>cat</sub> = 0,5 g/L).

Les résultats de la figure 61 (A) montrent que le TiO<sub>2</sub> pur et le composite 20 % dégradent 60,65 et 63,77 % de diclofenac respectivement après 120 min d'irradiation solaire. Cela montre que les photons ayant une énergie suffisante pour activer ces matériaux sont peu nombreux. Ainsi, la bande gap du TiO<sub>2</sub> pur (3,32 eV) et du composite TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> (3,2 eV) non dopé est assez large et par conséquent, la création des espèces photo-générées en milieu solaire est faible. Notons que l'activité plus élevée obtenue par TiO<sub>2</sub> commercial (P25) peut être corrélée à sa structure et à sa texture. En effet, le P25 est composé de 80 % de la phase anatase et 20 % de la

phase rutile tandis que le TiO<sub>2</sub> pur se présente sous une forme rutile plus abondante et moins active que la phase anatase. En outre, le TiO<sub>2</sub> commercial possède une surface spécifique plus importante que celle du TiO<sub>2</sub> pur, 60 m<sup>2</sup>/g contre 8,99 m<sup>2</sup>/g; une très grande surface spécifique conduit souvent à une plus grande activité grâce à une dispersion accrue des sites actifs et des capacités d'adsorption élevées.

Par ailleurs, les photocatalyseurs doivent permettre la dégradation rapide du DCF, tout en évitant la formation de nouvelles espèces toxiques ou difficiles à éliminer. L'objectif final est d'arriver à sa minéralisation totale. La disparition de la coloration comme dans le cas des colorants ne suffit pas à prouver sa minéralisation ; seule la mesure du carbone organique total (COT) peut le prouver [265]. Les taux de minéralisation (Tableau XVIII) atteint par les catalyseurs ternaires sont plus élevés que ceux obtenus par le P25 ; ce qui indique que même si le DCF est totalement dégradé sur tous les catalyseurs étudiés (figure 61 A), les taux de minéralisation sont plus faibles pour les catalyseurs non dopés ou faiblement dopés (figure 61 B). Le meilleur taux de minéralisation est de 85,33 % pour le catalyseur TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Ag 1,5 % ; sur ce catalyseur, la conversion (dégradation) est presque totale 98,97 % et la minéralisation est quasi-totale après 2h sous lumière solaire (Tableau XVIII). Ces résultats indiquent que le dopage du TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> à l'argent exalte son activité photocatalytique et son efficacité de minéralisation.

L'amélioration de l'activité photocatalytique des compositions TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> après dopage à l'argent pourrait être attribuée à une diminution de la recombinaison electron-trou (e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup>) en raison de la formation de la barrière de Schottky à l'interface du composite car les métaux affectent l'état surfacique des semiconducteurs en se constituant comme une barrière qui joue le rôle de piège d'électrons photogénérés libérant ainsi les trous pour les processus de photooxydation. Xiong *et al.*, ont reporté que la recombinaison (e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup>) décroît à faible teneur en argent et augmente à teneur élevée en argent [266] ; ceci pourrait expliquer les meilleures performances obtenues avec le catalyseur à teneur en argent de 1,5 %. De plus la bonne activité photocatalytique des catalyseurs pourrait être attribuée à une taille de particule plus faible (voir Tableau XVII), ainsi qu'à la diminution du bandgap. Ismail *et al.*, [267] ont reporté que l'activité photocatalytique de films de TiO<sub>2</sub> dopés à l'argent est inversement proportionnelle à la taille des nanoparticules d'argent, ce qui est en accord avec nos résultats. Par contre l'agglomération des espèces d'argent quand leur teneur augmente pourrait conduire à de gros clusters de Ag<sup>0</sup> à la surface, bloquant ainsi l'accès aux sites actifs ; ce qui pourrait réduire l'activité photocatalytique [268]. Cela pourrait expliquer la baisse de l'activité photocatalytique observée lorsque la teneur en argent est de 2 %. Comme dans le cas de la détermination de la

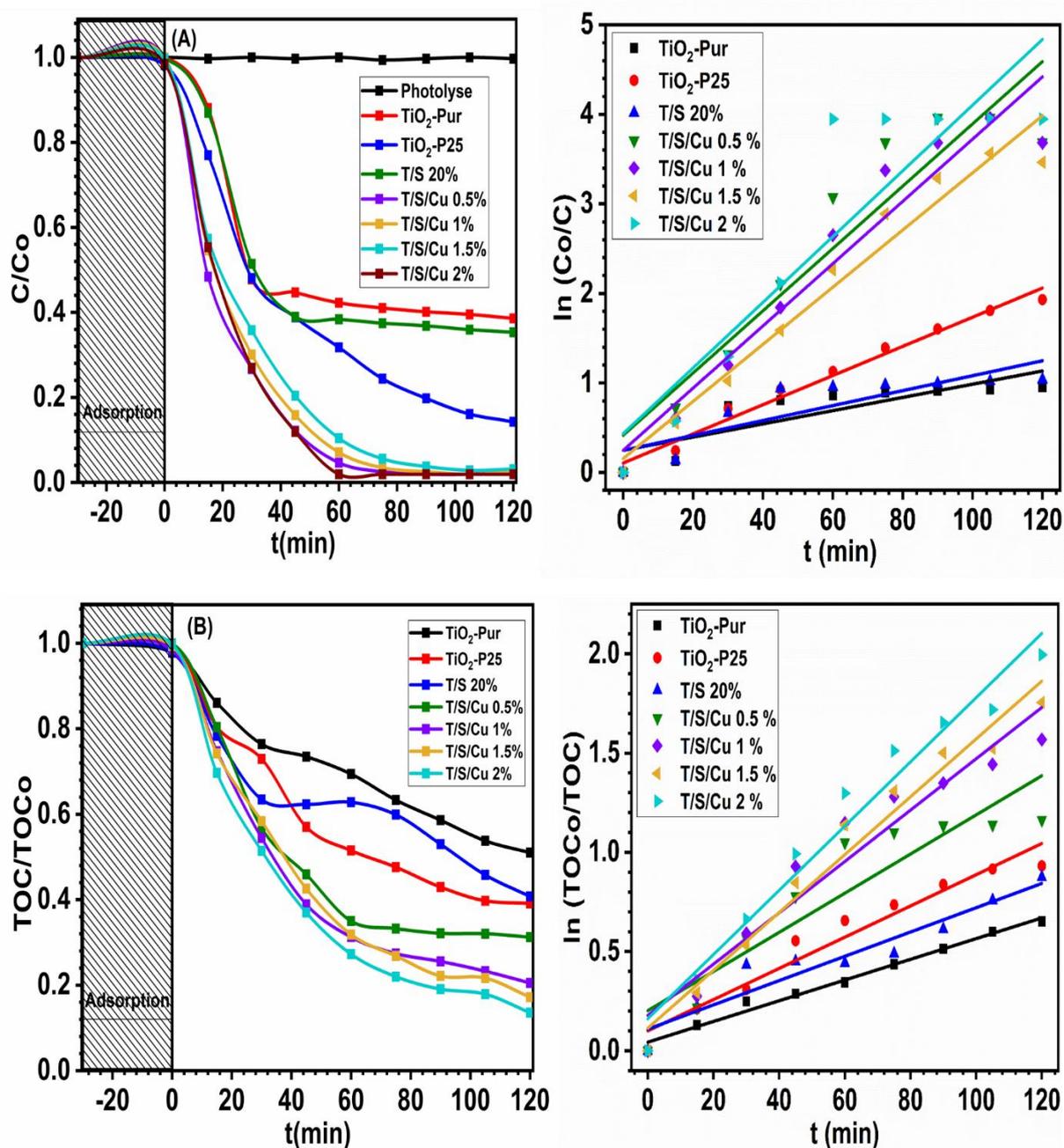
vitesse de la réaction de minéralisation, il est possible d'examiner un deuxième indicateur le plus utile pour évaluer la minéralisation des substances, qui est le temps de demi-vie ( $t_{1/2}$ ) désignant le temps nécessaire pour que l'avancement de la transformation photocatalytique atteigne la moitié de la concentration initiale observée à la fin de la réaction. Elle permet d'avoir une estimation de la durée de la dégradation totale de cette molécule. Pour une cinétique du 1<sup>er</sup> ordre,  $t_{1/2}$  est calculé par la relation  $t_{1/2} = \ln 2 / k_{app}$ . Les constantes de vitesse  $k_{app}$  et le temps  $t_{1/2}$  sont regroupés dans le tableau XVIII.

**Tableau XVIII :** Taux de minéralisation photocatalytique du DCF par le TiO<sub>2</sub> et les différents composites TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Ag sous irradiation de la lumière solaire.

Catalyseurs	% de dégradation	$k_{app}$ (min <sup>-1</sup> )	% TOC	$k_{app}$ (min <sup>-1</sup> )	$t_{1/2}$ (min) minéralisation
TiO <sub>2</sub> pur	60,65	0,0074	48,98	0,0052	133,3
TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub>	63,77	0,0083	58,23	0,0061	133,6
TiO <sub>2</sub> P25	85,58	0,0163	60,88	0,0079	87,7
TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> /Ag 0,5%	97,10	0,0306	63,71	0,0075	92,4
TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> /Ag 1%	98,04	0,0349	72,50	0,0118	58,7
TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> /Ag 1,5%	98,97	<b>0,0379</b>	85,33	<b>0,0152</b>	45,6
TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> /Ag 2%	98,04	0,0354	78,68	0,0126	55

### III.5.2. Minéralisation photocatalytique du diclofénac par les composites ternaires TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Cu sous irradiation solaire

L'activité photocatalytique des photocatalyseurs dopés au cuivre et préparés par réduction chimique avec le sodium tétrahydroborate (NaBH<sub>4</sub>) a été aussi évaluée dans un simulateur solaire. La figure 62 montre les cinétiques de minéralisation photocatalytique du DCF en présence du TiO<sub>2</sub>-P25, TiO<sub>2</sub> pur, TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> et des composites TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Cu à différentes teneurs en Cu, sous irradiation solaire (300–800 nm).



**Figure 62:** Cinétique de dégradation (A) et de minéralisation (B) du diclofénac (10 mg/L) en présence du  $\text{TiO}_2$  pur, P25,  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  et  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Cu}$  à différents pourcentages en Cuivre ( $C_{\text{cat}} = 0,5 \text{ g/L}$ )

La figure 62 montre également une amélioration de l'activité photocatalytique et minéralisation pour les composés ternaires dopés au Cuivre ( $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Cu}$ ) par rapport aux catalyseurs sans cuivre. On remarque que le pourcentage de minéralisation photocatalytique des composés dopés au cuivre est proche de ceux dopés à l'argent qui est métal noble et plus conducteur que le cuivre. Ceci est dû à une photo-activation du Cu à la surface du matériau, les propriétés de conduction étant dès lors fortement améliorées grâce à la conductivité électrique du cuivre qui est le deuxième métal le plus conducteur d'électrons et moins coûteux que

l'argent. Ainsi, les électrons affluent plus facilement de la bande de valence du  $\text{TiO}_2$  vers sa bande de conduction à travers les défauts de structure ( $\text{Ti}^{3+}$  et les lacunes en oxygène) voir XPS, puis les électrons photoexcités des particules métalliques migrent vers la bande de conduction du  $\text{TiO}_2$ . Cela entraînerait un déficit électronique dans le métal et une richesse électronique dans le  $\text{TiO}_2$  et par conséquent, l'oxydation photocatalytique directe se produit sur la surface du métal plutôt que sur les surfaces en  $\text{TiO}_2$  [269] où l'oxydation indirecte se produit par des espèces réactives de l'oxygène (initiée par la formation de radicaux anions superoxydes), qui sont prioritairement responsables de la dégradation des polluants organiques grâce à la diminution du taux de recombinaison des espèces photo-générées  $e^-/h^+$  causée par une bonne séparation et un bon transport des charges.

Le mécanisme de photodégradation est donc différent des composites non dopés pour lesquels les  $\text{HO}^\circ$  intervenaient de façon minoritaire (voir paragraphe II.4.3). L'hypothèse selon laquelle l'ajout du cuivre au sein du matériau causerait l'augmentation de la capacité d'adsorption du polluant est à exclure ici, car la surface spécifique du matériau est passée de  $97,72 \text{ m}^2/\text{g}$  pour le matériau composite binaire à  $67,95 \text{ m}^2/\text{g}$  pour le matériau composite ternaire 2 %. On assiste plutôt à une augmentation des performances photocatalytiques du composite  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Cu}$  2 % (98,04 % de dégradation et 86,43% déminéralisation après 2h d'irradiation). Ce résultat est non seulement dû à la présence des nanoparticules de silices, des défauts de structure causés par la présence des ions  $\text{Ti}^{3+}$  et des lacunes en oxygène, mais aussi à la présence des nanoparticules de Cu métalliques qui augmente le nombre d'électrons à la surface du matériau grâce au phénomène de résonance de plasmons de surface (SPR). Il est bien connu que ce phénomène est utilisé pour initier plusieurs réactions photochimiques en présence de la lumière visible [270].

En effet, les résultats obtenus par la réflectance UV-Vis ont montré que parmi les différentes influences possibles du cuivre sur l'absorption des radiations lumineuses, la caractéristique la plus influente est la teneur en nanoparticules de cuivre déposées à la surface du  $\text{TiO}_2$ . Il a clairement été démontré que l'augmentation de la teneur en Cu entraînait également une augmentation de l'absorption de la lumière car il y a réduction de la bande gap. Ceci pourrait être dû au fait que de faibles teneurs en nanoparticules de Cu sont insuffisantes pour assurer une absorption conséquente des photons incidents ou pour fortement induire d'éventuels effets plasmoniques de surface.

Par ailleurs, il est aussi bien connu que des teneurs en nanoparticules métalliques trop importantes, en général excédant 2 % en masse sont néfastes pour l'activité photocatalytique [271]. Au-delà d'une certaine teneur en particules métalliques déposées à la surface d'un

support photocatalytique, leur capacité à piéger les électrons leur confèrent plutôt un rôle de centres de recombinaison des charges photogénérées, entraînant une baisse importante de l'activité photocatalytique sur tous les échantillons dopés. Nous avons obtenu des tailles moyennes des nanoparticules inférieures à 15 nm. Cette diminution milite en faveur de la limitation du phénomène de surcharge électronique à l'interface Cu/support et donc, favorise les effets plasmoniques de surface induits par les nanoparticules de Cu sans conséquences néfastes sur l'activité photocatalytique du matériau composite ternaire sous irradiation solaire simulée. Le Tableau XIX montre les taux de minéralisation photocatalytique des différents matériaux et leurs constantes de vitesse corrélées à l'énergie de gap. Une comparaison des constantes de vitesse explique la raison pour laquelle le composite TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Cu 2 % a le meilleur taux de dégradation (3 fois supérieures à celui du TiO<sub>2</sub> pur et du P25).

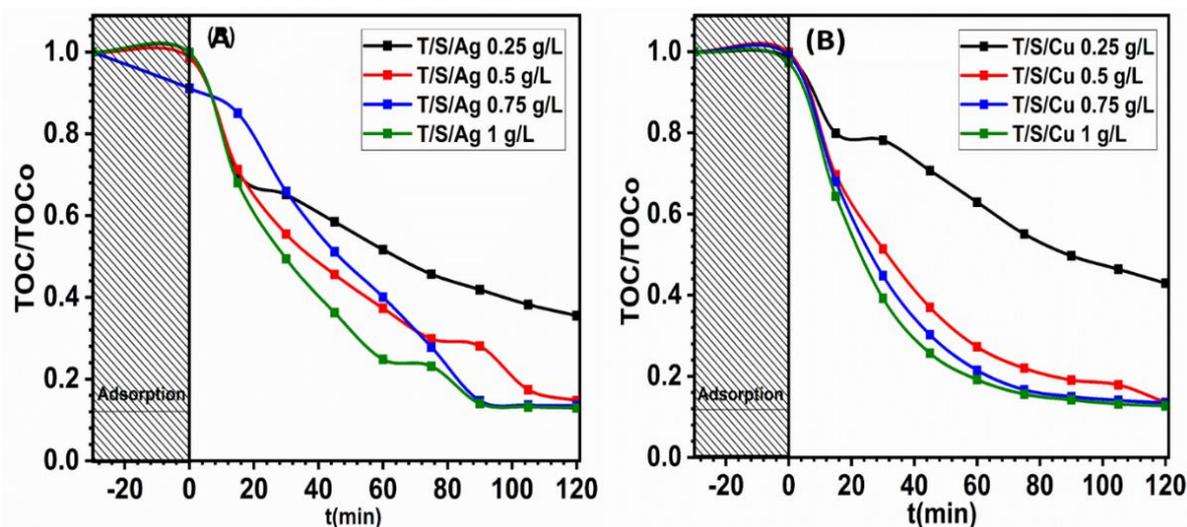
**Tableau XIX :** Taux de minéralisation photocatalytique du DCF par le TiO<sub>2</sub> et les différents composites TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Cu sous irradiation de la lumière solaire.

Catalyseurs	% de dégradation	k (min <sup>-1</sup> )	% TOC	k (min <sup>-1</sup> )	t <sub>1/2</sub> (min) minéralisation
<b>TiO<sub>2</sub> pur</b>	60,65	0,0074	48,98	0,0052	133,3
<b>TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub></b>	63,77	0,0083	58,23	0,0061	133,6
<b>TiO<sub>2</sub> P25</b>	85,58	0,0163	60,88	0,0079	87,7
<b>TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Cu 0,5%</b>	97,41	0,0348	68,78	0,0099	70
<b>TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Cu 1%</b>	97,41	0,0348	79,49	0,0129	53,7
<b>TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Cu 1,5%</b>	96,79	0,0319	82,83	0,0146	47,5
<b>TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Cu 2%</b>	98,04	<b>0,0367</b>	86,43	<b>0,0162</b>	42,8

### III.6. Facteurs influençant la photocatalyse du diclofenac de sodium

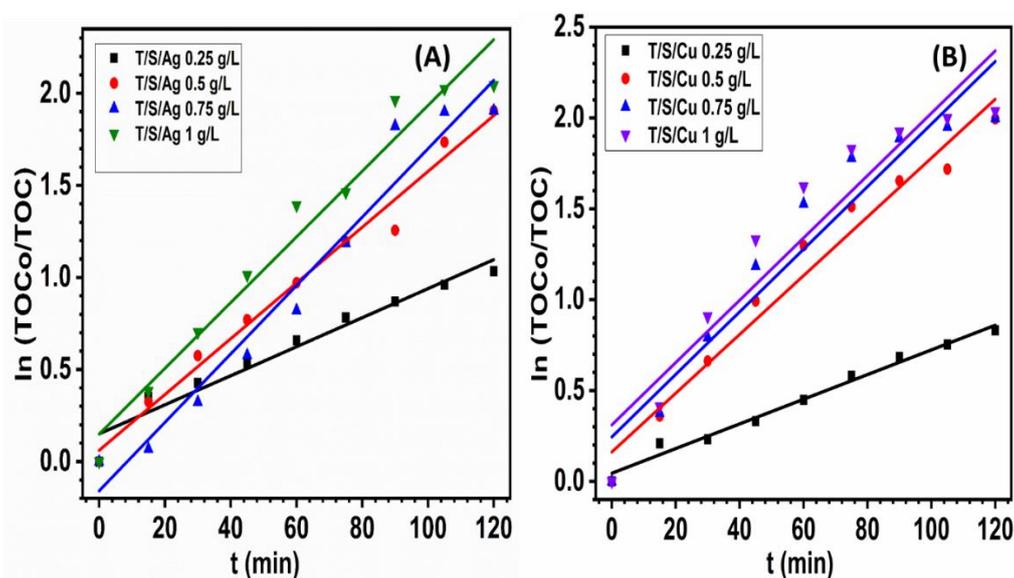
#### III.6.1. Influence de la concentration en catalyseurs (T/S/Ag 1,5 % et T/S/Cu 2 %) sous irradiation solaire

L'effet de la concentration en photocatalyseur sur la vitesse de minéralisation du diclofénac a été étudié pour des concentrations allant de 0,25 à 1 g/L pour une concentration initiale en DCF fixe de 10 ppm à pH libre.



**Figure 63 :** Influence de la concentration du catalyseur sur la minéralisation du diclofénac, (A) TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Ag 1,5 % et (B) TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Cu 2 %.

Les résultats obtenus permettent de déduire que le diclofénac est minéralisé plus lorsque les doses en semi-conducteur augmentent. Afin de déterminer l'ordre de la réaction de photominéralisation des deux catalyseurs étudiés séparément sur le diclofenac, nous avons tracé la courbe de  $\ln(\text{TOCo}/\text{TOC})$  en fonction du temps pour différentes concentrations en catalyseurs. L'obtention d'une droite (figure 64) indique une cinétique de photominéralisation de pseudo-premier ordre.

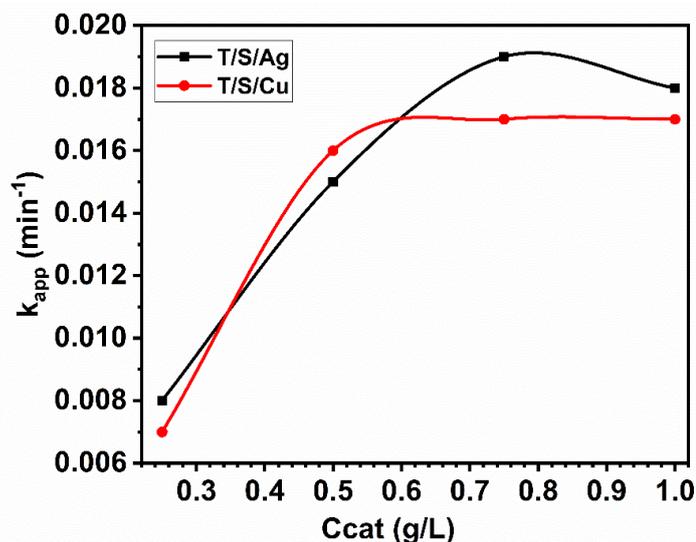


**Figure 64:** Influence de la concentration du catalyseur sur la cinétique de photominéralisation du diclofénac, (A) TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Ag 1,5 % et (B) TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Cu 2 %.

### CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION

**Tableau XVIII :** Valeurs de  $k_{app}$  et  $R^2$  du diclofenac en faisant varier la concentration en catalyseur du T/S/Ag et T/S/Cu.

Catalyseurs	K (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	Catalyseurs	K (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
T/S/Ag 0,25 g/L	0,008	0,956	T/S/Cu 0,25 g/L	0,007	0,986
T/S/Ag 0,5 g/L	0,015	0,986	T/S/Cu 0,5 g/L	0,016	0,968
T/S/Ag 0,75 g/L	0,019	0,959	T/S/Cu 0,75 g/L	0,017	0,921
T/S/Ag 1 g/L	0,018	0,964	T/S/Cu 1 g/L	0,017	0,898



**Figure 65 :** Constante de vitesse de minéralisation du diclofenac en fonction de la concentration en catalyseur

Ces constantes de vitesse augmentent progressivement avec la concentration en catalyseurs (voir figure 65) jusqu'à atteindre un palier à 0,75 g/L. Au-delà de cette valeur, la constante de vitesse diminue considérablement. La limite de la vitesse d'oxydation correspond à la quantité maximale de catalyseur pour laquelle toutes les particules (c'est-à-dire toute la surface exposée) sont totalement illuminées [272]. Cette limite dépend de la géométrie et des conditions de fonctionnement du photoréacteur. Les explications suivantes peuvent être avancées :

- i) Lorsque la concentration du catalyseur dépasse la valeur optimale, cela peut entraîner l'agglomération des particules du catalyseur, réduisant ainsi la disponibilité de la surface catalytique pour l'absorption des photons, ce qui entraîne une diminution du taux de dégradation [273].
- ii) De plus, cette invariance pourrait être due à l'effet d'écran résultant de l'opacité de la solution à cause de la forte concentration du TiO<sub>2</sub> dans la solution aqueuse. Cette situation inhibe la pénétration du rayonnement dans la solution à traiter, ce qui est essentiel pour la réaction photocatalytique [274].

III.6.2. Influence de la concentration initiale en diclofénac (T/S/Ag 1,5 % et T/S/Cu 2 %) sous irradiation solaire

L'effet de la concentration en diclofénac sur la cinétique de minéralisation a été étudié dans l'intervalle de concentration de 5 à 25 ppm. La figure 66 présente l'évolution des cinétiques de disparition du diclofénac à différentes concentrations en présence de 0,5 g/L de chaque catalyseur à pH naturel, en fonction du temps d'irradiation. On constate que l'élimination du diclofénac est plus rapide pour les concentrations les plus faibles.

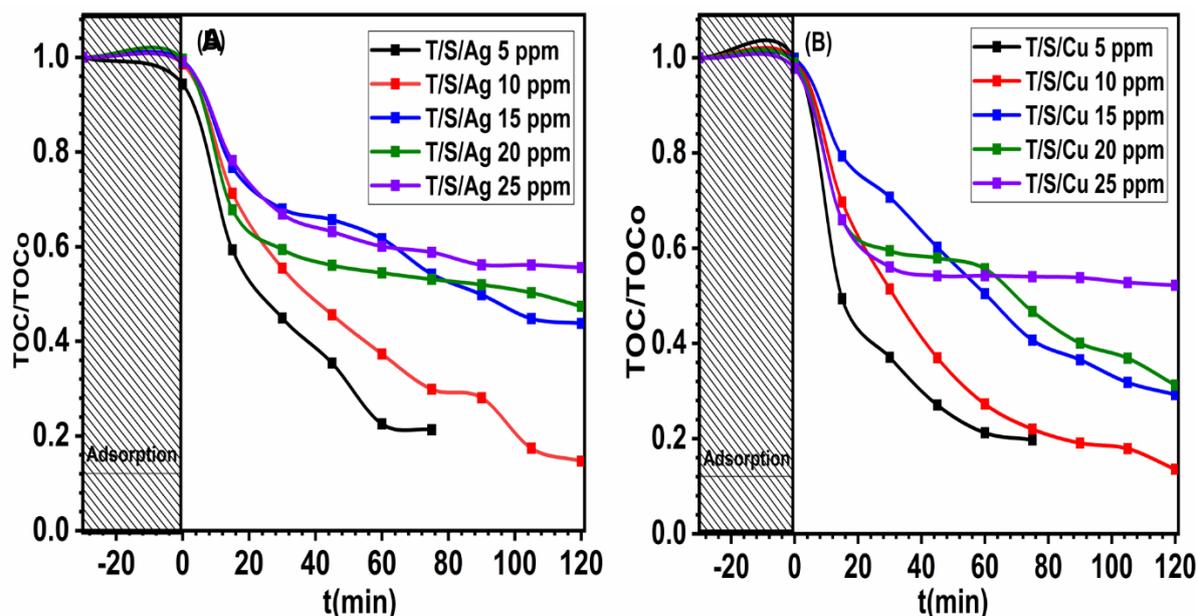
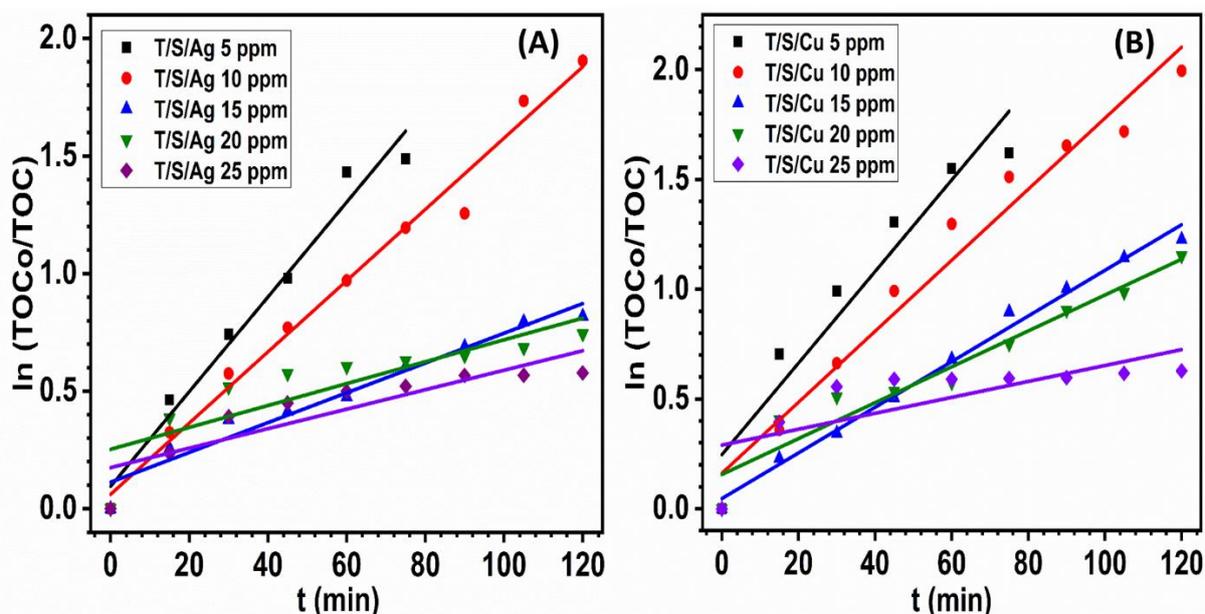


Figure 66 : Influence de la concentration du diclofénac en présence des catalyseurs : (A) TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Ag 1,5 % et (B) TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Cu 2 %.

La figure 67 montre qu'une loi cinétique simplifiée de pseudo-premier ordre s'applique correctement sur toute la durée de la réaction, pour toutes les concentrations initiales sur le photocatalyseur. Selon le Tableau XXI, l'évolution de la constante de vitesse  $k_{app}$  pour diverses concentrations initiales en polluant montre que la constante apparente de minéralisation du diclofénac diminue avec l'augmentation de la concentration initiale [275].



**Figure 67** : Influence de la concentration du diclofénac en présence des catalyseurs : (A)  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Ag}$  1,5 % et (B)  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Cu}$  2 % sur la cinétique de photodégradation.

Une concentration initiale élevée en polluant entraîne la formation de sous-produits en plus grande quantité, ce qui conduit à des vitesses de minéralisation plus faibles. Il y a compétition entre le diclofénac et ses sous-produits de dégradation pour accéder aux sites actifs, ce qui peut limiter l'efficacité du procédé en cas de saturation du catalyseur [276].

**Tableau XVIII** : Valeurs de  $k$  et  $R^2$  du diclofénac en faisant varier sa concentration en présence du T/S/Ag et T/S/Cu.

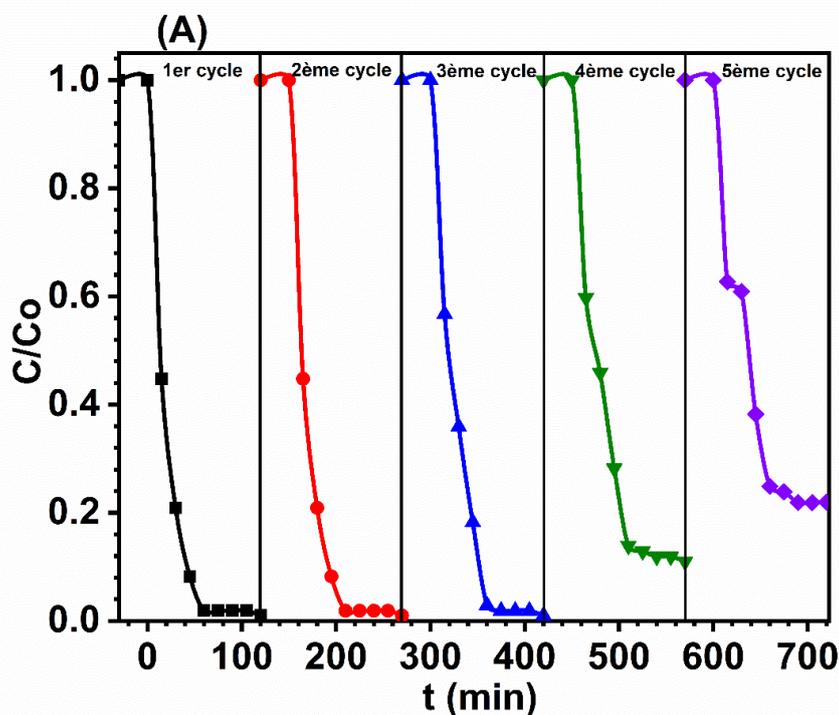
Catalyseurs	K ( $\text{min}^{-1}$ )	R <sup>2</sup>	Catalyseurs	K ( $\text{min}^{-1}$ )	R <sup>2</sup>
T/S/Ag 5 ppm	0,020	0,972	T/S/Cu 5 ppm	0,021	0,920
T/S/Ag 10 ppm	0,015	0,986	T/S/Cu 10 ppm	0,016	0,968
T/S/Ag 15 ppm	0,006	0,956	T/S/Cu 15 ppm	0,010	0,991
T/S/Ag 20 ppm	0,005	0,726	T/S/Cu 20 ppm	0,008	0,939
T/S/Ag 25 ppm	0,004	0,780	T/S/Cu 25 ppm	0,004	0,541

Les résultats présentés dans la figure 67 et le Tableau XXI, démontrent clairement que la cinétique de la réaction de minéralisation photocatalytique est inversement proportionnelle à la concentration initiale en polluant ( $C_0$ ), comme cela est mentionné dans la bibliographie. En effet, une augmentation de  $C_0$  réduit l'efficacité photocatalytique et diminue le rendement de l'élimination à chaque augmentation de la concentration. Ceci pourrait être dû à: (i) la diminution de la concentration des radicaux libres provoquée par l'occupation importante de la surface du catalyseur par les molécules des polluants, et (ii) l'apparition de l'effet écran, réduisant la pénétration du rayonnement nécessaire à la photo-activation du catalyseur. Cela

explique pourquoi le processus photocatalytique est généralement plus approprié pour les faibles concentrations [277]. Les résultats obtenus indiquent que presque la totalité du diclofénac est éliminée après 120 min pour les concentrations de 5 et 10 ppm. En revanche, pour la même durée de traitement, seuls 44 % et 47 % d'élimination sont obtenus respectivement pour les concentrations de 20 et 25 ppm des composites dopés à l'argent et au cuivre chacun en ce qui le concerne. Il est possible que l'élimination totale nécessite un temps plus long.

### III.6.3. Réutilisation et étude de la stabilité des photocatalyseurs dopés pour la dégradation du diclofénac de sodium

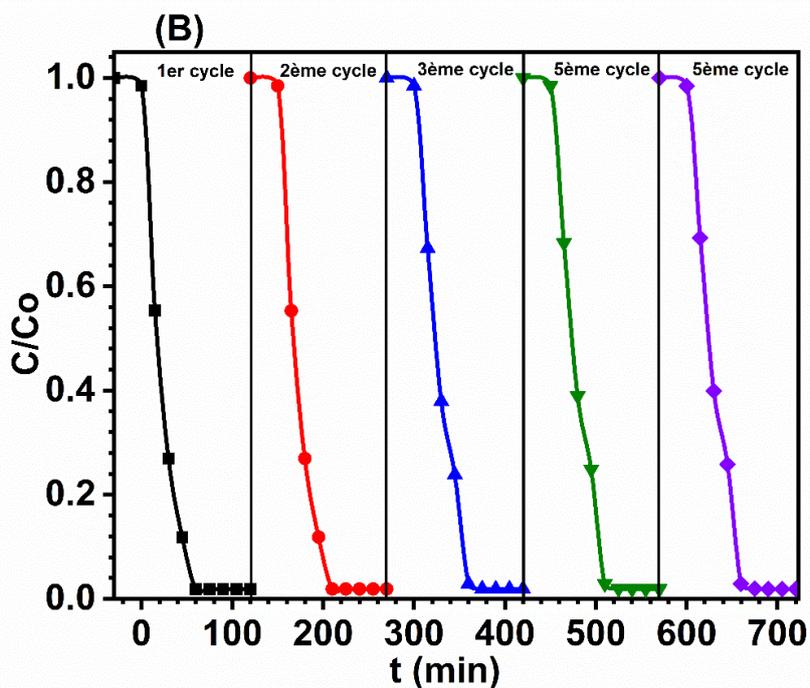
Afin d'intégrer des catalyseurs dans des réacteurs photocatalytiques industriels, ces derniers doivent être suffisamment stables sur une période relativement longue, avec des pertes de performances limitées. Pour évaluer cela, nous avons étudié la stabilité de  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Ag}$  1,5 % et  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Cu}$  2 % après cinq utilisations du même échantillon dans le cadre de la photodégradation du diclofénac de sodium sous rayonnement solaire. Entre chaque traitement de 120 minutes, le même échantillon de photocatalyseur a été filtré, lavé avec de l'eau distillée, puis séché dans une étuve à 110 °C.



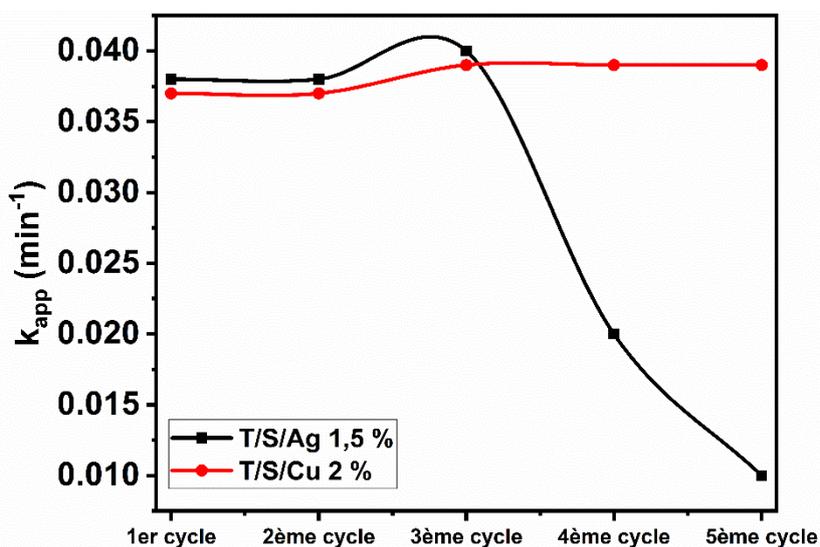
**Figure 68 :** Réutilisation du même échantillon de  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Ag}$  1,5 % pour la photodégradation du DCF sous irradiation solaire ( $C_0 = 10$  ppm, 1 g/L de catalyseur et à pH libre)

Les résultats décrits par la figure 68 A, montrent une activité photocatalytique similaire (98,04 %) maintenue pour les trois premiers cycles. Au quatrième cycle, ce taux diminue à 78

%, montrant ainsi la faible stabilité et réutilisation du composite ternaire dopé à l'argent ( $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Ag}$  1,5 %), comparé à celui du composite dopé au cuivre qui reste pratiquement constant après les cinq cycles de réutilisation, montrant ainsi sa grande stabilité et sa réutilisation au-delà de cinq cycles pour la dégradation du DCF.



**Figure 69 :** Réutilisation du même échantillon de  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Cu}$  2 % pour la photodégradation du DCF sous irradiation solaire ( $C_0 = 10$  ppm, 1 g/L de catalyseur et à pH libre)



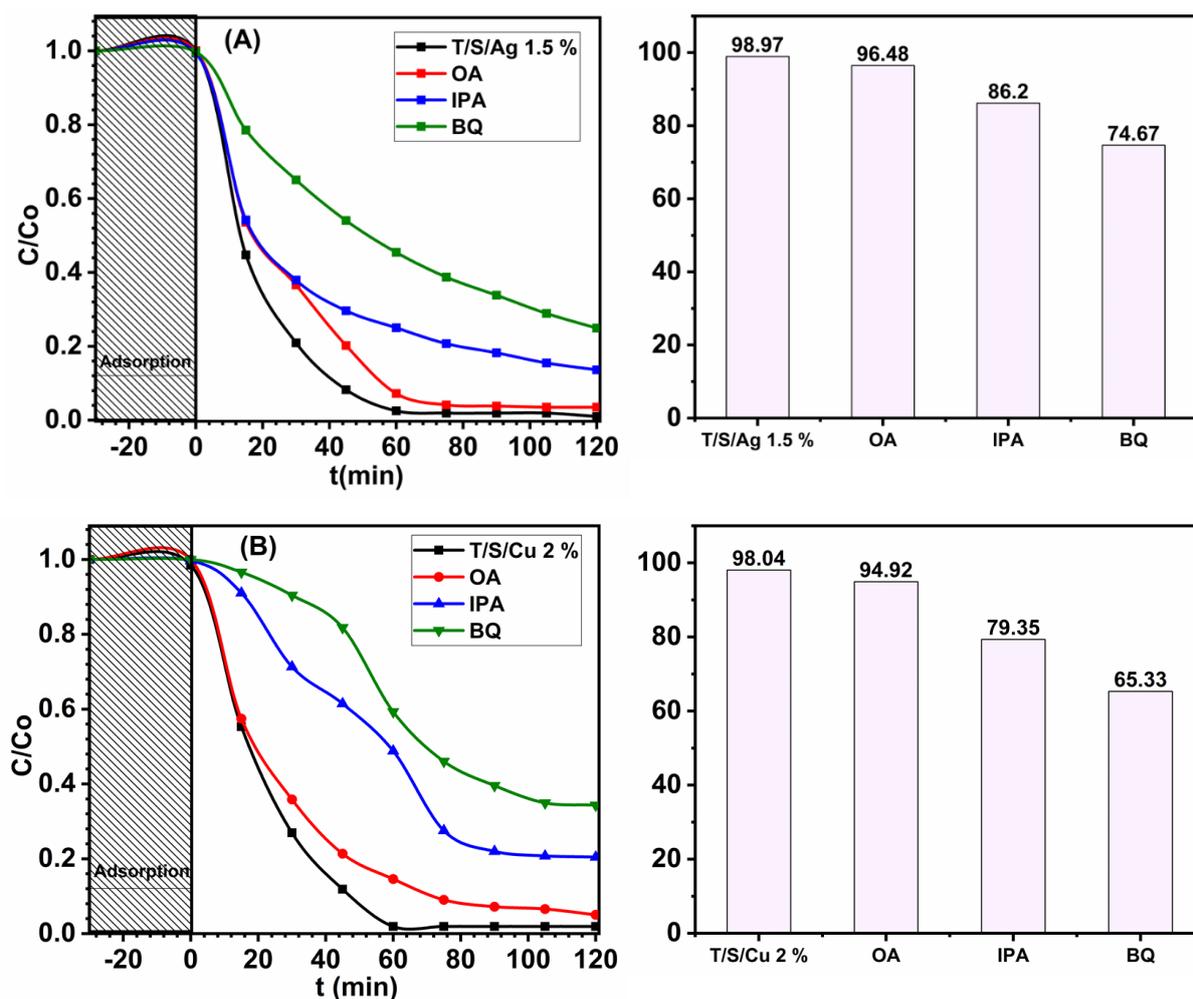
**Figure 70 :** Constante de vitesse de dégradation du diclofénac en fonction du nombre de cycles

La réutilisation du photocatalyseur  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Cu}$  2 % est illustrée à la figure 70. Nous pouvons voir que la dégradation photocatalytique du diclofénac de sodium (anti-inflammatoire) est supérieure à 95 % après 2 h d'irradiation jusqu'au 5<sup>ème</sup> cycle, avec une constante de vitesse

uniforme comparée au  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Ag}$  1,5 % qui montre une baisse drastique des constantes de vitesse de photodégradation (figure 70). Par conséquent, notre photocatalyseur dopé au cuivre pourrait être utilisé avec succès au moins pendant 5 cycles successifs sans aucune perte notable de performances. Même si cela doit être confirmé à plus grande échelle, ces résultats expérimentaux montrent la viabilité économique de ce photocatalyseur pour des applications dans le domaine du traitement de l'eau. Au vu de son activité photocatalytique important et de sa stabilité, le composé  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Cu}$  2 % représente donc un bon candidat pour la photodégradation du diclofénac de sodium en solution aqueuse.

### III.6.4. Mécanisme de photodégradation du diclofénac sous irradiation solaire

Un mécanisme de photodégradation du diclofénac de sodium en présence de  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Ag}$  1,5 % et  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Cu}$  2 %, a été proposé par l'identification des espèces réactives oxygénées (ROS) intervenant dans la réaction photocatalytique. Comme pour  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  20 %, cette approche a été réalisée en ajoutant différents inhibiteurs de radicaux libres dans les suspensions sous irradiation solaire. Cela nous a permis de proposer un mécanisme potentiel pour la dégradation photocatalytique impliquant les composés ternaires.

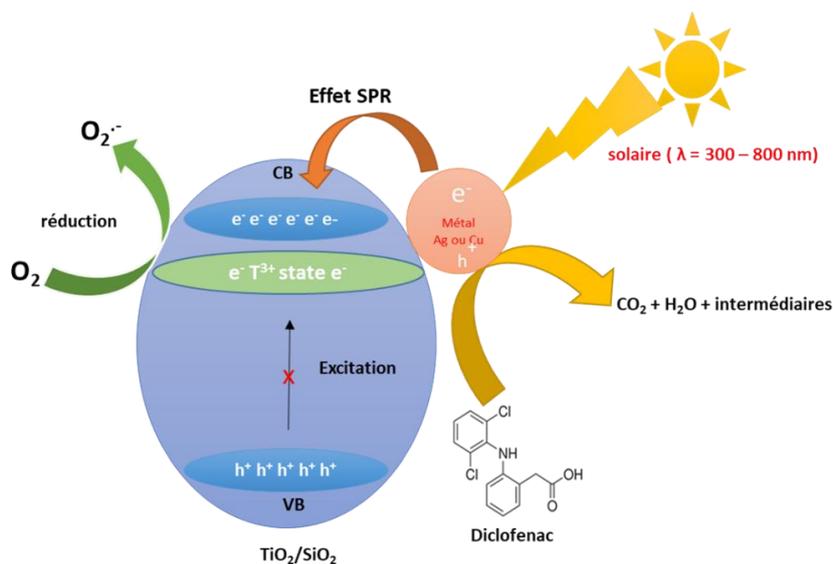
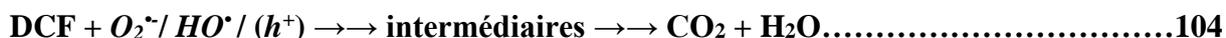
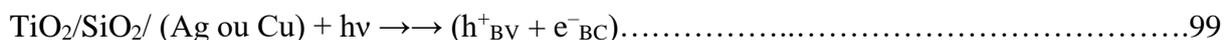


**Figure 71 :** Effets des différents inhibiteurs de radicaux libres sur la photodégradation du diclofénac de sodium par les composites A)  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Ag}$  1,5 % et B)  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Cu}$  2 % sous irradiation de lumière solaire.

D'après les résultats de la figure 71, nous pouvons constater que l'effet d'inhibition de la photodégradation suit l'ordre décroissant selon la séquence ci-après:

Benzoquinone > isopropanol > oxalate d'ammonium. Il est à noter que l'ajout de l'oxalate d'ammonium n'inhibe que très légèrement la réaction photocatalytique pour nos deux matériaux, ce qui suggère que les trous ( $h^+$ ) interviennent très peu dans la dégradation du DCF.

Par contre les autres inhibiteurs : l'isopropanol et la benzoquinone réduisent significativement la quantité de diclofénac dégradée après 120 min de traitement. Ces résultats soulignent le rôle important des radicaux hydroxyles ( $HO^\bullet$ ) et superoxydes  $^{\bullet}O_2^-$  dans la dégradation du diclofénac par les composés  $TiO_2/SiO_2/Ag$  1,5 % et  $TiO_2/SiO_2/Cu$  2 %. A la lumière de ces résultats, nous pouvons dire que les radicaux  $^{\bullet}O_2^-$  et  $HO^\bullet$  sont les espèces majoritairement responsables de la photodégradation du DCF par les deux composés sous irradiation solaire, et que les trous  $h^+$  ont un rôle mineur dans le mécanisme (figure 72). comme indiqué dans les équations suivantes :



**Figure 72:** Représentation schématique des mécanismes impliqués dans la photodégradation du diclofénac de sodium par des composites  $TiO_2/SiO_2/Ag$  1,5 % et  $TiO_2/SiO_2/Cu$  2 % sous irradiation solaire

La figure 72 résume les différents processus mis en jeu lors de l'excitation par la lumière solaire sur nos photocatalyseurs. Lors de l'excitation des photocatalyseurs modifiés par l'argent

ou le cuivre par la lumière solaire. Les électrons photoexcités des particules métalliques migrent vers la bande de conduction du  $\text{TiO}_2$  par le phénomène de résonance de plasmon. Ce qui entraîne un déficit électronique dans le métal et une richesse électronique dans le  $\text{TiO}_2$ . Les électrons photogénérés ( $e^-$ ) vont donc réagir avec l' $\text{O}_2$  absorbé pour former les radicaux superoxydes  $\text{O}_2^{\cdot-}$  qui pourraient dégrader le DCF adsorbé et les trous photogénérés ( $h^+$ ) par le métal pourront oxyder directement le DCF ou réagir avec l'eau (ou l'ion hydroxyde  $\text{HO}^-$ ) pour former les radicaux hydroxydes ( $\text{HO}^{\cdot}$ ) qui participent à la dégradation du DCF.

Dans laquelle la réduction en surface des ions  $\text{Ti}^{4+}$  en  $\text{Ti}^{3+}$  s'est produite pour réduire le taux de recombinaison des paires électrons/trous photogénérés.

#### **Conclusion partielle**

D'après ces résultats, le catalyseur  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  dopé au Cu 2 % est un candidat potentiel pour la dépollution des eaux usées chargées de polluants pharmaceutiques (diclofénac de sodium), par photocatalyse solaire. En effet le cuivre a l'avantage d'être économique (comparé à l'argent) car il est plus actif et plus stable (plusieurs utilisations successives sans perte notable de performances). Ce qui montre qu'une réutilisation de ce catalyseur est possible pour la l'élimination du diclofénac dans l'eau par photocatalyse hétérogène. La photocatalyse solaire pourrait s'imposer progressivement comme une technologie alternative pour la dépollution de l'eau notamment dans les pays à fort taux d'ensoleillement comme c'est le cas dans notre pays (région du Nord Cameroun). Elle s'inscrit donc dans une perspective de développement durable utilisant le soleil comme source d'énergie renouvelable.

**CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES**

### CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

L'objectif de cette thèse était de synthétiser un matériaux à base de  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  anatase mésoporeux par une méthode sol gel simple axée sur «la réduction en surface des ions  $\text{Ti}^{4+}$  en  $\text{Ti}^{3+}$ » qui préconise la création des états électroniques sous la bande de conduction du  $\text{TiO}_2$  et des lacunes en oxygène à partir de la silice extraite des balles de riz.

Le second défi était de synthétiser par la même méthode des matériaux composites ternaires de type  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Ag}$  et  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Cu}$  possédant au sein de leurs structures des nanoparticules d'argent métallique ( $\text{Ag}^0$ ) ou de cuivre métallique ( $\text{Cu}^0$ ), qui à notre connaissance n'a pas encore fait l'objet d'une synthèse avec de la silice obtenue à partir des balles de riz ou d'une étude particulière dans le domaine de la photocatalyse sur le diclofénac de sodium (DCF) sous irradiation solaire. La première étape de ce travail a consisté à synthétiser les nanoparticules de silice, puis à les associer à des nanoparticules de  $\text{TiO}_2$ . Cette approche a permis d'obtenir une bonne dispersion des nanoparticules de silice sur la surface des nanoparticules de  $\text{TiO}_2$ , de manière à éviter tout effet d'agglomération des particules. Les résultats ont montré que l'ajout des nanoparticules de silice à la surface des nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  a permis d'accroître significativement la surface spécifique. Les différents matériaux obtenus sont bien cristallisés avec pour phase prépondérante l'anatase. Les analyses ATG/DSC et par DRX ont montré une stabilité thermique évidente et une transformation significative de la phase anatase en rutile entre 650 et 750 °C. De plus, le composite  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  à 20 % en poids de silice a montré une stabilité thermique de la phase anatase jusqu'à 650 °C.

Les images obtenues par la MEB ont montré une bonne répartition des nanoparticules de silices au sein de la matrice des nanoparticules de  $\text{TiO}_2$ . Elles ont également révélé la présence des nanoparticules d'argent et de cuivre à la surface du composite ternaire.

Les spectres FT-IR et EDX ont montré que les composites sont formés des éléments Ti, Si et O pour le nanomatériau composite binaire et Ti, Si, O, Ag et Cu pour les nanomatériaux composites ternaires avec au sein de chaque composite une création de liaisons telles que Si-O-Si, Ti-O-Ti et Ti-O.

Les analyses par XPS et UV-visible en réflectance diffuse ont révélé que notre méthode de synthèse a permis la réduction en surface des ions  $\text{Ti}^{4+}$  en  $\text{Ti}^{3+}$  et le dopage des composites binaires avec l'argent et le cuivre par réduction chimique. La présence des nanoparticules d'argent et de cuivre ont permis d'augmenter davantage la capacité d'absorption du  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  dans la région visible grâce à leurs propriétés conductrices et l'effet de résonance des plasmons de surface.

## CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

---

L'étude de la minéralisation photocatalytique du diclofenac sous irradiation UV a montré que l'association des nanoparticules de silice sur la surface des nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  a permis d'accroître considérablement la capacité photocatalytique du  $\text{TiO}_2$  qui est passée de 68,44 à 98,03 %, pour le composite 20 % en poids de silice. Avec une excellente minéralisation photocatalytique par rapport au  $\text{TiO}_2$ -P25 evonik (83,68 % après 2 h au lieu de 57,33 % pour le P25), le pH de minéralisation photocatalytique le plus favorable est autour de  $\text{pH} = 6$  pour tous les matériaux (pH libre). L'étude de la variation de la concentration du catalyseur a montré que le pourcentage de dégradation du DCF augmente avec l'augmentation de la concentration du catalyseur jusqu'à 0,5 g/L. Par contre, l'augmentation de la concentration en diclofénac entraîne une diminution de la minéralisation photocatalytique du composite  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  20 %,

L'activité photocatalytique de  $\text{TiO}_2$  pur, de  $\text{TiO}_2$  commercial (P25), des nanomatériaux composites  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  non dopés et dopés à l'argent ou au cuivre a été évaluée sous irradiation solaire en présence du DCF. Les résultats ont montré que l'addition d'argent ou de cuivre au sein du composite binaire permet d'améliorer davantage la minéralisation photocatalytique de 85,33 et 86,43 % pour les matériaux dopés à 1,5 % d'argent et à 2 % de Cuivre respectivement, au lieu de 60,88 % pour le  $\text{TiO}_2$  commercial (P25). Et ceci grâce à leur grande conductivité électrique et à leurs effets de résonance des plasmons de surface. Le pH de minéralisation photocatalytique a été maintenu à pH libre pour tous les matériaux. L'étude de la variation de la concentration du catalyseur a montré que le pourcentage de minéralisation du DCF croit avec l'augmentation de la concentration en catalyseur jusqu'à 0,75 g/L ; par contre, l'augmentation de la concentration en diclofénac entraîne une diminution de la minéralisation des composites.

L'étude de la réutilisation du catalyseur est un facteur important d'un point de vue économique. Dans ce contexte, un test de réutilisation de nos deux photocatalyseurs ( $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Ag}$  1,5 % et  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Cu}$  2 %) pour la dégradation du DCF a été entrepris. Les résultats ont confirmé que l'activité photocatalytique restait similaire pendant les trois premiers cycles pour le composite  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Ag}$  1,5 % et qu'elle diminuait ensuite. Par contre le composite  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Cu}$  2 % a montré une activité photocatalytique similaire pendant les cinq cycles consécutifs. Cela indique la stabilité du  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Cu}$  2 % et par conséquent la possibilité de sa réutilisation au-delà de cinq cycles.

Nous pouvons dire que les résultats obtenus après notre étude peuvent être qualifiés d'importants, d'encourageants et d'originaux ; notamment parce qu'ils mettent l'accent sur un travail de pointe pour la photominéralisation du diclofénac par des catalyseurs et la valorisation des déchets agricoles pour la préservation de l'environnement.

## CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

---

Ce travail nous a donc permis de valoriser les ressources locales et abondantes présentes au Cameroun que sont les déchets agricoles notamment les balles de riz et le potentiel solaire.

**Comme perspectives**, nous envisageons :

- D'étudier l'efficacité de nos catalyseurs vis-à-vis des autres polluants tels que les antibiotiques et les anti-inflammatoires ;
- D'appliquer les résultats obtenus à grande échelle. Cela, à travers la conception d'un photoréacteur pilote à lit fixe pour le traitement des effluents industriels afin d'assurer le traitement en continu;
- De synthétiser par la méthode proposée dans ce travail les composites quaternaires de types  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{X}/\text{Y}$ , où X représente un autre oxyde métalliques différents des deux autres et Y un élément métallique ou non métallique afin de comparer leur activité photocatalytique en milieu visible pour déterminer le matériau le plus actif en industrie pour la dépollution de leurs effluents.

## REFERENCES

## REFERENCES

---

### REFERENCES

- [1] R. Daghrir, P. Drogui, D. Robert, Modified TiO<sub>2</sub> For Environmental Photocatalytic Applications: A Review, *Ind. Eng. Chem. Res.* 52 (2013) 3581–3599. <https://doi.org/10.1021/ie303468t>.
- [2] N. Gillard, B. Detry, C. Robert, S. Nonet, Y. Samou, E. Moise, F. Bauwens, P. Delahaut, Detection of pharmaceutical products in untreated hospital wastewater, *Quality Assurance and Safety of Crops & Foods* 6 (2014) 459–467.
- [3] F. Deniz, Adsorption properties of low-cost biomaterial derived from *Prunus amygdalus* L. for dye removal from water, *The Scientific World Journal* 2013 (2013).
- [4] M.N. Chong, B. Jin, C.W. Chow, C. Saint, Recent developments in photocatalytic water treatment technology: a review, *Water Research* 44 (2010) 2997–3027.
- [5] Q. Wang, Y. Wang, B. Duan, M. Zhang, Modified sol-gel synthesis of carbon nanotubes supported titania composites with enhanced visible light induced photocatalytic activity, *Journal of Nanomaterials* 2016 (2016) 1–1.
- [6] Y. Zhang, Z. Xing, J. Zou, Z. Li, X. Wu, L. Shen, Q. Zhu, S. Yang, W. Zhou, 3D urchin-like black TiO<sub>2-x</sub>/carbon nanotube heterostructures as efficient visible-light-driven photocatalysts, *RSC Advances* 7 (2017) 453–460.
- [7] K. Zhang, X. Wang, T. He, X. Guo, Y. Feng, Preparation and photocatalytic activity of B–N co-doped mesoporous TiO<sub>2</sub>, *Powder Technology* 253 (2014) 608–613.
- [8] Q.C. Xu, D.V. Wellia, S. Yan, T.M. Lim, T.T.Y. Tan, Enhanced photocatalytic activity of C–N-codoped TiO<sub>2</sub> films prepared via an organic-free approach, *Journal of Hazardous Materials* 188 (2011) 172–180.
- [9] N.-L. Wu, M.-S. Lee, Enhanced TiO<sub>2</sub> photocatalysis by Cu in hydrogen production from aqueous methanol solution, *International Journal of Hydrogen Energy* 29 (2004) 1601–1605.
- [10] T. Sreethawong, Y. Suzuki, S. Yoshikawa, Photocatalytic evolution of hydrogen over mesoporous TiO<sub>2</sub> supported NiO photocatalyst prepared by single-step sol–gel process with surfactant template, *International Journal of Hydrogen Energy* 30 (2005) 1053–1062.
- [11] L. Ma, A. Chen, J. Lu, Z. Zhang, H. He, C. Li, In situ synthesis of CNTs/Fe–Ni/TiO<sub>2</sub> nanocomposite by fluidized bed chemical vapor deposition and the synergistic effect in photocatalysis, *Particuology* 14 (2014) 24–32.

## REFERENCES

- [12] S. Cravanzola, S.M. Jain, F. Cesano, A. Damin, D. Scarano, Development of a multifunctional TiO<sub>2</sub>/MWCNT hybrid composite grafted on a stainless steel grating, *RSC Advances* 5 (2015) 103255–103264.
- [13] M. Lin, G. Jing, H. Shen, C. Yuan, Z. Huang, X. Wu, C. Liu, Mechanism of enhancement of photooxidation of Hg<sup>0</sup> by CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>: effect of band structure on the formation of free radicals, *Chemical Engineering Journal* 382 (2020) 122827.
- [14] C. Cheng, A. Amini, C. Zhu, Z. Xu, H. Song, N. Wang, Enhanced photocatalytic performance of TiO<sub>2</sub>-ZnO hybrid nanostructures, *Scientific Reports* 4 (2014) 4181.
- [15] X. Guo, C. Chen, W. Song, X. Wang, W. Di, W. Qin, CdS embedded TiO<sub>2</sub> hybrid nanospheres for visible light photocatalysis, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 387 (2014) 1–6.
- [16] M.E. Hassan, J. Chen, G. Liu, D. Zhu, J. Cai, Enhanced photocatalytic degradation of methyl orange dye under the daylight irradiation over CN-TiO<sub>2</sub> modified with OMS-2, *Materials* 7 (2014) 8024–8036.
- [17] C. Kapridaki, L. Pinho, M.J. Mosquera, P. Maravelaki-Kalaitzaki, Producing photoactive, transparent and hydrophobic SiO<sub>2</sub>-crystalline TiO<sub>2</sub> nanocomposites at ambient conditions with application as self-cleaning coatings, *Applied Catalysis B: Environmental* 156 (2014) 416–427.
- [18] J. Wang, S. Sun, H. Ding, W. Chen, Y. Liang, Preparation of a composite photocatalyst with enhanced photocatalytic activity: Smaller TiO<sub>2</sub> carried on SiO<sub>2</sub> microsphere, *Applied Surface Science* 493 (2019) 146–156. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.07.005>.
- [19] C. Ren, W. Qiu, Y. Chen, Physicochemical properties and photocatalytic activity of the TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> prepared by precipitation method, *Separation and Purification Technology* 107 (2013) 264–272.
- [20] X. Tang, Q. Feng, K. Liu, Yan Tan, Synthesis and characterization of a novel nanofibrous TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> composite with enhanced photocatalytic activity, *Materials Letters* 183 (2016) 175–178. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.07.103>.
- [21] C. He, B. Tian, J. Zhang, Thermally stable SiO<sub>2</sub>-doped mesoporous anatase TiO<sub>2</sub> with large surface area and excellent photocatalytic activity, *Journal of Colloid and Interface Science* 344 (2010) 382–389.
- [22] S.A. Ndindeng, M. Wopereis, S. Sanyang, K. Futakuchi, Evaluation of fan-assisted rice husk fuelled gasifier cookstoves for application in sub-Saharan Africa, *Renewable Energy* 139 (2019) 924–935. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.02.132>.

## REFERENCES

- [23] E.H. Alosaimi, I.H. Alsohaimi, T.E. Dahan, Q. Chen, A.A. younes, B. El-Gammal, S. Melhi, Photocatalytic Degradation of Methylene Blue and Antibacterial Activity of Mesoporous TiO<sub>2</sub>-SBA-15 Nanocomposite Based on Rice Husk, *Adsorption Science & Technology* 2021 (2021) 9290644. <https://doi.org/10.1155/2021/9290644>.
- [24] S.V. Efremova, Rice hull as a renewable raw material and its processing routes, *Russian Journal of General Chemistry* 82 (2012) 999–1005. <https://doi.org/10.1134/S1070363212050349>.
- [25] T. Sonobe, N. Worasuwannarak, Kinetic analyses of biomass pyrolysis using the distributed activation energy model, *Fuel* 87 (2008) 414–421. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2007.05.004>.
- [26] G.A. Habeeb, H.B. Mahmud, Study on properties of rice husk ash and its use as cement replacement material, *Materials Research* 13 (2010) 185–190.
- [27] S.-S. Hong, M.S. Lee, S.S. Park, G.-D. Lee, Synthesis of nanosized TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> particles in the microemulsion and their photocatalytic activity on the decomposition of p-nitrophenol, *Catalysis Today* 87 (2003) 99–105. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2003.10.012>.
- [28] U. Mahanta, M. Khandelwal, A.S. Deshpande, TiO<sub>2</sub>@SiO<sub>2</sub> nanoparticles for methylene blue removal and photocatalytic degradation under natural sunlight and low-power UV light, *Applied Surface Science* 576 (2022) 151745. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.151745>.
- [29] H. Kominami, K. Yukishita, T. Kimura, M. Matsubara, K. Hashimoto, Y. Kera, B. Ohtani, Direct Solvothermal Formation of Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> on Porous SiO<sub>2</sub> Adsorbent and Photocatalytic Removal of Nitrogen Oxides in Air over TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> Composites, *Topics in Catalysis* 47 (2008) 155–161. <https://doi.org/10.1007/s11244-007-9016-5>.
- [30] Z.-Y. Yang, G.-Y. Shen, Y.-P. He, X.-X. Liu, S.-J. Yang, Preparation of TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> composite oxide and its photocatalytic degradation of rhodamine B, *Journal of Porous Materials* 23 (2016) 589–599. <https://doi.org/10.1007/s10934-015-0114-7>.
- [31] Y. Baloul, O. Aubry, H. Rabat, C. Colas, B. Maunit, D. Hong, Paracetamol degradation in aqueous solution by non-thermal plasma, *The European Physical Journal Applied Physics* 79 (2017) 30802.
- [32] N. Bolong, A. Ismail, M.R. Salim, T. Matsuura, A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal, *Desalination* 239 (2009) 229–246.

## REFERENCES

---

- [33] S. Esplugas, D.M. Bila, L.G.T. Krause, M. Dezotti, Ozonation and advanced oxidation technologies to remove endocrine disrupting chemicals (EDCs) and pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in water effluents, *Journal of Hazardous Materials* 149 (2007) 631–642.
- [34] M. Petrović, S. Gonzalez, D. Barceló, Analysis and removal of emerging contaminants in wastewater and drinking water, *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 22 (2003) 685–696.
- [35] Y. Luo, W. Guo, H.H. Ngo, L.D. Nghiem, F.I. Hai, J. Zhang, S. Liang, X.C. Wang, A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment, *Science of the Total Environment* 473 (2014) 619–641.
- [36] T. Christian, R.J. Schneider, H.A. Färber, D. Skutlarek, M.T. Meyer, H.E. Goldbach, Determination of antibiotic residues in manure, soil, and surface waters, *Acta Hydrochimica et Hydrobiologica* 31 (2003) 36–44.
- [37] P.C. von der Ohe, V. Dulio, J. Slobodnik, E. De Deckere, R. Kühne, R.-U. Ebert, A. Ginebreda, W. De Cooman, G. Schüürmann, W. Brack, A new risk assessment approach for the prioritization of 500 classical and emerging organic microcontaminants as potential river basin specific pollutants under the European Water Framework Directive, *Science of the Total Environment* 409 (2011) 2064–2077.
- [38] H. Dunpin, Contribution à l'étude du traitement de résidus médicamenteux dans les milieux aqueux par plasmas non thermiques. Application au paracétamol et à l'ésoméprazole, (2018).
- [39] M. La Farre, S. Pérez, L. Kantiani, D. Barceló, Fate and toxicity of emerging pollutants, their metabolites and transformation products in the aquatic environment, *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 27 (2008) 991–1007.
- [40] M. Kaur, M. Datta, Diclofenac sodium adsorption onto montmorillonite: adsorption equilibrium studies and drug release kinetics, *Adsorption Science & Technology* 32 (2014) 365–387.
- [41] L. Wang, M. Liu, M. Jiang, L. Wan, W. Li, D. Cheng, F. Chen, Six-Step Continuous Flow Synthesis of Diclofenac Sodium via Cascade Etherification/Smiles Rearrangement Strategy: Tackling the Issues of Batch Processing, *Chemistry—A European Journal* 28 (2022) e202201420.
- [42] S. Zmeili, M. Hasan, N. Najib, E. Sallam, S. Deleq, M. Shubair, Bioavailability and pharmacokinetic properties of 2 sustained-release formulations of diclofenac sodium,

## REFERENCES

---

- Voltaren vs inflaban: effect of food on inflaban bioavailability., *International Journal of Clinical Pharmacology and Therapeutics* 34 (1996) 564–570.
- [43] V. Acuña, A. Ginebreda, J. Mor, M. Petrovic, S. Sabater, J. Sumpter, D. Barceló, Balancing the health benefits and environmental risks of pharmaceuticals: Diclofenac as an example, *Environment International* 85 (2015) 327–333.
- [44] A. Amanullah, A. Upadhyay, R. Dhiman, S. Singh, A. Kumar, D.K. Ahirwar, R.K. Gutti, A. Mishra, Development and Challenges of Diclofenac-Based Novel Therapeutics: Targeting Cancer and Complex Diseases, *Cancers* 14 (2022) 4385.
- [45] R. Moreno-Opo, R. Carapeto, R. Casimiro, C. Rubio, B. Muñoz, I. Moreno, M. Aymerich, The veterinary use of diclofenac and vulture conservation in Spain: Updated evidence and socio-ecological implications, *Science of The Total Environment* 796 (2021) 148851.
- [46] J.S. Gamarra Jr, A.F.L. Godoi, E.C. de Vasconcelos, K.M.T. de Souza, C.M.R. de Oliveira, Environmental Risk Assessment (ERA) of diclofenac and ibuprofen: A public health perspective, *Chemosphere* 120 (2015) 462–469.
- [47] P. Sathishkumar, R.A.A. Meena, T. Palanisami, V. Ashokkumar, T. Palvannan, F.L. Gu, Occurrence, interactive effects and ecological risk of diclofenac in environmental compartments and biota-a review, *Science of the Total Environment* 698 (2020) 134057.
- [48] P. Calza, V. Sakkas, C. Medana, C. Baiocchi, A. Dimou, E. Pelizzetti, T. Albanis, Photocatalytic degradation study of diclofenac over aqueous TiO<sub>2</sub> suspensions, *Applied Catalysis B: Environmental* 67 (2006) 197–205.
- [49] L. Lonappan, S.K. Brar, R.K. Das, M. Verma, R.Y. Surampalli, Diclofenac and its transformation products: environmental occurrence and toxicity-a review, *Environment International* 96 (2016) 127–138.
- [50] M. Chen, K. Ohman, C. Metcalfe, M.G. Ikonomou, P.L. Amatya, J. Wilson, Pharmaceuticals and endocrine disruptors in wastewater treatment effluents and in the water supply system of Calgary, Alberta, Canada, *Water Quality Research Journal* 41 (2006) 351–364.
- [51] A. Haritash, C. Kaushik, Biodegradation aspects of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs): a review, *Journal of Hazardous Materials* 169 (2009) 1–15.
- [52] A.T.M. Din, B. Hameed, A.L. Ahmad, Batch adsorption of phenol onto physiochemical-activated coconut shell, *Journal of Hazardous Materials* 161 (2009) 1522–1529.

## REFERENCES

---

- [53] M. Klavarioti, D. Mantzavinos, D. Kassinos, Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes, *Environment International* 35 (2009) 402–417.
- [54] S. Semrany, L. Favier, H. Djelal, S. Taha, A. Amrane, Bioaugmentation: possible solution in the treatment of bio-refractory organic compounds (Bio-ROCs), *Biochemical Engineering Journal* 69 (2012) 75–86.
- [55] A. Demirbas, Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions: a review, *Journal of Hazardous Materials* 167 (2009) 1–9.
- [56] H. Marsh, F.R. Reinoso, *Activated carbon*, Elsevier, 2006.
- [57] I. Zongo, Étude expérimentale et théorique du procédé d'électrocoagulation: application au traitement de deux effluents textiles et d'un effluent simulé de tannerie, (2009).
- [58] R. Amadelli, L. Samiolo, Photoelectrocatalysis for Water Purification, *Photocatalysis and Water Purification* (2013) 241–270.
- [59] I. Carra, E. Ortega-Gómez, L. Santos-Juanes, J.L.C. López, J.A.S. Pérez, Cost analysis of different hydrogen peroxide supply strategies in the solar photo-Fenton process, *Chemical Engineering Journal* 224 (2013) 75–81.
- [60] C.T. Chekem, Y. Richardson, G. Plantard, J. Blin, V. Goetz, From biomass residues to titania coated carbonaceous photocatalysts: a comparative analysis of different preparation routes for water treatment application, *Waste and Biomass Valorization* 8 (2017) 2721–2733.
- [61] R. Andreozzi, L. Campanella, B. Fraysse, J. Garric, A. Gonnella, R. Lo Giudice, R. Marotta, G. Pinto, A. Pollio, Effects of advanced oxidation processes (AOPs) on the toxicity of a mixture of pharmaceuticals, *Water Science and Technology* 50 (2004) 23–28.
- [62] R. Andreozzi, V. Caprio, A. Insola, R. Marotta, Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery, *Catalysis Today* 53 (1999) 51–59.
- [63] K. Azrague, S. Osterhus, J. Biomorgi, Degradation of pCBA by catalytic ozonation in natural water, *Water Science and Technology* 59 (2009) 1209–1217.
- [64] R. Scudato, J. Chiarenzelli, Electrochemical peroxidation of PCBs and VOCs in superfund site water and sediments, Argonne National Lab.(ANL), Argonne, IL (United States), 1996.
- [65] M.A. Oturan, J. Aaron, N. Oturan, J. Pinson, Degradation of chlorophenoxyacid herbicides in aqueous media, using a novel electrochemical method, *Pesticide Science* 55 (1999) 558–562.

## REFERENCES

---

- [66] A. Dirany, I. Sirés, N. Oturan, M.A. Oturan, Electrochemical abatement of the antibiotic sulfamethoxazole from water, *Chemosphere* 81 (2010) 594–602.
- [67] N. Oturan, S. Trajkovska, M.A. Oturan, M. Couderchet, J.-J. Aaron, Study of the toxicity of diuron and its metabolites formed in aqueous medium during application of the electrochemical advanced oxidation process “electro-Fenton,” *Chemosphere* 73 (2008) 1550–1556.
- [68] P. Canizares, C. Saez, J. Lobato, M. Rodrigo, Electrochemical treatment of 4-nitrophenol-containing aqueous wastes using boron-doped diamond anodes, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 43 (2004) 1944–1951.
- [69] A. Henglein, Sonochemistry: historical developments and modern aspects, *Ultrasonics* 25 (1987) 6–16.
- [70] C. Ferradini, J.-P. Jay-Gerin, La radiolyse de l’eau et des solutions aqueuses: historique et actualité, *Canadian Journal of Chemistry* 77 (1999) 1542–1575.
- [71] G. Luit, Développement de sondes fluorescentes du radical hydroxyle: caractérisation et modélisation de la réactivité de molécules dérivées de la coumarine avec HO, (2005).
- [72] D. Swiatla-Wojcik, G.V. Buxton, Modeling of radiation spur processes in water at temperatures up to 300. degree., *The Journal of Physical Chemistry* 99 (1995) 11464–11471.
- [73] H.J.H. Fenton, LXXIII.—Oxidation of tartaric acid in presence of iron, *Journal of the Chemical Society, Transactions* 65 (1894) 899–910.
- [74] F. Haber, J. Weiss, The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A-Mathematical and Physical Sciences* 147 (1934) 332–351.
- [75] Y.S. Jung, W.T. Lim, J. Park, Y. Kim, Effect of pH on Fenton and Fenton-like oxidation, *Environmental Technology* 30 (2009) 183–190.
- [76] R.K. Goel, J.R. Flora, J. Ferry, Mechanisms for naphthalene removal during electrolytic aeration, *Water Research* 37 (2003) 891–901.
- [77] J. Staehelin, J. Hoigne, Decomposition of ozone in water: rate of initiation by hydroxide ions and hydrogen peroxide, *Environmental Science & Technology* 16 (1982) 676–681.
- [78] R. Hernandez, M. Zappi, J. Colucci, R. Jones, Comparing the performance of various advanced oxidation processes for treatment of acetone contaminated water, *Journal of Hazardous Materials* 92 (2002) 33–50.

## REFERENCES

---

- [79] J. Milano, J. Vernet, Degradation par photolyse du dibromo-1, 2 propane present a l'état de traces dans l'eau—influence du peroxyde d'hydrogene, *Chemosphere* 17 (1988) 963–971.
- [80] G.V. Buxton, C.L. Greenstock, W.P. Helman, A.B. Ross, Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ( $\cdot\text{OH}/\cdot\text{O}$ – in aqueous solution, *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 17 (1988) 513–886.
- [81] M. Doré, *Chimie des oxydants et traitement des eaux*, Technique et Documentation-Lavoisier, 1989.
- [82] A. Machairas, The UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> advanced oxidation process in UV disinfection units: removal of selected phosphate esters by hydroxyl radical, (2004).
- [83] H.-Y. Shu, M.-C. Chang, Decolorization effects of six azo dyes by O<sub>3</sub>, UV/O<sub>3</sub> and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> processes, *Dyes and Pigments* 65 (2005) 25–31.
- [84] S.A. Mandavgane, M. Yenkie, Degradation of salicylic acid by UV, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, UV/O<sub>3</sub>, photofenton processes, *J Chem* 4 (2011) 640–7.
- [85] F. Zaviska, P. Drogui, G. Mercier, J.-F. Blais, 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/Journal of Water Science* 22 (2009) 535–564.
- [86] B.C. Faust, J. Hoigné, Photolysis of Fe (III)-hydroxy complexes as sources of OH radicals in clouds, fog and rain, *Atmospheric Environment. Part A. General Topics* 24 (1990) 79–89.
- [87] C. Guillard, N. Charton, P. Pichat, Degradation mechanism of t-butyl methyl ether (MTBE) in atmospheric droplets, *Chemosphere* 53 (2003) 469–477.
- [88] A.N. Soon, B. Hameed, Heterogeneous catalytic treatment of synthetic dyes in aqueous media using Fenton and photo-assisted Fenton process, *Desalination* 269 (2011) 1–16.
- [89] A. Babuponnusami, K. Muthukumar, Advanced oxidation of phenol: a comparison between Fenton, electro-Fenton, sono-electro-Fenton and photo-electro-Fenton processes, *Chemical Engineering Journal* 183 (2012) 1–9.
- [90] M.B. Martín, J.S. Pérez, J.C. López, I. Oller, S.M. Rodríguez, Degradation of a four-pesticide mixture by combined photo-Fenton and biological oxidation, *Water Research* 43 (2009) 653–660.
- [91] M. Pérez-Moya, M. Graells, G. Castells, J. Amigó, E. Ortega, G. Buhigas, L.M. Pérez, H.D. Mansilla, Characterization of the degradation performance of the sulfamethazine antibiotic by photo-Fenton process, *Water Research* 44 (2010) 2533–2540.

## REFERENCES

---

- [92] A. Moncayo-Lasso, J. Sanabria, C. Pulgarin, N. Benítez, Simultaneous *E. coli* inactivation and NOM degradation in river water via photo-Fenton process at natural pH in solar CPC reactor. A new way for enhancing solar disinfection of natural water, *Chemosphere* 77 (2009) 296–300.
- [93] M. Ormad, J. Ovelleiro, J. Kiwi, Photocatalytic degradation of concentrated solutions of 2, 4-dichlorophenol using low energy light: identification of intermediates, *Applied Catalysis B: Environmental* 32 (2001) 157–166.
- [94] J.J. Pignatello, Dark and photoassisted iron (3+)-catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide, *Environmental Science & Technology* 26 (1992) 944–951.
- [95] K. Nakata, T. Ochiai, T. Murakami, A. Fujishima, Photoenergy conversion with TiO<sub>2</sub> photocatalysis: New materials and recent applications, *Electrochimica Acta* 84 (2012) 103–111.
- [96] A. Fujishima, K. Honda, Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode, *Nature* 238 (1972) 37–38.
- [97] M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi, D.W. Bahnemann, Environmental applications of semiconductor photocatalysis, *Chemical Reviews* 95 (1995) 69–96.
- [98] R. Leary, A. Westwood, Carbonaceous nanomaterials for the enhancement of TiO<sub>2</sub> photocatalysis, *Carbon* 49 (2011) 741–772.
- [99] A.L. Linsebigler, G. Lu, J.T. Yates Jr, Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> surfaces: principles, mechanisms, and selected results, *Chemical Reviews* 95 (1995) 735–758.
- [100] S. Malato, P. Fernández-Ibáñez, M.I. Maldonado, J. Blanco, W. Gernjak, Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: recent overview and trends, *Catalysis Today* 147 (2009) 1–59.
- [101] J.-M. Herrmann, Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants, *Catalysis Today* 53 (1999) 115–129.
- [102] J.-M. Herrmann, Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants, *Catalysis Today* 53 (1999) 115–129.
- [103] D.F. Ollis, Contaminant degradation in water, *Environmental Science & Technology* 19 (1985) 480–484.
- [104] A. Fernandez, G. Lassaletta, V. Jimenez, A. Justo, A. González-Elipe, J.-M. Herrmann, H. Tahiri, Y. Ait-Ichou, Preparation and characterization of TiO<sub>2</sub> photocatalysts supported on various rigid supports (glass, quartz and stainless steel). Comparative

## REFERENCES

---

- studies of photocatalytic activity in water purification, *Applied Catalysis B: Environmental* 7 (1995) 49–63.
- [105] I. Arslan, I.A. Balcioglu, D.W. Bahnemann, Heterogeneous photocatalytic treatment of simulated dyehouse effluents using novel TiO<sub>2</sub>-photocatalysts, *Applied Catalysis B: Environmental* 26 (2000) 193–206.
- [106] I.J. Ochuma, R.P. Fishwick, J. Wood, J.M. Winterbottom, Optimisation of degradation conditions of 1, 8-diazabicyclo [5.4. 0] undec-7-ene in water and reaction kinetics analysis using a cocurrent downflow contactor photocatalytic reactor, *Applied Catalysis B: Environmental* 73 (2007) 259–268.
- [107] M.N. Chong, S. Lei, B. Jin, C. Saint, C.W. Chow, Optimisation of an annular photoreactor process for degradation of Congo Red using a newly synthesized titania impregnated kaolinite nano-photocatalyst, *Separation and Purification Technology* 67 (2009) 355–363.
- [108] G. Gogniat, M. Thyssen, M. Denis, C. Pulgarin, S. Dukan, The bactericidal effect of TiO<sub>2</sub> photocatalysis involves adsorption onto catalyst and the loss of membrane integrity, *FEMS Microbiology Letters* 258 (2006) 18–24.
- [109] A.-G. Rincon, C. Pulgarin, Effect of pH, inorganic ions, organic matter and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> on *E. coli* K12 photocatalytic inactivation by TiO<sub>2</sub>: implications in solar water disinfection, *Applied Catalysis B: Environmental* 51 (2004) 283–302.
- [110] X. Zhu, C. Yuan, Y. Bao, J. Yang, Y. Wu, Photocatalytic degradation of pesticide pyridaben on TiO<sub>2</sub> particles, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 229 (2005) 95–105.
- [111] S. Kaneco, N. Li, K. Itoh, H. Katsumata, T. Suzuki, K. Ohta, Titanium dioxide mediated solar photocatalytic degradation of thiram in aqueous solution: kinetics and mineralization, *Chemical Engineering Journal* 148 (2009) 50–56.
- [112] S. Kaneco, M.A. Rahman, T. Suzuki, H. Katsumata, K. Ohta, Optimization of solar photocatalytic degradation conditions of bisphenol A in water using titanium dioxide, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 163 (2004) 419–424.
- [113] J. Leimbach, J. Sigg, H. Rupprecht, The existence of small surface aggregates—surface micelles on polar charged surfaces, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 94 (1995) 1–11.
- [114] A. Fujishima, H. Iketani, K. Honda, Relation between the size of the electrode and rotation velocity at rotating ring disk electrode, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 43 (1970) 3949–3951.

## REFERENCES

---

- [115] B. O'regan, M. Grätzel, A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films, *Nature* 353 (1991) 737–740.
- [116] K. Nakata, A. Fujishima, TiO<sub>2</sub> photocatalysis: Design and applications, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 13 (2012) 169–189.
- [117] M.K. Mohammed, Sol-gel synthesis of Au-doped TiO<sub>2</sub> supported SWCNT nanohybrid with visible-light-driven photocatalytic for high degradation performance toward methylene blue dye, *Optik* 223 (2020) 165607.
- [118] Y. Lan, Y. Lu, Z. Ren, Mini review on photocatalysis of titanium dioxide nanoparticles and their solar applications, *Nano Energy* 2 (2013) 1031–1045.
- [119] Z. Zhao, Research progress of semiconductor photocatalysis applied to environmental governance, in: IOP Publishing, 2021: p. 012022.
- [120] S. Bouhadoun, Synthèse de nanoparticules de dioxyde de titane par pyrolyse laser et leur application en photocatalyse, (2015).
- [121] S. Singh, M.N. Tripathi, Electronic structure and optical properties of prominent phases of TiO<sub>2</sub>: First-principles study, *Pramana* 89 (2017) 1–6.
- [122] U. Diebold, The surface science of titanium dioxide, *Surface Science Reports* 48 (2003) 53–229.
- [123] A. Matthews, The crystallization of anatase and rutile from amorphous titanium dioxide under hydrothermal conditions, *American Mineralogist* 61 (1976) 419–424.
- [124] B. Grzmil, M. Gleń, B. Kic, K. Lubkowski, Study of the anatase to rutile transformation kinetics of the modified TiO<sub>2</sub>, *Polish Journal of Chemical Technology* 15 (2013).
- [125] L. Castañeda, J. Alonso, A. Ortiz, E. Andrade, J. Saniger, J. Banuelos, Spray pyrolysis deposition and characterization of titanium oxide thin films, *Materials Chemistry and Physics* 77 (2003) 938–944.
- [126] T. Luttrell, S. Halpegamage, J. Tao, A. Kramer, E. Sutter, M. Batzill, Why is anatase a better photocatalyst than rutile?-Model studies on epitaxial TiO<sub>2</sub> films, *Scientific Reports* 4 (2014) 1–8.
- [127] A. Di Paola, M. Bellardita, L. Palmisano, Brookite, the least known TiO<sub>2</sub> photocatalyst, *Catalysts* 3 (2013) 36–73.
- [128] J. Weidmann, T. Dittrich, E. Konstantinova, I. Lauer mann, I. Uhlendorf, F. Koch, Influence of oxygen and water related surface defects on the dye sensitized TiO<sub>2</sub> solar cell, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 56 (1999) 153–165.

## REFERENCES

---

- [129] Q. Wu, Q. Zheng, R. van de Krol, Creating oxygen vacancies as a novel strategy to form tetrahedrally coordinated  $Ti^{4+}$  in Fe/ $TiO_2$  nanoparticles, *The Journal of Physical Chemistry C* 116 (2012) 7219–7226.
- [130] Y.-C. Zhang, Z. Li, L. Zhang, L. Pan, X. Zhang, L. Wang, J.-J. Zou, Role of oxygen vacancies in photocatalytic water oxidation on ceria oxide: experiment and DFT studies, *Applied Catalysis B: Environmental* 224 (2018) 101–108.
- [131] X. Yu, B. Kim, Y.K. Kim, Highly enhanced photoactivity of anatase  $TiO_2$  nanocrystals by controlled hydrogenation-induced surface defects, *ACS Catalysis* 3 (2013) 2479–2486.
- [132] H. Tang, F. Levy, H. Berger, P. Schmid, Urbach tail of anatase  $TiO_2$ , *Physical Review B* 52 (1995) 7771.
- [133] J.J. Carey, K.P. McKenna, Screening doping strategies to mitigate electron trapping at anatase  $TiO_2$  surfaces, *The Journal of Physical Chemistry C* 123 (2019) 22358–22367.
- [134] C.C. Mercado, F.J. Knorr, J.L. McHale, S.M. Usmani, A.S. Ichimura, L.V. Saraf, Location of hole and electron traps on nanocrystalline anatase  $TiO_2$ , *The Journal of Physical Chemistry C* 116 (2012) 10796–10804.
- [135] J. Yan, G. Wu, N. Guan, L. Li, Z. Li, X. Cao, Understanding the effect of surface/bulk defects on the photocatalytic activity of  $TiO_2$ : anatase versus rutile, *Physical Chemistry Chemical Physics* 15 (2013) 10978–10988.
- [136] T. Tachikawa, Y. Takai, S. Tojo, M. Fujitsuka, T. Majima, Probing the surface adsorption and photocatalytic degradation of catechols on  $TiO_2$  by solid-state NMR spectroscopy, *Langmuir* 22 (2006) 893–896.
- [137] T. Hirata, T. Mukai, N. Saito, S. Tanabe, M. Kohzu, K. Higashi, Publication: *Journal of Materials Science* Pub Date: 2001, (n.d.).
- [138] T. Ihara, M. Miyoshi, Y. Iriyama, O. Matsumoto, S. Sugihara, Visible-light-active titanium oxide photocatalyst realized by an oxygen-deficient structure and by nitrogen doping, *Applied Catalysis B: Environmental* 42 (2003) 403–409.
- [139] N. Serpone, Is the band gap of pristine  $TiO_2$  narrowed by anion-and cation-doping of titanium dioxide in second-generation photocatalysts?, *The Journal of Physical Chemistry B* 110 (2006) 24287–24293.
- [140] J. Mo, Y. Zhang, Q. Xu, J.J. Lamson, R. Zhao, Photocatalytic purification of volatile organic compounds in indoor air: A literature review, *Atmospheric Environment* 43 (2009) 2229–2246.

## REFERENCES

---

- [141] L. Zeatoun, D. Feke, Characterization of TiO<sub>2</sub> smoke prepared using gas-phase hydrolysis of TiCl<sub>4</sub>, *Particle & Particle Systems Characterization* 22 (2005) 276–281.
- [142] A. Maira, K.L. Yeung, C. Lee, P.L. Yue, C.K. Chan, Size effects in gas-phase photo-oxidation of trichloroethylene using nanometer-sized TiO<sub>2</sub> catalysts, *Journal of Catalysis* 192 (2000) 185–196.
- [143] H. Cheng, J. Ma, Z. Zhao, L. Qi, Hydrothermal preparation of uniform nanosize rutile and anatase particles, *Chemistry of Materials* 7 (1995) 663–671.
- [144] A. Soloviev, Procédé sol-gel: étude par diffusion de la lumière de la cinétique de croissance des particules pendant l'hydrolyse-condensation de l'isopropoxyde de titane, (2000).
- [145] R. Azouani, Elaboration de nouveaux nanomatériaux photocatalytiques actifs sous rayonnement visible, (2009).
- [146] J. Livage, M. Henry, C. Sanchez, Sol-gel chemistry of transition metal oxides, *Progress in Solid State Chemistry* 18 (1988) 259–341.
- [147] E. Chabi, Étude de la formulation et des propriétés mécaniques et thermiques du béton de balles de riz, (2017).
- [148] S. Kumar, P. Sangwan, R.M.V. Dhankhar, S. Bidra, Utilization of rice husk and their ash: A review, *Res. J. Chem. Env. Sci* 1 (2013) 126–129.
- [149] R. Pode, Potential applications of rice husk ash waste from rice husk biomass power plant, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 53 (2016) 1468–1485.
- [150] B. Neya, Valorisation de la biomasse du Burkina faso: faisabilité de panneaux de particules à base de déchets agricoles et recherche de nouveaux biocides pour la préservation du bois à partir d'essences naturellement durables, (2002).
- [151] G.D.F. Adamon, Modélisation de la cinétique de gazéification étagée de la biomasse tropicale: cas des balles de riz et des rafles de maïs, (2017).
- [152] R. Jauberthie, F. Rendell, S. Tamba, I. Cisse, Origin of the pozzolanic effect of rice husks, *Construction and Building Materials* 14 (2000) 419–423.
- [153] M.A. Serifou, O.S.P. Jolissaint, B.R. Kouassi, E. Edjikémé, Analyse physico-mécanique d'un composite paille de riz/ciment, *Matériaux & Techniques* 108 (2020). <https://doi.org/10.1051/mattech/2020024>.
- [154] C. Prasad, K.N. Maiti, R. Venugopal, Effect of rice husk ash in whiteware compositions, *Ceramics International* 27 (2001) 629–635.
- [155] M.A. Karim, contribution a l'étude de valorisation de la pouzzolane-quelques applications, (n.d.).

## REFERENCES

---

- [156] M. Chabannes, Formulation et étude des propriétés mécaniques d'agrobétons légers isolants à base de balles de riz et de chènevotte pour l'éco-construction, (2015).
- [157] M. Chabannes, J.-C. Bénézet, L. Clerc, E. Garcia-Diaz, Use of raw rice husk as natural aggregate in a lightweight insulating concrete: An innovative application, *Construction and Building Materials* 70 (2014) 428–438.
- [158] K. Foo, B. Hameed, Utilization of rice husk ash as novel adsorbent: a judicious recycling of the colloidal agricultural waste, *Advances in Colloid and Interface Science* 152 (2009) 39–47.
- [159] E.H. Alosaimi, I.H. Alsohaimi, T.E. Dahan, Q. Chen, B. El-Gammal, S. Melhi, Photocatalytic Degradation of Methylene Blue and Antibacterial Activity of Mesoporous TiO<sub>2</sub>-SBA-15 Nanocomposite Based on Rice Husk, *Adsorption Science & Technology* 2021 (2021).
- [160] A. Ka, M.T. Gueye, S.M. Diop, P.S. Cissokho, A.N. Gueye, Etude de l'efficacité de la poudre et des cendres de balle de riz contre deux insectes ravageurs du riz stocké au Sénégal, *Sitophilus zeamais* (Motsch.) et *Tribolium castaneum* (Herbst), *International Journal of Biological and Chemical Sciences* 12 (2018) 1731–1739.
- [161] A.C. Palacpac, *World rice statistics*, (1980).
- [162] International Rice Research Institute, *World rice statistics online query facility*, (2014).
- [163] D. An, Y. Guo, B. Zou, Y. Zhu, Z. Wang, A study on the consecutive preparation of silica powders and active carbon from rice husk ash, *Biomass and Bioenergy* 35 (2011) 1227–1234.
- [164] M. Benkaddour, F.K. Aoual, A. Semcha, Durabilité des mortiers à base de pouzzolane naturelle et de pouzzolane artificielle, *Nature and Technology* (2009) 63.
- [165] D.G. ADAMON, L. FAGBEMI, A. BENSAXHRIA, E. SANYA, Détermination des paramètres cinétiques globaux de la conversion thermochimique des rafles de maïs et balles de riz du Bénin, *Afrique SCIENCE* 11 (2015) 79–89.
- [166] H.O. Razanajatovo, S. Ravelomanantsoa, E. Octavie, Effect of Cassava (*Manihot esculenta* Crantz: Euphorbiaceae) Starch on the Stabilization of Malagasy Lateritic Soil, *Budapest International Research in Exact Sciences (BirEx) Journal* 2 (2020) 467–481.
- [167] K. Mansaray, A. Ghaly, Determination of kinetic parameters of rice husks in oxygen using thermogravimetric analysis, *Biomass and Bioenergy* 17 (1999) 19–31.
- [168] S. Cousinié, Nanoluminescences inorganiques: greffage de complexes de ruthénium (II) et d'euporium (III) sur nanoparticules de silice, (2007).

## REFERENCES

---

- [169] B.J. Johnson, A. Stein, Surface modification of mesoporous, macroporous, and amorphous silica with catalytically active polyoxometalate clusters, *Inorganic Chemistry* 40 (2001) 801–808.
- [170] M. Bahari, S. Bukhari, L. Jun, H. Setiabudi, Development of fibrous mesoporous silica for catalytic reaction: A short review, *Materials Today: Proceedings* 42 (2021) 33–38.
- [171] R. Huirache-Acuña, R. Nava, C.L. Peza-Ledesma, J. Lara-Romero, G. Alonso-Núñez, B. Pawelec, E.M. Rivera-Muñoz, SBA-15 mesoporous silica as catalytic support for hydrodesulfurization catalysts, *Materials* 6 (2013) 4139–4167.
- [172] M. Nakamura, M. Shono, K. Ishimura, Synthesis, characterization, and biological applications of multifluorescent silica nanoparticles, *Analytical Chemistry* 79 (2007) 6507–6514.
- [173] Q. Meng, X. Zhang, C. He, G. He, P. Zhou, C. Duan, Multifunctional mesoporous silica material used for detection and adsorption of  $\text{Cu}^{2+}$  in aqueous solution and biological applications in vitro and in vivo, *Advanced Functional Materials* 20 (2010) 1903–1909.
- [174] Z. Tao, Mesoporous silica-based nanodevices for biological applications, *Rsc Advances* 4 (2014) 18961–18980.
- [175] K. Madoui, Etude des propriétés photophysiques de  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  en présence d'un colorant et son application, (2020).
- [176] F. Boyd, J. England, Apparatus for phase-equilibrium measurements at pressures up to 50 kilobars and temperatures up to  $1750^\circ\text{C}$ , *Journal of Geophysical Research* 65 (1960) 741–748.
- [177] T. Bakos, Defects in amorphous  $\text{SiO}_2$ : reactions, dynamics and optical properties, (2003).
- [178] M. Ndour, L. Chaput, P. Jund, Classical molecular dynamics study of small samples of amorphous silica: structural and dynamical properties, *Journal of Non-Crystalline Solids* 569 (2021) 120995.
- [179] J. Schlomach, M. Kind, Investigations on the semi-batch precipitation of silica, *Journal of Colloid and Interface Science* 277 (2004) 316–326.
- [180] E.F. Vansant, P. Van Der Voort, K.C. Vrancken, Characterization and chemical modification of the silica surface, Elsevier, 1995.
- [181] W. Stöber, A. Fink, E. Bohn, Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range, *Journal of Colloid and Interface Science* 26 (1968) 62–69.
- [182] P.K. Jal, S. Patel, B.K. Mishra, Chemical modification of silica surface by immobilization of functional groups for extractive concentration of metal ions, *Talanta* 62 (2004) 1005–1028.

## REFERENCES

---

- [183] J. Peri, A. Hensley Jr, The surface structure of silica gel, *The Journal of Physical Chemistry* 72 (1968) 2926–2933.
- [184] A. Legrand, H. Hommel, A. Tuel, A. Vidal, H. Balard, E. Papirer, P. Levitz, M. Czernichowski, R. Erre, H. Van Damme, Hydroxyls of silica powders, *Advances in Colloid and Interface Science* 33 (1990) 91–330.
- [185] L. Zhuravlev, Concentration of hydroxyl groups on the surface of amorphous silicas, *Langmuir* 3 (1987) 316–318.
- [186] H. BOUHALI, Nouvelles méthodes de synthèse de matériaux poreux siliciques: influence des conditions de synthèse., (n.d.).
- [187] T. Ishikawa, M. Matsuda, A. Yasukawa, K. Kandori, S. Inagaki, T. Fukushima, S. Kondo, Surface silanol groups of mesoporous silica FSM-16, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* 92 (1996) 1985–1989.
- [188] D. Kumar, K. Schumacher, C. du F. von Hohenesche, M. Grün, K. Unger, MCM-41, MCM-48 and related mesoporous adsorbents: their synthesis and characterisation, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 187 (2001) 109–116.
- [189] M.H. Lim, A. Stein, Comparative studies of grafting and direct syntheses of inorganic–organic hybrid mesoporous materials, *Chemistry of Materials* 11 (1999) 3285–3295.
- [190] L. Mercier, T.J. Pinnavaia, Heavy metal ion adsorbents formed by the grafting of a thiol functionality to mesoporous silica molecular sieves: factors affecting Hg (II) uptake, *Environmental Science & Technology* 32 (1998) 2749–2754.
- [191] C. Despas, Analyse des propriétés de sorption de la silice vis-à-vis des bases et des espèces cationiques par les méthodes diélectriques et électrochimiques, (1998).
- [192] S. Ong, X. Zhao, K.B. Eisenthal, Polarization of water molecules at a charged interface: second harmonic studies of the silica/water interface, *Chemical Physics Letters* 191 (1992) 327–335.
- [193] P. von Schindler, H. Kamber, Die acidität von silanolgruppen. Vorläufige mitteilung, *Helvetica Chimica Acta* 51 (1968) 1781–1786.
- [194] J. Sonnefeld, An analytic expression for the particle size dependence of the surface acidity of colloidal silica, *Journal of Colloid and Interface Science* 155 (1993) 191–199.
- [195] C. Despas, A. Walcarius, J. Bessière, In situ investigation of the ionisation of silica in aqueous ammonia by using a high frequency dielectric method, *Talanta* 45 (1997) 357–369.

## REFERENCES

---

- [196] M. Landau, S. Varkey, M. Herskowitz, O. Regev, S. Pevzner, T. Sen, Z. Luz, Wetting stability of Si-MCM-41 mesoporous material in neutral, acidic and basic aqueous solutions, *Microporous and Mesoporous Materials* 33 (1999) 149–163.
- [197] D.T. On, S. Zaidi, S. Kaliaguine, Stability of mesoporous aluminosilicate MCM-41 under vapor treatment, acidic and basic conditions, *Microporous and Mesoporous Materials* 22 (1998) 211–224.
- [198] X. Zhao, F. Audsley, G. Lu, Irreversible change of pore structure of MCM-41 upon hydration at room temperature, *The Journal of Physical Chemistry B* 102 (1998) 4143–4146.
- [199] S. Sayen, Réactivité de nouveaux matériaux hybrides organo-minéraux à base de silice en solution aqueuse: applications électrochimiques, (2003).
- [200] K. Koyano, T. Tatsumi, Y. Tanaka, Sjtj. Nakata, Stabilization of mesoporous molecular sieves by trimethylsilylation, *The Journal of Physical Chemistry B* 101 (1997) 9436–9440.
- [201] M. Etienne, Approches analytique et électrochimique du comportement en solution de silices mésoporeuses organiquement modifiées, (2001).
- [202] A. Walcarius, M. Etienne, B. Lebeau, Rate of access to the binding sites in organically modified silicates. 2. Ordered mesoporous silicas grafted with amine or thiol groups, *Chemistry of Materials* 15 (2003) 2161–2173.
- [203] L. Wu, Y. Zhou, W. Nie, L. Song, P. Chen, Synthesis of highly monodispersed teardrop-shaped core-shell SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> nanoparticles and their photocatalytic activities, *Applied Surface Science* 351 (2015) 320–326.
- [204] D. Sannino, V. Vaiano, P. Ciambelli, G. Carotenuto, M. Di Serio, E. Santacesaria, Enhanced performances of grafted VO<sub>x</sub> on titania/silica for the selective photocatalytic oxidation of ethanol to acetaldehyde, *Catalysis Today* 209 (2013) 159–163. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2012.12.009>.
- [205] L. Andronic, A. Enesca, C. Cazan, M. Visa, TiO<sub>2</sub>-active carbon composites for wastewater photocatalysis, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 71 (2014) 396–405. <https://doi.org/10.1007/s10971-014-3393-6>.
- [206] C. Andriantsiferana, E.F. Mohamed, H. Delmas, Photocatalytic degradation of an azo-dye on TiO<sub>2</sub>/activated carbon composite material, *Null* 35 (2014) 355–363. <https://doi.org/10.1080/09593330.2013.828094>.
- [207] S. Gomez, C.L. Marchena, L. Pizzio, L. Pierella, Preparation and characterization of TiO<sub>2</sub>/HZSM-11 zeolite for photodegradation of dichlorvos in aqueous solution, *Journal*

## REFERENCES

- of Hazardous Materials 258–259 (2013) 19–26.  
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.04.030>.
- [208] A. Nasonova, K.-S. Kim, Effects of TiO<sub>2</sub> coating on zeolite particles for NO and SO<sub>2</sub> removal by dielectric barrier discharge process, *Catalysis Today* 211 (2013) 90–95.
- [209] R.L. Pozzo, M.A. Baltanas, A.E. Cassano, Supported titanium oxide as photocatalyst in water decontamination: state of the art, *Catalysis Today* 39 (1997) 219–231.
- [210] J. Zhao, X. Yang, Photocatalytic oxidation for indoor air purification: a literature review, *Building and Environment* 38 (2003) 645–654.
- [211] R. Leary, A. Westwood, Carbonaceous nanomaterials for the enhancement of TiO<sub>2</sub> photocatalysis, *Carbon* 49 (2011) 741–772.
- [212] T.-T. Lim, P.-S. Yap, M. Srinivasan, A.G. Fane, TiO<sub>2</sub>/AC composites for synergistic adsorption-photocatalysis processes: present challenges and further developments for water treatment and reclamation, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 41 (2011) 1173–1230.
- [213] R. Sun, Z. Chen, Y. Yang, J. Peng, T. Zheng, Effects and mechanism of SiO<sub>2</sub> on photocatalysis and super hydrophilicity of TiO<sub>2</sub> films prepared by sol-gel method, *Materials Research Express* 6 (2019) 046409.
- [214] N. Guo, Y. Liang, S. Lan, L. Liu, G. Ji, S. Gan, H. Zou, X. Xu, Uniform TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> hollow nanospheres: synthesis, characterization and enhanced adsorption-photodegradation of azo dyes and phenol, *Applied Surface Science* 305 (2014) 562–574.
- [215] H. Taoda, *Book on Photocatalysis Nikan Kougyou*, (2002).
- [216] D. Li, H. Haneda, Synthesis of nitrogen-containing ZnO powders by spray pyrolysis and their visible-light photocatalysis in gas-phase acetaldehyde decomposition, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 155 (2003) 171–178.
- [217] S. Sakthivel, M. Shankar, M. Palanichamy, B. Arabindoo, D. Bahnemann, V. Murugesan, Enhancement of photocatalytic activity by metal deposition: characterisation and photonic efficiency of Pt, Au and Pd deposited on TiO<sub>2</sub> catalyst, *Water Research* 38 (2004) 3001–3008.
- [218] A. Ofiarska, A. Pieczyńska, A.F. Borzyszkowska, P. Stepnowski, E.M. Siedlecka, Pt-TiO<sub>2</sub>-assisted photocatalytic degradation of the cytostatic drugs ifosfamide and cyclophosphamide under artificial sunlight, *Chemical Engineering Journal* 285 (2016) 417–427.

## REFERENCES

- [219] C.-H. Li, Y.-H. Hsieh, W.-T. Chiu, C.-C. Liu, C.-L. Kao, Study on preparation and photocatalytic performance of Ag/TiO<sub>2</sub> and Pt/TiO<sub>2</sub> photocatalysts, *Separation and Purification Technology* 58 (2007) 148–151.
- [220] A. Ibhaddon, G. Greenway, Y. Yue, Photocatalytic activity of surface modified TiO<sub>2</sub>/RuO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> nanoparticles for azo-dye degradation, *Catalysis Communications* 9 (2008) 153–157.
- [221] X. Zhang, M. Zhou, L. Lei, Preparation of an Ag–TiO<sub>2</sub> photocatalyst coated on activated carbon by MOCVD, *Materials Chemistry and Physics* 91 (2005) 73–79.
- [222] M. Ye, H. Zhou, T. Zhang, Y. Zhang, Y. Shao, Preparation of SiO<sub>2</sub>@ Au@ TiO<sub>2</sub> core–shell nanostructures and their photocatalytic activities under visible light irradiation, *Chemical Engineering Journal* 226 (2013) 209–216.
- [223] W. Zhao, L. Feng, R. Yang, J. Zheng, X. Li, Synthesis, characterization, and photocatalytic properties of Ag modified hollow SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> hybrid microspheres, *Applied Catalysis B: Environmental* 103 (2011) 181–189.
- [224] J.G. Mahy, V. Sotrez, L. Tasseroul, S. Hermans, S.D. Lambert, Activation Treatments and SiO<sub>2</sub>/Pd Modification of Sol-gel TiO<sub>2</sub> Photocatalysts for Enhanced Photoactivity under UV Radiation, *Catalysts* 10 (2020) 1184.
- [225] D.F. Brossault, T.M. McCoy, A.F. Routh, Self-assembly of TiO<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> microbeads: A green approach to produce magnetic photocatalysts, *Journal of Colloid and Interface Science* 584 (2021) 779–788.
- [226] Z. Jin, C. Liu, K. Qi, X. Cui, Photo-reduced Cu/CuO nanoclusters on TiO<sub>2</sub> nanotube arrays as highly efficient and reusable catalyst, *Scientific Reports* 7 (2017) 1–9.
- [227] H. Liu, A. Raza, A. Aili, J. Lu, A. AlGhaferi, T. Zhang, Sunlight-sensitive anti-fouling nanostructured TiO<sub>2</sub> coated Cu meshes for ultrafast oily water treatment, *Scientific Reports* 6 (2016) 1–10.
- [228] S. Saraf, NSAIDs Non-Steroidal Anti-Inflammatory Drugs: An Overview, PharmaMed Press, 2008.
- [229] S. Mehta, N. Bala, S. Sharma, Thermodynamics of aggregation of Tweens in the presence of diclofenac sodium, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 268 (2005) 90–98.
- [230] M. Bartolomei, P. Bertocchi, E. Antoniella, A. Rodomonte, Physico-chemical characterisation and intrinsic dissolution studies of a new hydrate form of diclofenac sodium: comparison with anhydrous form, *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* 40 (2006) 1105–1113.

## REFERENCES

- [231] M. Erdem, R. Orhan, M. Şahin, E. Aydın, Preparation and characterization of a novel activated carbon from vine shoots by  $\text{ZnCl}_2$  activation and investigation of its rifampicine removal capability, *Water, Air, & Soil Pollution* 227 (2016) 1–14.
- [232] G. Zhu, X. Deng, M. Hou, K. Sun, Y. Zhang, P. Li, F. Liang, Comparative study on characterization and adsorption properties of activated carbons by phosphoric acid activation from corncob and its acid and alkaline hydrolysis residues, *Fuel Processing Technology* 144 (2016) 255–261.
- [233] A. Siddiqa, S. Sabir, S.T. Hussain, B. Muhammad, Highly active mesoporous  $\text{SiO}_2$ - $\text{TiO}_2$  based nanocomposites for photocatalytic degradation of textile dyes and phenol, *European Journal of Chemistry* 4 (2013) 388–395.
- [234] D.M.M.G. Florez, R.B.G. Ale, A.F.H. Idme, L.A.L. Alarcon, E.A. Huallpa, Y. Castro, P.G.R. Apestegui, J.M. Rodriguez Rodriguez,  $\text{SiO}_2$ - $\text{TiO}_2$  Films Supported on Ignimbrite by Spray Coating for the Photocatalytic Degradation of  $\text{NO}_x$  Gas and Methyl Orange Dye, *International Journal of Photoenergy* 2020 (2020) 4756952. <https://doi.org/10.1155/2020/4756952>.
- [235] N.O. Ramoraswi, P.G. Ndungu, Photo-catalytic properties of  $\text{TiO}_2$  supported on MWCNTs, SBA-15 and silica-coated MWCNTs nanocomposites, *Nanoscale Research Letters* 10 (2015) 1–16.
- [236] J. Cheng, L. Zhao, G. Li, F. Li, M. Yao, B/Co/Fe tridoped  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  composite films for improved photocatalytic degradation of organic pollutants under visible light, *Inorganic Chemistry Communications* 119 (2020) 108089. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2020.108089>.
- [237] H.B. Yener, Ş.Ş. Helvacı, Effect of synthesis temperature on the structural properties and photocatalytic activity of  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  composites synthesized using rice husk ash as a  $\text{SiO}_2$  source, *Separation and Purification Technology* 140 (2015) 84–93.
- [238] J.G. Mahy, S.D. Lambert, G.L.-M. Léonard, A. Zubiaur, P.-Y. Olu, A. Mahmoud, F. Boschini, B. Heinrichs, Towards a large scale aqueous sol-gel synthesis of doped  $\text{TiO}_2$ : Study of various metallic dopings for the photocatalytic degradation of p-nitrophenol, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 329 (2016) 189–202.
- [239] R. Adochite, D. Munteanu, M. Torrell, L. Cunha, E. Alves, N. Barradas, A. Cavaleiro, J. Riviere, E. Le Bourhis, D. Eyidi, The influence of annealing treatments on the properties of Ag:  $\text{TiO}_2$  nanocomposite films prepared by magnetron sputtering, *Applied Surface Science* 258 (2012) 4028–4034.

## REFERENCES

---

- [240] X.S. Li, G.E. Fryxell, C. Wang, M.H. Engelhard, The synthesis of Ag-doped mesoporous TiO<sub>2</sub>, *Microporous and Mesoporous Materials* 111 (2008) 639–642.
- [241] J. Yu, H. Yu, B. Cheng, M. Zhou, X. Zhao, Enhanced photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> powder (P25) by hydrothermal treatment, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 253 (2006) 112–118.
- [242] N. Yao, C. Wu, L. Jia, S. Han, B. Chi, J. Pu, L. Jian, Simple synthesis and characterization of mesoporous (N, S)-codoped TiO<sub>2</sub> with enhanced visible-light photocatalytic activity, *Ceramics International* 38 (2012) 1671–1675.
- [243] M. Fan, G. Fan, G. Zhang, S. Zheng, Facile synthesis and kinetic mechanism of Ag-doped TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> nanoparticles for phenol degradation under visible light irradiation, *Research on Chemical Intermediates* 46 (2020) 1127–1139.
- [244] H.-C. Tseng, Y.-W. Chen, Facile synthesis of Ag/TiO<sub>2</sub> by photoreduction method and its degradation activity of methylene blue under UV and visible light irradiation, *Modern Research in Catalysis* 9 (2019) 1–19.
- [245] B. Xin, L. Jing, Z. Ren, B. Wang, H. Fu, Effects of simultaneously doped and deposited Ag on the photocatalytic activity and surface states of TiO<sub>2</sub>, *The Journal of Physical Chemistry B* 109 (2005) 2805–2809.
- [246] N. Fu, X. Ren, J. Wan, Preparation of Ag-coated SiO<sub>2</sub>@ TiO<sub>2</sub> core-shell nanocomposites and their photocatalytic applications towards phenol and methylene blue degradation, *Journal of Nanomaterials* 2019 (2019) 1–8.
- [247] A.C. Gluhoi, N. Bogdanchikova, B.E. Nieuwenhuys, Alkali (earth)-doped Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for the total oxidation of propene, *Journal of Catalysis* 232 (2005) 96–101.
- [248] A. Mayabadi, V. Waman, M. Kamble, S. Ghosh, B. Gabhale, S. Rondiya, A. Rokade, S. Khadtare, V. Sathe, H.M. Pathan, Evolution of structural and optical properties of rutile TiO<sub>2</sub> thin films synthesized at room temperature by chemical bath deposition method, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 75 (2014) 182–187.
- [249] J. Chun-Te Lin, K. Sopajaree, T. Jitjanesuwan, M.-C. Lu, Application of visible light on copper-doped titanium dioxide catalyzing degradation of chlorophenols, *Separation and Purification Technology* 191 (2018) 233–243.
- [250] F. Bensouici, M. Bououdina, A. Dakhel, R. Tala-Ighil, M. Tounane, A. Iratni, T. Souier, S. Liu, W. Cai, Optical, structural and photocatalysis properties of Cu-doped TiO<sub>2</sub> thin films, *Applied Surface Science* 395 (2017) 110–116.

## REFERENCES

- [251] S. Khannyra, M. Mosquera, M. Addou, M. Gil, Cu-TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> photocatalysts for concrete-based building materials: Self-cleaning and air de-pollution performance, *Construction and Building Materials* 313 (2021) 125419.
- [252] I. Ganesh, R. Dom, P. Borse, I. Annapoorna, G. Padmanabham, G. Sundararajan, Fabrication and photoelectrochemical characterization of Fe, Co, Ni and Cu-doped TiO<sub>2</sub> thin films, in: *Trans Tech Publ*, 2013: pp. 266–283.
- [253] B. Moongraksathum, J.-Y. Shang, Y.-W. Chen, Photocatalytic antibacterial effectiveness of Cu-doped TiO<sub>2</sub> thin film prepared via the peroxo sol-gel method, *Catalysts* 8 (2018) 352.
- [254] A. Nourbakhsh, S. Abbaspour, M. Masood, S.N. Mirsattari, A. Vahedi, K.J. Mackenzie, Photocatalytic properties of mesoporous TiO<sub>2</sub> nanocomposites modified with carbon nanotubes and copper, *Ceramics International* 42 (2016) 11901–11906.
- [255] L. Yoong, F.K. Chong, B.K. Dutta, Development of copper-doped TiO<sub>2</sub> photocatalyst for hydrogen production under visible light, *Energy* 34 (2009) 1652–1661.
- [256] S. Ghafoor, S. Ata, N. Mahmood, S.N. Arshad, Photosensitization of TiO<sub>2</sub> nanofibers by Ag<sub>2</sub>S with the synergistic effect of excess surface Ti<sup>3+</sup> states for enhanced photocatalytic activity under simulated sunlight, *Scientific Reports* 7 (2017) 255.
- [257] R. Li, G. Dong, G. Chen, Synthesis, characterization and performance of ternary doped Cu–Ce–B/TiO<sub>2</sub> nanotubes on the photocatalytic removal of nitrogen oxides, *New Journal of Chemistry* 39 (2015) 6854–6863.
- [258] M. Sahu, P. Biswas, Single-step processing of copper-doped titania nanomaterials in a flame aerosol reactor, *Nanoscale Research Letters* 6 (2011) 1–14.
- [259] C. Huang, H. Bai, Y. Huang, S. Liu, S. Yen, Y. Tseng, Synthesis of Neutral SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> Hydrosol and Its Application as Antireflective Self-Cleaning Thin Film, *International Journal of Photoenergy* 2012 (2012) 620764. <https://doi.org/10.1155/2012/620764>.
- [260] S. Gorduk, O. Avciata, U. Avciata, Photocatalytic degradation of methylene blue under visible light irradiation by non-peripherally tetra substituted phthalocyanine-TiO<sub>2</sub> nanocomposites, *Inorganica Chimica Acta* 471 (2018) 137–147.
- [261] Z. Abou-Gamra, M. Ahmed, Synthesis of mesoporous TiO<sub>2</sub>–curcumin nanoparticles for photocatalytic degradation of methylene blue dye, *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology* 160 (2016) 134–141.
- [262] J.P.S. Valente, P.M. Padilha, A.O. Florentino, Studies on the adsorption and kinetics of photodegradation of a model compound for heterogeneous photocatalysis onto TiO<sub>2</sub>, *Chemosphere* 64 (2006) 1128–1133.

## REFERENCES

---

- [263] J. Simon, B. Dauby, S. Nonet, Evaluation de l'efficacité de l'oxydation avancée par photocatalyse hétérogène UV/TiO<sub>2</sub> sur un effluent industriel contaminé par des composés organiques non biodégradables (colorants), *Revue Scientifique Des ISILF* 22 (2008) 18–20.
- [264] J. Grzechulska, A.W. Morawski, Photocatalytic decomposition of azo-dye acid black 1 in water over modified titanium dioxide, *Applied Catalysis B: Environmental* 36 (2002) 45–51.
- [265] J.-M. Herrmann, Photocatalysis fundamentals revisited to avoid several misconceptions, *Applied Catalysis B: Environmental* 99 (2010) 461–468.
- [266] Z. Xiong, J. Ma, W.J. Ng, T.D. Waite, X. Zhao, Silver-modified mesoporous TiO<sub>2</sub> photocatalyst for water purification, *Water Research* 45 (2011) 2095–2103.
- [267] A.A. Ismail, Facile synthesis of mesoporous Ag-loaded TiO<sub>2</sub> thin film and its photocatalytic properties, *Microporous and Mesoporous Materials* 149 (2012) 69–75.
- [268] S.I. Mogal, V.G. Gandhi, M. Mishra, S. Tripathi, T. Shripathi, P.A. Joshi, D.O. Shah, Single-step synthesis of silver-doped titanium dioxide: influence of silver on structural, textural, and photocatalytic properties, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 53 (2014) 5749–5758.
- [269] R. Kaur, B. Pal, Plasmonic coinage metal–TiO<sub>2</sub> hybrid nanocatalysts for highly efficient photocatalytic oxidation under sunlight irradiation, *New Journal of Chemistry* 39 (2015) 5966–5976.
- [270] H. Zhu, X. Ke, X. Yang, S. Sarina, H. Liu, Reduction of nitroaromatic compounds on supported gold nanoparticles by visible and ultraviolet light, *Angewandte Chemie International Edition* 49 (2010) 9657–9661.
- [271] Y. Li, X. Li, D. Han, W. Huang, C. Yang, New insights into the role of Ni loading on the surface structure and the reactivity of nZVI toward tetrabromo- and tetrachlorobisphenol A, *Chemical Engineering Journal* 311 (2017) 173–182.
- [272] S. Chakrabarti, B.K. Dutta, Photocatalytic degradation of model textile dyes in wastewater using ZnO as semiconductor catalyst, *Journal of Hazardous Materials* 112 (2004) 269–278.
- [273] J. Sun, L. Qiao, S. Sun, G. Wang, Photocatalytic degradation of Orange G on nitrogen-doped TiO<sub>2</sub> catalysts under visible light and sunlight irradiation, *Journal of Hazardous Materials* 155 (2008) 312–319.
- [274] K.M. Reza, A. Kurny, F. Gulshan, Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO<sub>2</sub>: a review, *Applied Water Science* 7 (2017) 1569–1578.

## REFERENCES

---

- [275] S. Kansal, M. Singh, D. Sud, Studies on photodegradation of two commercial dyes in aqueous phase using different photocatalysts, *Journal of Hazardous Materials* 141 (2007) 581–590.
- [276] O. Carp, C.L. Huisman, A. Reller, Photoinduced reactivity of titanium dioxide, *Progress in Solid State Chemistry* 32 (2004) 33–177.
- [277] A.P. Toor, A. Verma, C. Jotshi, P. Bajpai, V. Singh, Photocatalytic degradation of Direct Yellow 12 dye using UV/TiO<sub>2</sub> in a shallow pond slurry reactor, *Dyes and Pigments* 68 (2006) 53–60.

## ANNEXES

## ANNEXES

### ANNEXES : données enregistrées

Tableau 1 : Variation de la teneur en silice (Dégradation)

t	Abs T/S 5% 650	Abs T/S 10% 650	Abs T/S 20% 650	Abs T/S 30% 650	Abs T/S 40%	Abs T/S 50%	Abs TiO <sub>2</sub> 650	Abs P25
-30	0,323	0,322	0,322	0,324	0,318	0,322	0,326	0,319
0	0,322	0,32	0,318	0,32	0,318	0,319	0,326	0,313
15	0,278	0,254	0,206	0,226	0,249	0,246	0,295	0,244
30	0,24	0,192	0,107	0,149	0,189	0,188	0,255	0,15
45	0,196	0,151	0,02	0,077	0,125	0,122	0,219	0,12
60	0,159	0,108	0,002	0,018	0,074	0,07	0,186	0,097
75	0,116	0,08	0	0,006	0,026	0,022	0,163	0,073
90	0,082	0,062	0	0,003	0,006	0,002	0,135	0,058
105	0,051	0,033	0	0,003	0,005	0	0,115	0,046
120	0,024	0,015	0	0,002	0,005	0	0,095	0,04

Tableau A-2 : Variation de la teneur en silice (Minéralisation)

t	TOC 5%	TOC 10%	TOC 20%	TOC 30%	TOC 40%	TOC 50%	TOC TiO <sub>2</sub>	TOC P25
-30	6,838	7,205	6,44	6,392	6,3	6,336	6,819	6,633
0	7,004	7,705	6,925	6,592	6,455	6,558	6,862	6,588
15	6,543	6,042	5,341	5,247	5,583	5,682	6,339	5,333
30	6,129	5,373	2,027	4,707	4,877	4,832	6,13	4,838
45	5,499	5,01	1,443	3,089	3,93	3,852	5,699	3,783
60	4,847	4,848	1,368	1,745	3,001	2,995	5,34	3,417
75	4,288	4,675	1,221	1,306	2,08	1,978	5,131	3,158
90	3,512	3,377	1,138	1,164	1,429	1,379	4,767	2,849
105	2,969	2,046	1,094	1,069	1,18	1,173	4,269	2,636
120	2,26	2,02	1,051	1,059	1,239	1,145	3,556	2,595

Tableau A-3 : Variation de la température (Dégradation)

t	Abs T/S 20% 450 °C	Abs T/S 25% 550 °C	Abs T/S 25% 650	Abs T/S 25% 750 °C	Abs TiO <sub>2</sub> 650 °C	Abs TiO <sub>2</sub> 450 °C	Abs TiO <sub>2</sub> 550 °C	Abs TiO <sub>2</sub> 750 °C
-30	0,314	0,326	0,322	0,325	0,326	0,323	0,323	0,323
0	0,314	0,325	0,318	0,322	0,326	0,323	0,323	0,323
15	0,314	0,272	0,206	0,261	0,295	0,308	0,264	0,311
30	0,286	0,194	0,107	0,203	0,255	0,273	0,214	0,293
45	0,213	0,096	0,02	0,16	0,219	0,224	0,165	0,278
60	0,122	0,021	0,002	0,117	0,186	0,162	0,121	0,263
75	0,049	0,007	0	0,077	0,163	0,086	0,076	0,248
90	0,01	0,004	0	0,041	0,135	0,035	0,038	0,231
105	0,005	0,003	0	0,012	0,115	0,007	0,009	0,216
120	0,004	0,004	0	0	0,095	0,003	0,009	0,202

## ANNEXES

Tableau A-4 : Variation de la température (Minéralisation)

t	TOC 20% 450 °C	TOC 20% 550 °C	TOC 20% 650 °C	TOC 20% 750 °C	TOC TiO <sub>2</sub> 650 °C	TOC TiO <sub>2</sub> 450 °C	TOC TiO <sub>2</sub> 550 °C	TOC TiO <sub>2</sub> 750 °C
-30	6,53	6,581	6,44	6,549	6,819	6,462	6,897	6,675
0	7,646	6,774	6,925	6,732	6,862	8,97	7,459	7,221
15	7,808	5,358	5,341	6,305	6,339	8,96	6,333	6,758
30	7,454	4,157	2,027	5,604	6,13	8,147	5,593	6,721
45	5,728	2,84	1,443	5,006	5,699	7,309	4,916	6,718
60	5,386	1,897	1,368	4,611	5,34	6,193	4,035	6,483
75	3,634	1,849	1,221	3,708	5,131	5,091	3,273	6,273
90	2,682	1,609	1,138	2,768	4,767	4,195	2,547	5,97
105	2,4464	1,373	1,094	2,079	4,269	3,393	2,009	5,85
120	1,784	1,305	1,051	1,666	3,556	3,177	1,616	5,906

Tableau A-5 : Variation de la teneur en argent (Dégradation)

t	Abs T/S 20%	T/S/Ag 0,5 %	T/S/Ag 1 %	T/S/Ag 1,5 %	T/S/Ag 2 %
0	0,322	0,321	0,323	0,325	0,321
15	0,28	0,161	0,165	0,142	0,134
30	0,163	0,103	0,097	0,063	0,069
45	0,122	0,061	0,059	0,021	0,031
60	0,12	0,039	0,031	0	0,007
75	0,117	0,024	0,012	0	0
90	0,115	0,01	0,005	0	0
105	0,112	0,003	0	0	0
120	0,11	0,003	0	-0,003	0

Tableau A-6 : Variation de la teneur en argent (Minéralisation)

t	TOC 20 %	TOC 0,5%	TOC 1%	TOC 1,5%	TOC 2%
0	6,541	7,11	7,192	6,727	6,923
15	5,238	5,676	6,363	4,863	6,715
30	4,244	4,591	5,552	3,785	5,915
45	4,167	4,024	4,662	3,113	5,181
60	4,2	3,605	3,626	2,547	4,507
75	4,007	3,339	2,925	2,036	3,877
90	3,544	3,359	2,464	1,915	3,258
105	3,063	2,992	2,04	1,187	1,984
120	2,727	2,581	1,988	1,001	1,479

## ANNEXES

Tableau A-7 : Variation de la teneur en cuivre (Dégradation)

t	Abs T/S 20%	T/S/Cu 0,5%	T/S/Cu 1 %	T/S/Cu 1,5 %	T/S/Cu 2 %
0	0,322	0,325	0,324	0,323	0,32
15	0,28	0,154	0,174	0,183	0,177
30	0,163	0,082	0,093	0,112	0,083
45	0,122	0,034	0,046	0,061	0,033
60	0,12	0,009	0,017	0,028	0
75	0,117	0,002	0,005	0,012	0
90	0,115	0	0,002	0,006	0
105	0,112	0	0	0,003	0
120	0,11	0,002	0,002	0,004	0

Tableau A-8 : Variation de la teneur en cuivre (Minéralisation)

t	TOC 20 %	TOC 0,5 %	TOC 1 %	TOC 1,5 %	TOC 2 %
0	6,541	6,736	7,372	6,594	6,612
15	5,238	5,417	5,597	4,926	4,618
30	4,244	3,829	4,076	3,876	3,408
45	4,167	3,096	2,912	2,828	2,451
60	4,2	2,358	2,339	2,112	1,807
75	4,007	2,239	2,05	1,782	1,458
90	3,544	2,166	1,912	1,47	1,264
105	3,063	2,158	1,741	1,437	1,186
120	2,727	2,105	1,536	1,14	0,899

Tableau A-9 : Influence du pH sur composite binaire (Dégradation)

t	Abs Ph2	Abs Ph4	Abs Ph6	Abs Ph8
-30	0,288	0,13	0,322	0,32
0	0,095	0,084	0,318	0,32
15	0,047	0,07	0,206	0,283
30	0,039	0,066	0,107	0,132
45	0,031	0,062	0,02	0,091
60	0,03	0,057	0,002	0,057
75	0,03	0,052	0	0,028
90	0,03	0,049	0	0,011
105	0,03	0,043	0	0,008
120	0,03	0,036	0	0,008

## ANNEXES

Tableau A-10 : Influence du pH sur composite binaire (Minéralisation)

t	TOC 2	TOC 4	TOC	TOC
-30	5,355	3,82	6,44	7,535
0	3,054	4,241	6,925	7,789
15	2,973	4,653	5,341	6,235
30	2,951	5,079	2,027	5,484
45	3,114	5,273	1,443	5,053
60	4,511	5,766	1,368	4,252
75	4,929	5,3	1,221	3,689
90	5,713	5,162	1,138	3,204
105	5,764	4,5	1,094	2,877
120	4,901	4,1	1,051	2,693

Tableau A-11 : Influence de la masse du catalyseur sur composite binaire (Dégradation)

t	Abs 0,25 g/L	Abs 0,5 g/L	Abs 0,75 g/L	Abs 1 g/L
-30	0,318	0,322	0,317	0,318
0	0,318	0,318	0,31	0,3
15	0,264	0,206	0,171	0,146
30	0,126	0,107	0,09	0,082
45	0,088	0,02	0,049	0,042
60	0,076	0,002	0,022	0,014
75	0,05	0	0,006	0,004
90	0,029	0	0	0
105	0,015	0	0	0
120	0,008	0	0	0

Tableau A-12 : Influence de la masse du catalyseur sur composite binaire (Minéralisation)

t	TOC	TOC	TOC	TOC
-30	6,217	6,44	6,73	6,204
0	6,888	6,925	7,543	7,244
15	5,005	5,341	5,497	5,415
30	4,469	2,027	4,026	4,306
45	3,978	1,443	3,281	3,396
60	3,402	1,368	2,514	2,592
75	3,112	1,221	2,028	2,09
90	2,656	1,138	1,603	1,708
105	2,424	1,094	1,449	1,561
120	2,244	1,051	1,421	1,56

## ANNEXES

Tableau A-13 : Influence de la concentration du DCF sur composite binaire (Dégradation)

t	Abs 5 ppm	Abs 10 ppm	Abs 15 ppm	Abs 20 ppm	Abs 25 ppm
-30	0,168	0,322	0,484	0,804	0,643
0	0,161	0,318	0,481	0,796	0,637
15	0,05	0,206	0,345	0,567	0,472
30	0,018	0,107	0,296	0,499	0,399
45	0,003	0,02	0,138	0,35	0,266
60	-0,006	0,002	0,107	0,327	0,241
75		0	0,074	0,297	0,202
90		0	0,048	0,286	0,161
105		0	0,03	0,271	0,118
120		0	0,018	0,256	0,093

Tableau A-14 : Influence de la concentration du DCF sur composite binaire (Minéralisation)

t	TOC 5 ppm	TOC 10 ppm	TOC 15 ppm	TOC 20 ppm	TOC 25 ppm
-30	3,445	6,44	9,064	16,28	14,8
0	2,345	6,925	9,331	16,04	14,97
15	1,142	5,341	7,182	12,31	12,53
30	0,989	2,027	5,949	11,54	11,95
45	0,739	1,443	5,31	10,92	11,85
60	0,562	1,368	4,808	10,94	11,59
75		1,221	4,063	10,54	11,4
90		1,138	3,477	10,44	10,88
105		1,094	2,881	10,32	10,25
120		1,051	2,488	10,29	9,672

Tableau A-15 : Influence de la masse du catalyseur sur composite dopé en argent (Dégradation)

t	Abs T/S/Ag 0,25 g/L	Abs T/S/Ag 0,5 g/L	Abs T/S/Ag 0,75 g/L	Abs T/S/Ag 1 g/L
0	0,319	0,322	0,31	0,309
15	0,178	0,318	0,134	0,124
30	0,131	0,206	0,052	0,043
45	0,095	0,107	0,016	0,013
60	0,069	0,02	0	0
75	0,048	0,002	-0,002	-0,003
90	0,034	0	-0,002	-0,004
105	0,022	0	-0,002	-0,004
120	0,012	0	-0,002	-0,004

## ANNEXES

Tableau A-16 : Influence de la masse du catalyseur sur composite dopé en argent (Minéralisation)

t	TOC	TOC	TOC	TOC
0	6,554	6,44	6,121	6,476
15	4,62	6,925	5,714	4,415
30	4,275	5,341	4,427	3,207
45	3,839	2,027	3,437	2,352
60	3,394	1,443	2,692	1,61
75	2,998	1,368	1,868	1,5
90	2,747	1,221	0,989	0,909
105	2,509	1,138	0,915	0,855
120	2,331	1,094	0,91	0,839

Tableau A-17 : Influence de la concentration du DCF sur composite dopé en argent (Dégradation)

t	Abs T/S/Ag 5 ppm	Abs T/S/Ag 10 ppm	Abs T/S/Ag 15 M	Abs T/S/Ag 20 M
0	0,16	0,322	0,478	0,635
15	0,03	0,318	0,218	0,305
30	0	0,206	0,166	0,252
45	-0,001	0,107	0,113	0,236
60	-0,002	0,02	0,06	0,198
75	-0,004	0,002	0,028	0,15
90		0	0,013	0,133
105		0	0,009	0,12
120		0	0,005	0,095

Tableau A-18 : Influence de la concentration du DCF sur composite dopé en argent (Minéralisation)

t	TOC	TOC	TOC	TOC
0	3,35	6,44	9,3	11
15	2,108	6,925	7,189	7,484
30	1,596	5,341	6,364	6,558
45	1,257	2,027	6,152	6,192
60	0,801	1,443	5,776	6,015
75	0,757	1,368	5,076	5,863
90		1,221	4,67	5,736
105		1,138	4,197	5,552
120		1,094	4,1	5,233

## ANNEXES

Tableau A-19 : Influence de la masse du catalyseur sur composite dopé au cuivre (Dégradation)

t	Abs T/S/Cu 0,25 g/L	Abs T/S/Cu 0,5 g/L	Abs T/S/Cu 1,5 g/L	Abs T/S/Cu 2 g/L
0	0,319	0,322	0,315	0,31
15	0,215	0,318	0,152	0,132
30	0,199	0,206	0,052	0,034
45	0,166	0,107	0,005	0
60	0,101	0,02	0	-0,001
75	0,091	0,002	0	-0,002
90	0,051	0	-0,001	-0,002
105	0,025	0	-0,001	-0,002
120	0,014	0	-0,001	-0,003

Tableau A-20 : Influence de la masse du catalyseur sur composite dopé au cuivre (Minéralisation)

t	TOC	TOC	TOC	TOC
0	6,308	6,44	6,305	6,125
15	5,116	6,925	4,329	4,057
30	5,007	5,341	2,853	2,472
45	4,529	2,027	1,927	1,619
60	4,028	1,443	1,368	1,209
75	3,528	1,368	1,063	0,984
90	3,182	1,221	0,954	0,894
105	2,971	1,138	0,896	0,83
120	2,749	1,094	0,855	0,799

Tableau A-21 : Influence de la concentration du DCF sur composite dopé au cuivre (Dégradation)

t	Abs T/S/Cu 5 ppm	Abs T/S/Cu 10 ppm	Abs T/S/Cu 15 ppm	Abs T/S/Cu 20 ppm	Abs T/S/Cu 25 ppm
0	0,16	0,322	0,482	0,636	0,782
15	0,033	0,318	0,257	0,332	0,532
30	0,002	0,206	0,128	0,223	0,281
45	-0,001	0,107	0,071	0,19	0,233
60	-0,002	0,02	0,05	0,16	0,232
75	-0,003	0,002	0,032	0,085	0,194
90		0	0,03	0,068	0,19
105		0	0,028	0,063	0,188
120		0	0,028	0,06	0,148

## ANNEXES

Tableau A-22 : Influence de la concentration du DCF sur composite dopé au cuivre (Minéralisation)

t	TOC	TOC	TOC	TOC	TOC
0	3,545	6,44	8,733	11,06	14,05
15	1,753	6,925	6,945	7,373	9,475
30	1,316	5,341	6,19	6,647	8,053
45	0,96	2,027	5,268	6,477	7,789
60	0,753	1,443	4,414	6,225	7,788
75	0,701	1,368	3,562	5,219	7,759
90		1,221	3,201	4,476	7,73
105		1,138	2,783	4,124	7,582
120		1,094	2,561	3,493	7,501

Tableau A-23 : Influence des inhibiteurs sur les composites binaires (Dégradation)

t	Abs T/S 20 %	Abs T/S 20 % Benzoquinone	Abs T/S 20 % OA	Abs T/S 20 % Propan-2-ol
-30	0,322	0,315	0,315	0,318
0	0,318	0,315	0,315	0,317
15	0,206	0,3	0,27	0,23
30	0,107	0,289	0,232	0,152
45	0,02	0,262	0,192	0,085
60	0,002	0,23	0,154	0,031
75	0	0,2	0,12	0,017
90	0	0,171	0,091	0,01
105	0	0,139	0,057	0,01
120	0	0,107	0,032	0,01

Tableau A-24 : Influence des inhibiteurs sur les composites ternaires dopé à l'argent (Dégradation)

t	T/S/Ag 1,5 %	Abs T/S/Ag Benzoquinone	Abs T/S/Ag OA	Abs T/S/Ag Propan-2-ol
-30	0,325	0,32	0,319	0,317
0	0,325	0,319	0,317	0,317
15	0,142	0,25	0,17	0,167
30	0,063	0,206	0,117	0,112
45	0,021	0,17	0,09	0,059
60	0	0,142	0,075	0,017
75	0	0,12	0,061	0,007
90	0	0,104	0,053	0,006
105	0	0,088	0,044	0,005
120	-0,003	0,075	0,038	0,005

**ANNEXES**

**Tableau A-24 : Influence des inhibiteurs sur les composites ternaires dopé au cuivre (Dégradation)**

t	T/S/Cu 2 %	Abs T/S/Cu Benzoquine	Abs T/S/Cu Propan-2-ol	Abs T/S/Cu OA
-30	0,325	0,318	0,318	0,318
0	0,32	0,318	0,318	0,317
15	0,177	0,307	0,18	0,289
30	0,083	0,287	0,11	0,225
45	0,033	0,259	0,063	0,193
60	0	0,186	0,041	0,152
75	0	0,143	0,023	0,083
90	0	0,122	0,017	0,065
105	0	0,107	0,015	0,061
120	0	0,105	0,01	0,06

**Tableau A-25 : Influence de la réutilisation sur les composites ternaires dopé à l'argent (Dégradation)**

Cycles	1 er	2ème		3ème		4ème		5 ème	
-30	1	120	1	270	1	420	1	570	1
0	1	150	1	300	1	450	1	600	1
15	0,44763055	165	0,44763055	315	0,56763055	465	0,59763055	615	0,62763055
30	0,20917597	180	0,20917597	330	0,35917597	480	0,45917597	630	0,60917597
45	0,08240266	195	0,08240266	345	0,18240266	495	0,28240266	645	0,38240266
60	0,019016	210	0,019016	360	0,029016	510	0,139016	660	0,249016
75	0,019016	225	0,019016	375	0,019016	525	0,129016	675	0,239016
90	0,019016	240	0,019016	390	0,019016	540	0,119016	690	0,219016
105	0,019016	255	0,019016	405	0,019016	555	0,119016	705	0,219016
120	0,00996076	270	0,00996076	420	0,00996076	570	0,10996076	720	0,21996076

**Tableau A-25 : Influence de la réutilisation sur les composites ternaires dopé au cuivre (Dégradation)**

Cycles	1 er		2ème		3ème		4 ème	5 ème	
-30	1	120	1	270	1	420	1	570	0,99999997
0	0,98490794	150	0,98490794	300	0,98490794	450	0,98490794	600	0,984907936
15	0,55327498	165	0,55327498	315	0,67327498	465	0,68327498	615	0,693274976
30	0,26954422	180	0,26954422	330	0,37954422	480	0,38954422	630	0,399544219
45	0,1186236	195	0,1186236	345	0,2386236	495	0,2486236	645	0,258623604
60	0,019016	210	0,019016	360	0,029016	510	0,029016	660	0,029015998
75	0,019016	225	0,019016	375	0,019316	525	0,019516	675	0,019815998
90	0,019016	240	0,019016	390	0,019016	540	0,019016	690	0,019015998
105	0,019016	255	0,019016	405	0,019016	555	0,019016	705	0,019015998
120	0,019016	270	0,019016	420	0,019016	570	0,019016	720	0,019015998

**Article publié relatif a ce travail**

## Article

# Effect of Biogenic Silica Behavior in the Incorporation of Mesoporous Anatase TiO<sub>2</sub> for Excellent Photocatalytic Mineralization of Sodium Diclofenac

Christian Brice Dantio Nguela <sup>1,2</sup>, Ngomo Horace Manga <sup>1</sup>, Clément Marchal <sup>2</sup> , Aimé Victoire Abega <sup>2,3</sup>, Ndi Julius Nsami <sup>1</sup> and Didier Robert <sup>2,\*</sup> 

<sup>1</sup> Laboratory of Applied Physical and Analytical Chemistry, Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Science, University of Yaounde1, Yaoundé P.O. Box 812, Cameroon

<sup>2</sup> Institut de Chimie et Procédés pour l'Énergie, l'Environnement et la Santé, UMR-CNRS 7515, Université de Strasbourg, 25 rue Becquerel, 67087 Strasbourg, France

<sup>3</sup> Department of Chemistry, Faculty of Sciences, University of Douala, Douala P.O. Box 24157, Cameroon

\* Correspondence: didier.robert@univ-lorraine.fr

**Abstract:** TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> composites were synthesized via a simple sol gel method by surface reduction of Ti<sup>4+</sup> ions to Ti<sup>3+</sup> using titanium isopropoxide as a TiO<sub>2</sub> precursor and rice husks (RHA) as a SiO<sub>2</sub> source. The silica content and calcination temperature of the materials were evaluated. Thermal, crystallographic and physicochemical aspects suggest that biogenic silica (SiO<sub>2</sub>) can improve the thermal stability of the anatase phase of TiO<sub>2</sub>, when the SiO<sub>2</sub> content reaches 20%. The N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherms showed that the SiO<sub>2</sub>-modified samples have uniform pore diameters and a large specific surface area. The XPS analysis showed the surface reduction of Ti<sup>4+</sup> ions to Ti<sup>3+</sup> within the TiO<sub>2</sub> network via oxygen vacancies after SiO<sub>2</sub> introduction, which is beneficial for the photocatalytic reaction. Photocatalytic degradation of sodium diclofenac (SDFC) shows that TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> composites have better activity compared to commercial P25. Mesoporous TiO<sub>2</sub> composite modified with 20 wt% SiO<sub>2</sub> showed better photocatalytic mineralization than P25 (83.7% after 2 h instead of 57.3% for P25). The excellent photocatalytic mineralization of the photocatalysts can be attributed to the high anatase crystallinity exhibited by XRD analysis, high specific surface area, surface hydroxyl groups, and the creation of oxygen vacancy, as well as the presence of Ti<sup>3+</sup> ions.

**Keywords:** biogenic silica; TiO<sub>2</sub> anatase; photocatalysis; mineralization; sodium diclofenac



**Citation:** Dantio Nguela, C.B.; Manga, N.H.; Marchal, C.; Abega, A.V.; Nsami, N.J.; Robert, D. Effect of Biogenic Silica Behavior in the Incorporation of Mesoporous Anatase TiO<sub>2</sub> for Excellent Photocatalytic Mineralization of Sodium Diclofenac. *Catalysts* **2022**, *12*, 1001. <https://doi.org/10.3390/catal12091001>

Academic Editor: Simonetta Palmas

Received: 5 August 2022

Accepted: 30 August 2022

Published: 5 September 2022

**Publisher's Note:** MDPI stays neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



**Copyright:** © 2022 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

## 1. Introduction

Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) present in wastewater have potential negative impacts on humans and ecosystems, even when present in trace amounts [1]. Among these contaminants, sodium diclofenac (SDCF) is a non-steroidal anti-inflammatory drug commonly used as an analgesic, anti-arthritic, and anti-rheumatic drug [2]. Its biodegradation and natural attenuation are quite limited [3]. Among the different processes implemented for the removal of SDCF, heterogeneous photocatalysis is considered an effective method to achieve its mineralization [4,5]. During the last two decades, heterogeneous photocatalysis has been demonstrated to be a “green” and effective method for water purification and disinfection [6]. This process is based on the absorption of light by a semiconductor, usually TiO<sub>2</sub>, to produce electron–hole pairs, reacting at the interface to produce oxidizing species such as hydroxyl or superoxide radical. One of the main advantages of photocatalysis is the capacity to mineralize, without selectivity, the majority of organic compounds.

TiO<sub>2</sub> is one of the most widely used photocatalysts, due to its high activity, chemical stability, low toxicity, strong oxidizing power to decompose organic pollutants, and environmental friendliness [7]. It has been widely studied for water purification, hydrogen

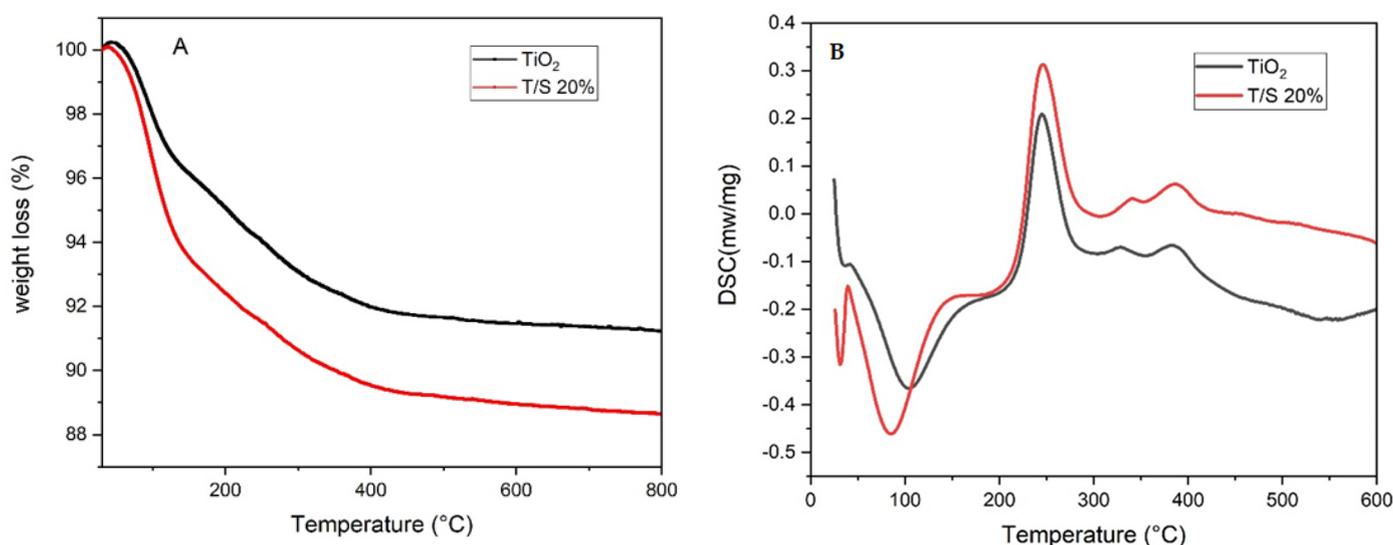
production, self-cleaning surfaces, etc. [8]. However, TiO<sub>2</sub> anatase powders, although having high surface areas, are not stable at high temperatures and easily lose their quantum efficiency and adsorption capacity, by phase transformation and crystallite growth [9], which considerably limits their photocatalytic efficiency [10]. Recently, our research group synthesized the carbon nanotube/TiO<sub>2</sub> composite nanomaterial in which Ti<sup>3+</sup> ions and oxygen vacancies appeared within the TiO<sub>2</sub> band gap as a sub-band (sub-level). This composite showed a consistent improvement in the degradation of methyl orange under visible light irradiation [11]. Another strategy to solve this problem is to combine TiO<sub>2</sub> with SiO<sub>2</sub> [12,13]. SiO<sub>2</sub> is a very important inorganic material used for a wide range of commercial applications such as molecular sieves, catalysts, and in biomedical and electrical applications. Biogenic SiO<sub>2</sub> has been studied as potential support due to its high specific surface area, porous structure, thermal stability, ability to effectively decrease aggregation, and transparency in the UV light range [14–16]. This biogenic silica could be a by-product of rice production, especially rice husks, with a relative humidity of approximately 20–25% by weight of the total dry weight of the rice [16,17]. According to Ndindeng et al., there are 5 million tons of rice produced per year by sub-Saharan African countries, leading to high waste rice husks discharged into the environment [18]. Due to its low mechanical strength, low nutritional value and low bulk density, its use is limited [19]. However, rice husks contain a large amount of silica, approximately 98% of the total inorganic compounds [20], which can be used as raw material to produce value-added silicon-based materials with interesting texture and morphology. The implementation of such substances from rice husks is very interesting for the fact that they come from biomass, which is a renewable energy source [21]. Over the past decade, this area of research has progressed considerably and expanded, driven by the global emphasis on sustainable and renewable resources. As a chemically inert material, porous silica plays an important role in various applications, including in adsorption and as catalyst support. It can be artificially synthesized with a certain degree of control in its nano-morphology [22], and this usually involves a complicated process. Most of the time, a large amount of amorphous silica is produced by multi-step thermal reduction of raw silica at high temperatures and high pressures under extremely acidic and energy-intensive conditions, which have a high impact on the environment [18]. Therefore, it is important to develop an affordable, sustainable, and environmentally friendly technique for the manufacture of porous silica to meet the growing demand for its widespread applications. Until now, many works have been interested in the synthesis of TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> composites with different methods such as thermal and solvothermal hydrolysis [23], the sol-gel method [24], the hydrothermal method [25], and spray coating [26]. However, most of these methods use tetraethyl orthosilicate (TEOS) as a silica precursor and require several steps in the syntheses, high temperatures and pressures, and are also expensive.

The present work is based on the synthesis of TiO<sub>2</sub> nanoparticles homogeneously and uniformly dispersed on the surface of biogenic silica nanoparticles by a simple sol-gel method, in which the surface reduction of Ti<sup>4+</sup> ions to Ti<sup>3+</sup> occurred to generate electronic states below the conduction band of TiO<sub>2</sub>. The Ti<sup>3+</sup> ions act as a sub-band gap to reduce the recombination rate of photogenerated electrons/holes pairs. The nanomaterials were characterized using thermogravimetric analysis, X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), Brunauer–Emmett–Teller Analysis (BET), Fourier transform infrared (FT-IR), and energy dispersive X-ray analysis (EDX). The photocatalytic performance of the synthesized nanomaterials on the degradation of sodium diclofenac as a model pollutant in an aqueous solution under UV-A irradiation is also reported.

## 2. Results and Discussion

### 2.1. Thermal Analysis

Thermogravimetric (TG) and differential scanning calorimetric (DSC) analysis data of TiO<sub>2</sub> gels prepared without SiO<sub>2</sub> and with 20% SiO<sub>2</sub> are shown in Figure 1. The DSC curve shows that the TG exhibit three similar thermal accidents, although they are different from each other in terms of weight changes. The first loss at approximately 100 °C corresponds to the removal of adsorbed water, on pure TiO<sub>2</sub> and the 20% T/S composite, respectively. The second loss with a large exothermic peak at 245 °C corresponds to the partial elimination of hydroxyl groups. It can be seen that the weight loss of T/S 20% is higher than that of TiO<sub>2</sub>. This may be due to the presence of more hydroxyl groups introduced by SiO<sub>2</sub> that are easier to eliminate at 245 °C [27]. Finally, the last loss corresponds to the transformation of amorphous TiO<sub>2</sub> to crystalline TiO<sub>2</sub> anatase observed at 381.8 °C for pure TiO<sub>2</sub> and increases to 386.1 °C for the T/S 20% composite in agreement with the X-ray diffraction results (see next section).



**Figure 1.** ATG (A) and DSC (B) curves of pure TiO<sub>2</sub> and 20% T/S composite.

### 2.2. Structural Analysis

It can be seen (Figure 2A) that the silica nanoparticles show an amorphous phase with a wide diffraction peak between 15 and 30°, which is in good agreement with the literature [20]. The DRX pattern of pure TiO<sub>2</sub> shows the presence of anatase and rutile phases for TiO<sub>2</sub> calcined at 650 °C. The diffraction peaks at 25.3°, 38.83°, 48.11°, 53.95°, 62.79°, 69.0°, and 70.46° correspond to the (101), (004), (200), (211), (204), (220), and (215) planes of the anatase, respectively (ICSD:033547). The diffraction peaks at 27.54°, 36.17°, 39.28°, 41.32°, 44.14°, 54.54°, 56.66°, 64.15°, and 69.0° correspond to the (110), (101), (200), (111), (211), (220), (002), (310), and (301) planes of the rutile, respectively. The diagram of TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> composites shows that silica nanoparticles play a major role in the thermal stability of pure TiO<sub>2</sub>. When the silica content is less or equal to 5%, a weak rutile phase peak is observed, which disappears by increasing the silica content to 20%. This shows that silica can delay the transformation of the anatase phase to rutile and reduce the size of TiO<sub>2</sub> crystallites (Figure 3). The decrease in crystallite size can be attributed to the good dispersion of TiO<sub>2</sub> on the silica surface, which prevents any possible agglomeration of the nanoparticles [28].

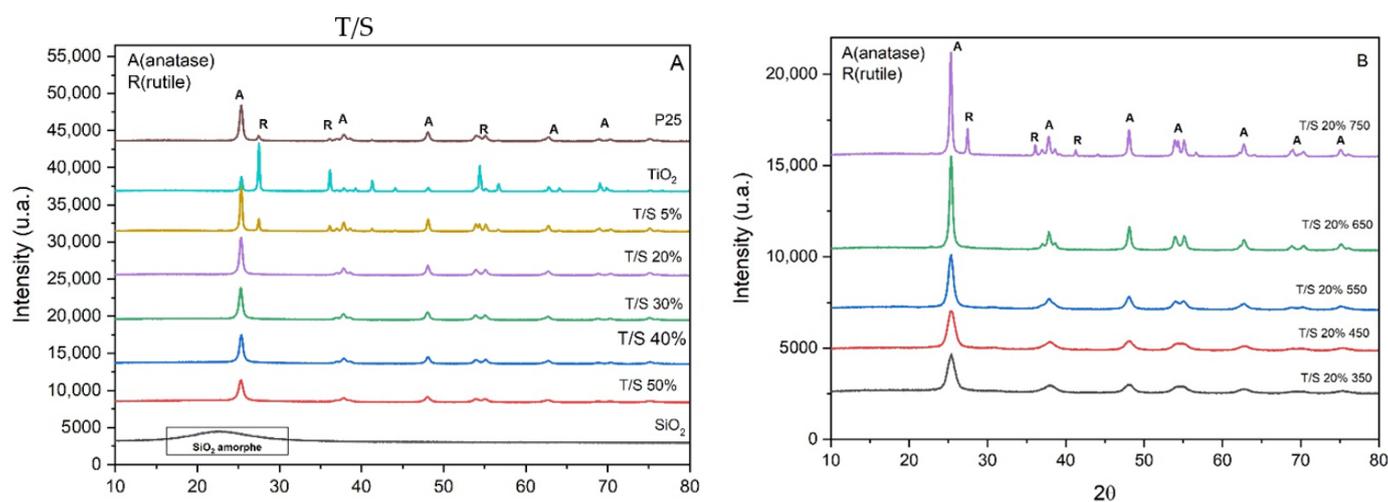


Figure 2. X-ray diffractogram of samples (A): SiO<sub>2</sub>, T/S–X at 650 °C (B): TS 20%–T.

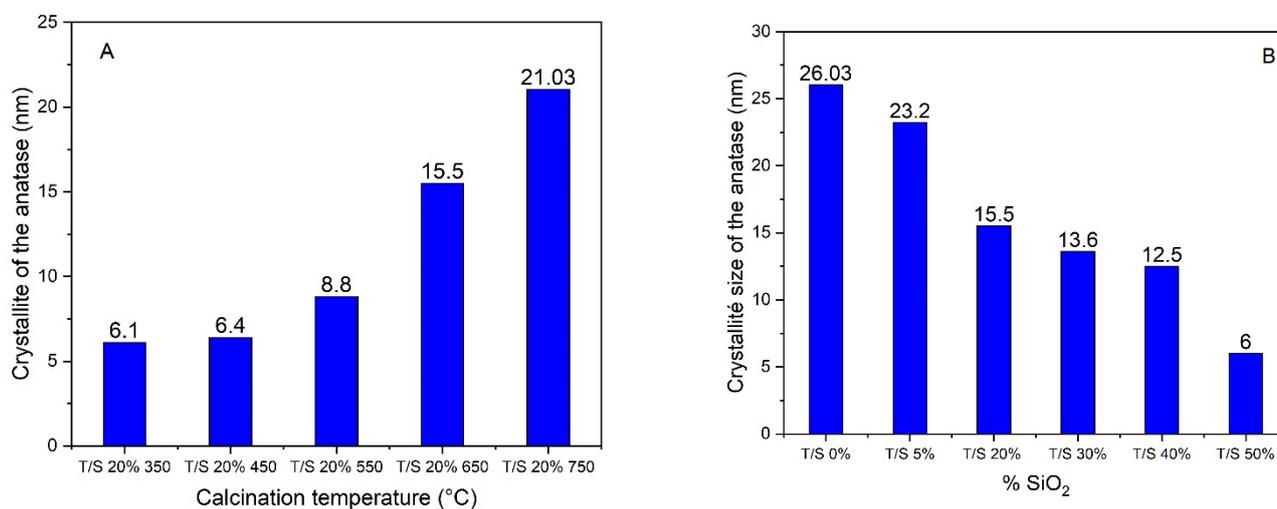


Figure 3. Anatase crystallite sizes of samples (A): T/S 20%–T (T = Temperature); (B): T/S–X (X = wt% SiO<sub>2</sub>) calcined at 650 °C.

In Figure 2B, it can be seen that the main phase of the T/S 20% composite calcined at 350 °C is pure anatase. When the temperature increases, the anatase peaks become progressively strong and narrow, and the anatase crystallite size increases from 6.1 nm to 21.03 nm at 750 °C (Figure 3) with the appearance of rutile peaks. This is confirmed by a change in lattice parameters ‘a’ and ‘c’ of the composites (Table 1), causing a decrease in microstrain and dislocation density as the temperature increases. This implies that the transition temperature of the anatase to rutile is between 650 and 750 °C. The microstrains ( $\delta$ ) and dislocation density ( $\epsilon$ ) were obtained by Equations (1) and (2), while the average crystallite size ( $D$ ) of the anatase nanoparticles was obtained by the Debye–Scherrer equation (Equation (3)) using the peak attributed to the anatase crystal planes (101) by the following relations:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (1)$$

$$\epsilon = \frac{\beta}{4 \tan\theta} \quad (2)$$

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (3)$$

where  $\lambda$  is the X-ray wavelength,  $\theta$  is a specific angle,  $\beta$  is the width at half maximum (FWHM) for the anatase peak (101), and  $k$  is the constant depending on the shape of the crystallites ( $k$  is 0.9 when the particles are spherical).

**Table 1.** Crystallographic parameters of the synthesized materials.

Samples	$2\theta$ (°)	a = b	c	c/a Ratio	Anatase Nanoparticles Size (nm)	Microstrain $\times 10^{-3}$	Dislocation Density $\times 10^{-3}$
T/S 20% 450	25.37	3.7850	9.5140	2.514	6.37	23.97	24.61
T/S 20% 550	25.32	3.7858	9.5074	2.511	8.85	17.35	12.78
T/S 20% 650	25.34	3.7842	9.5146	2.514	15.48	9.90	4.17
T/S 20% 750	25.31	3.7850	9.5140	2.514	21.03	7.31	2.26
TiO <sub>2</sub> pur 650	25.35	3.7850	9.5140	2.514	26.03	5.88	1.48

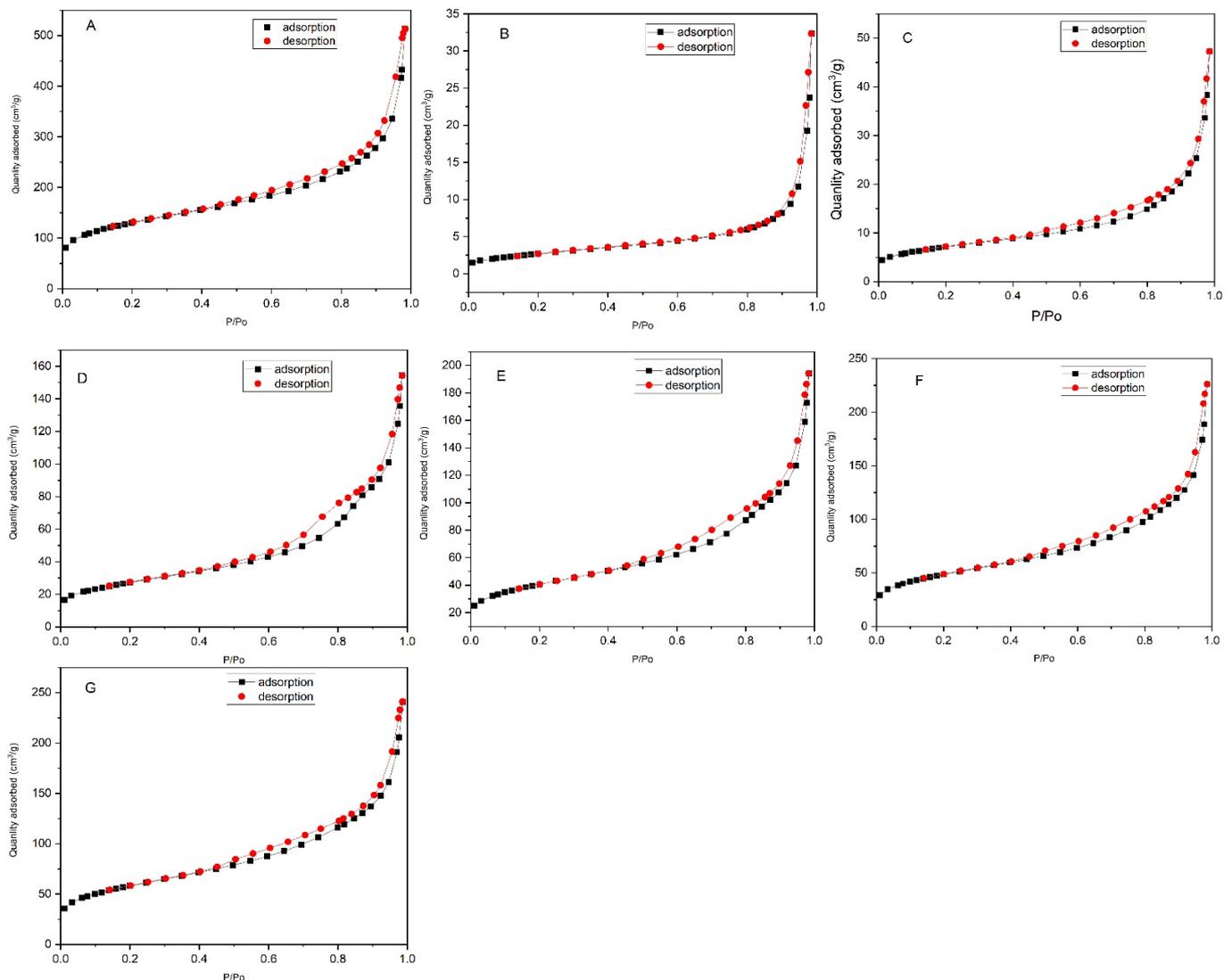
The results in Table 1 and Figure 2 clearly show that the average crystallite size increases with temperature and decreases with silica content. This clearly indicates that the presence of SiO<sub>2</sub> allows good dispersion of TiO<sub>2</sub> particles on its surface (see SEM in Section SEM and EDX Analysis), thus giving photocatalytic nanomaterials with a large specific surface area.

### 2.3. Mesoporous Structure

Figure 4 shows the adsorption–desorption isotherms of N<sub>2</sub> for SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, and T/S-X calcinated at 650 °C. The type IV isotherms show an H<sub>3</sub>-type hysteresis loop corresponding to capillary condensation on the mesopores. This confirms the mesoporous characteristic of the materials, which possesses significant importance in the adsorption of organic molecules. Furthermore, this result suggests that SiO<sub>2</sub> effectively preserves the TiO<sub>2</sub> mesostructures, especially when SiO<sub>2</sub> content reaches 20%. Moreover, the pore volume increases with the SiO<sub>2</sub> content of composite materials, whereas the pore diameter decreases. These results suggest an increase in surface availability of the target pollutant, leading to an improvement in adsorption capacity. The effect of silica on the specific surface area shows that the surface area of the photocatalysts composite increases with SiO<sub>2</sub> content, which further demonstrates the importance of SiO<sub>2</sub> in TiO<sub>2</sub> dispersion (Table 2).

### SEM and EDX Analysis

It can be seen in Figure 5 that SiO<sub>2</sub> is similar to highly porous cloud-like platelets stacked more or less densely (Figure 5A). Figure 5B shows that pure TiO<sub>2</sub> shows obvious agglomerated particles with denser and larger particles, which leads to a decrease in surface area in agreement with the BET result. In contrast, the 20% T/S composite has a relatively uniform TiO<sub>2</sub> nanoparticle distribution with less aggregation and a porous microstructure (Figure 5C). This material exhibits the characteristics of a large 2D porous plate covered with a small bead. It is noted that said platelets are bonded in-plane with a strong decrease in platelet stacking. This result indicates that silica can improve the regularity of mesopores, inhibiting the growth of nanocrystallites and agglomeration of TiO<sub>2</sub> nanoparticles. The chemical composition of T/S20% was determined by EDX analysis (Figure 5D). The results show that the main elements on its surface area are O, Si, and Ti. The Si element confirms the existence of SiO<sub>2</sub> in the structure of TiO<sub>2</sub>. The mass percentages of the different elements are 37%, 1.5%, and 61.5%, respectively, in the composite (see composition in Figure 5D) for the elements O, Si, and Ti.



**Figure 4.** Nitrogen adsorption–desorption isotherm curves for (A) SiO<sub>2</sub>, (B) TiO<sub>2</sub>, (C) T/S 5%, (D) T/S 20%, (E) T/S 30%, (F) T/S 40%, (G) T/S 50%.

**Table 2.** Effect of silica on the specific surface area ( $S_{\text{BET}}$ ) of materials compared to pure TiO<sub>2</sub>.

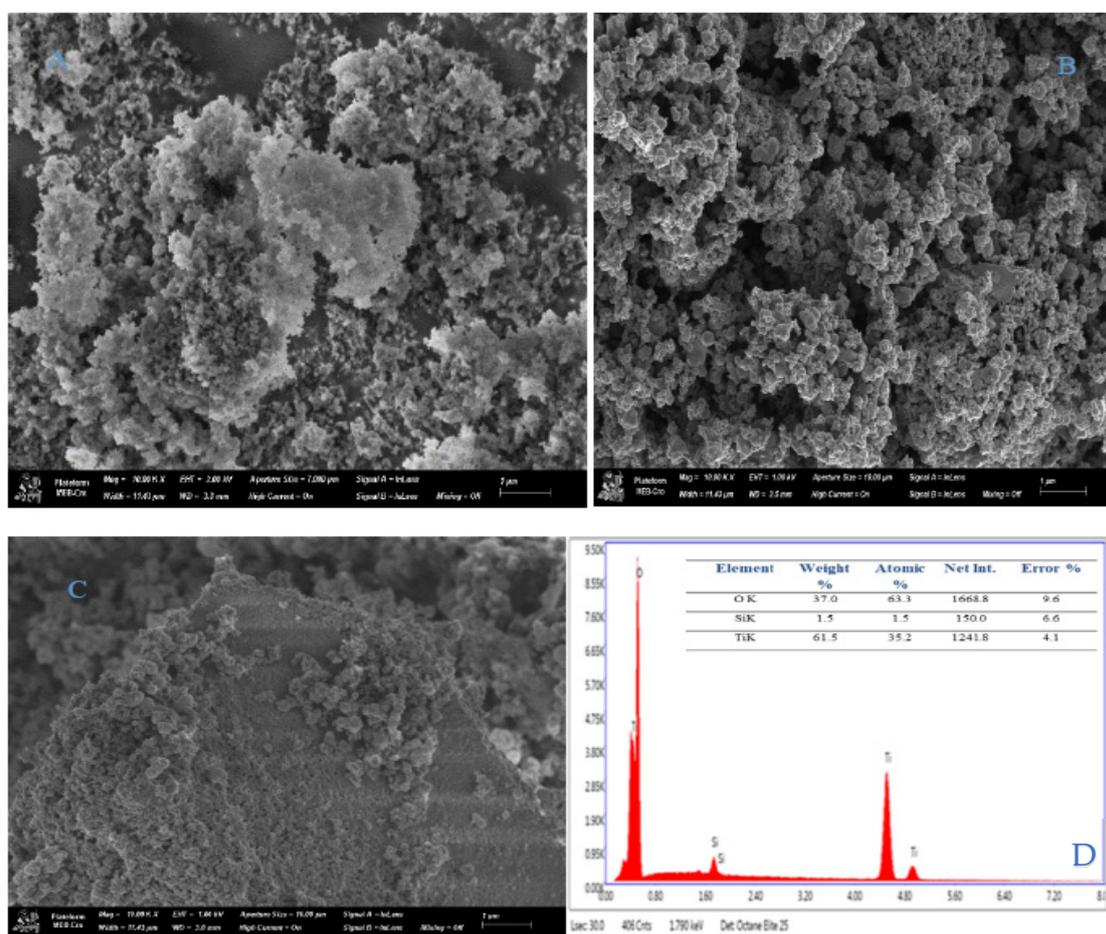
Samples	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	T/S5%	T/S 20%	T/S 30%	T/S 40%	T/S 50%
specific surface area (m <sup>2</sup> /g)	455.22	8.99	25.41	97.72	144.29	171.75	205.69
Pores volume (cm <sup>3</sup> /g)	0.718	0.047	0.071	0.23	0.29	0.33	0.35
Pores diameter (nm)	9.64	24.112	13.89	11.19	9.99	10.03	8.94

#### 2.4. Surface Property

The IR spectrum of SiO<sub>2</sub> is given in Figure 6A, and the bands at 1063 and 799 cm<sup>−1</sup> correspond to the characteristic asymmetric and symmetric stretching vibrations of the Si-O-Si bond, respectively. The bands at 958 and 450 cm<sup>−1</sup> are attributed to the stretching vibrations of Si-O-H and Si-O bonds, while the bands at 1632 and 3414 cm<sup>−1</sup> correspond, respectively, to the bending vibration of the Si-O-Si bond and stretching vibrations of the O-H bond adsorbed water [29].

Comparing the IR spectrum (Figure 6A) of SiO<sub>2</sub> to the IR spectra (Figure 6B,C) of samples with different SiO<sub>2</sub> contents and varying the calcination temperature, a weak band at approximately 3650 cm<sup>−1</sup> is observed, which corresponds to the O-H bonds of the

coordination water. The broad bands at approximately  $1630$  and  $3400\text{ cm}^{-1}$  correspond to the deformation and stretching vibrations, respectively, of the O-H bond of adsorbed, bound, or free water. The characteristic bands at  $2985$  and  $2894\text{ cm}^{-1}$  correspond to the stretching vibrations of the  $-\text{CH}_2$  bond. The bands at approximately  $1070\text{ cm}^{-1}$  are attributed to the asymmetric vibration of Si-O-Si bonds in  $\text{SiO}_2$  [30]. It can be noted that the number of hydroxyl bonds and the surface Si-O-Si bonds increases as the  $\text{SiO}_2$  content increases (Figure 6B), and the O-H bonds in the T/S 20% sample remain constant until the calcination temperature reaches  $650\text{ }^\circ\text{C}$ . These results suggest that silica can effectively limit the loss of surface hydroxyl groups during calcination, thus the hydroxyl groups on the surface of the samples can be preserved, which is beneficial for the photocatalytic reaction in that these groups can increase molecule adsorption via coulombic attractions. This can be confirmed by the band at approximately  $3400\text{ cm}^{-1}$ , which becomes broader. The decrease in the intensity of hydroxyl groups with increasing temperature (Figure 6C), can be caused by the aggregation of  $\text{TiO}_2$  nanoparticles, which release the surface hydroxyl groups from  $\text{SiO}_2$  and then become easily volatile at this temperature, according to the DRX analysis.

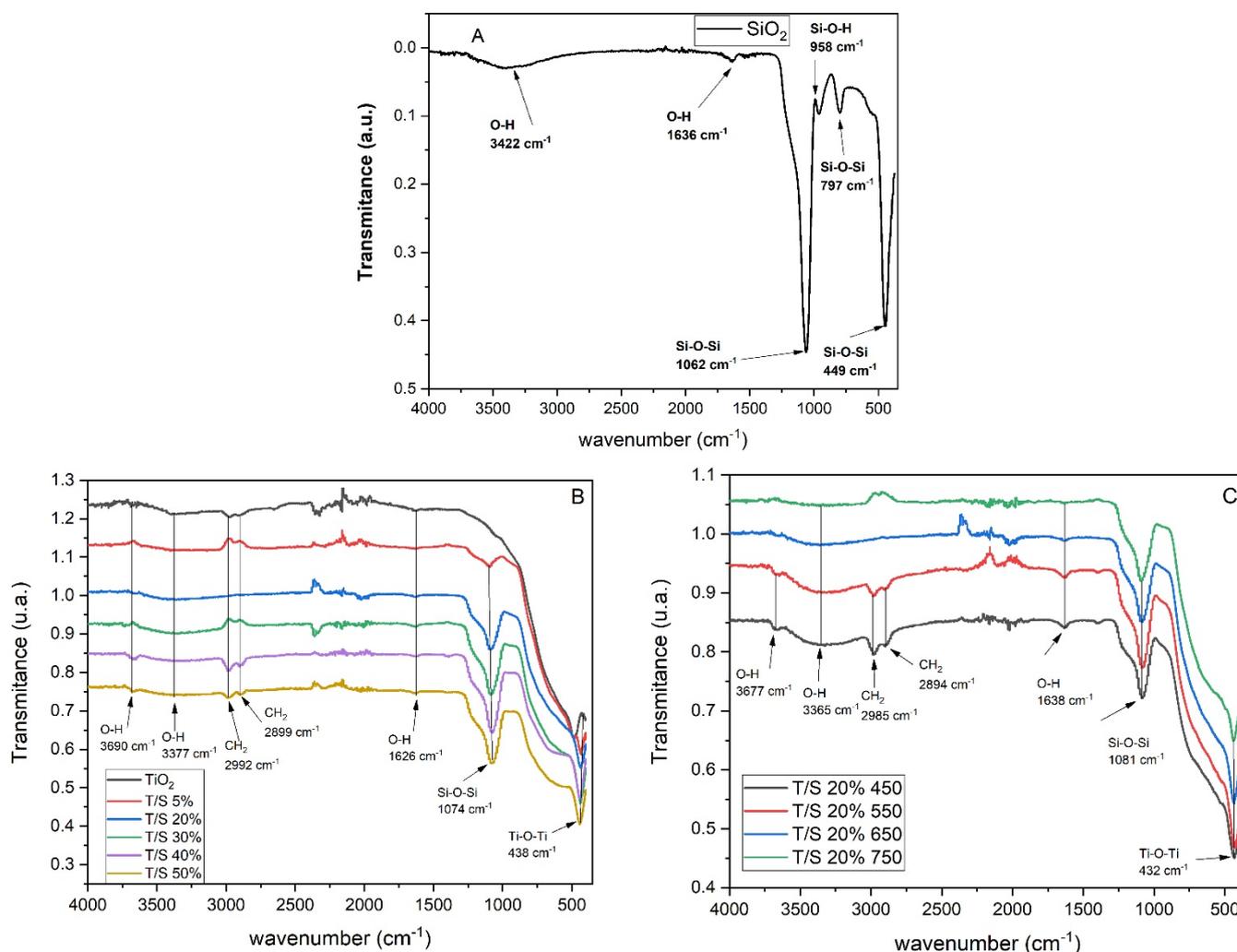


**Figure 5.** Scanning electron microscopy (SEM) of (A)  $\text{SiO}_2$ , (B)  $\text{TiO}_2$ , (C) T/S 20%, and (D) EDX-T/S 20%.

### 2.5. Surface Composition and Element Surface Oxidation State Analysis

To determine the surface composition as well as the oxidation state of the constituent elements of each material, XPS analysis was performed. This analysis clarified the existence, or not, of the Ti-O-Si bond in the  $\text{SiO}_2$ -modified  $\text{TiO}_2$  mesoporous. The XPS analysis of the T/S 20% composite calcined at  $650\text{ }^\circ\text{C}$  (Figure 7A) shows the presence of three main peaks,

notably Ti 2p (456.33 eV), O 1s (528.84 eV), and Si 2p (102.84 eV), confirming that the TiO<sub>2</sub> nanoparticles are well coated on the surface of the silica nanoparticles.



**Figure 6.** IR spectrum of (A) silica, the composites (B) T/S-X; (C) T/S-20%-T.

Figure 7B shows the deconvolution of the Ti 2p region, where the bands centered at 463.50 and 458.00 eV are assigned to Ti<sup>4+</sup> 2p<sub>1/2</sub> and Ti<sup>4+</sup> 2p<sub>3/2</sub>, respectively. On the other hand, the peaks at 461.03 and 455.50 eV are attributed to Ti<sup>3+</sup> 2p<sub>1/2</sub> and Ti<sup>3+</sup> 2p<sub>3/2</sub>, respectively, which may illustrate that Ti<sup>3+</sup> ions are introduced due to the surface reduction of Ti<sup>4+</sup> ions in the TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> composite at high temperatures. Figure 7C shows the deconvolution of the O 1s peak, which can be divided into four peaks at 533.52, 531.00, 529.54, and 526.50 eV, which correspond to Si-O-Si, Ti-OH, and O<sub>2</sub><sup>2-</sup> (O-Ti-O) bonds and oxygen vacancies, respectively. On this last point, it should be noted that with the increase in temperature, vacancies were created within TiO<sub>2</sub> according to the following equation:

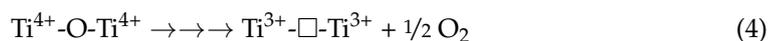
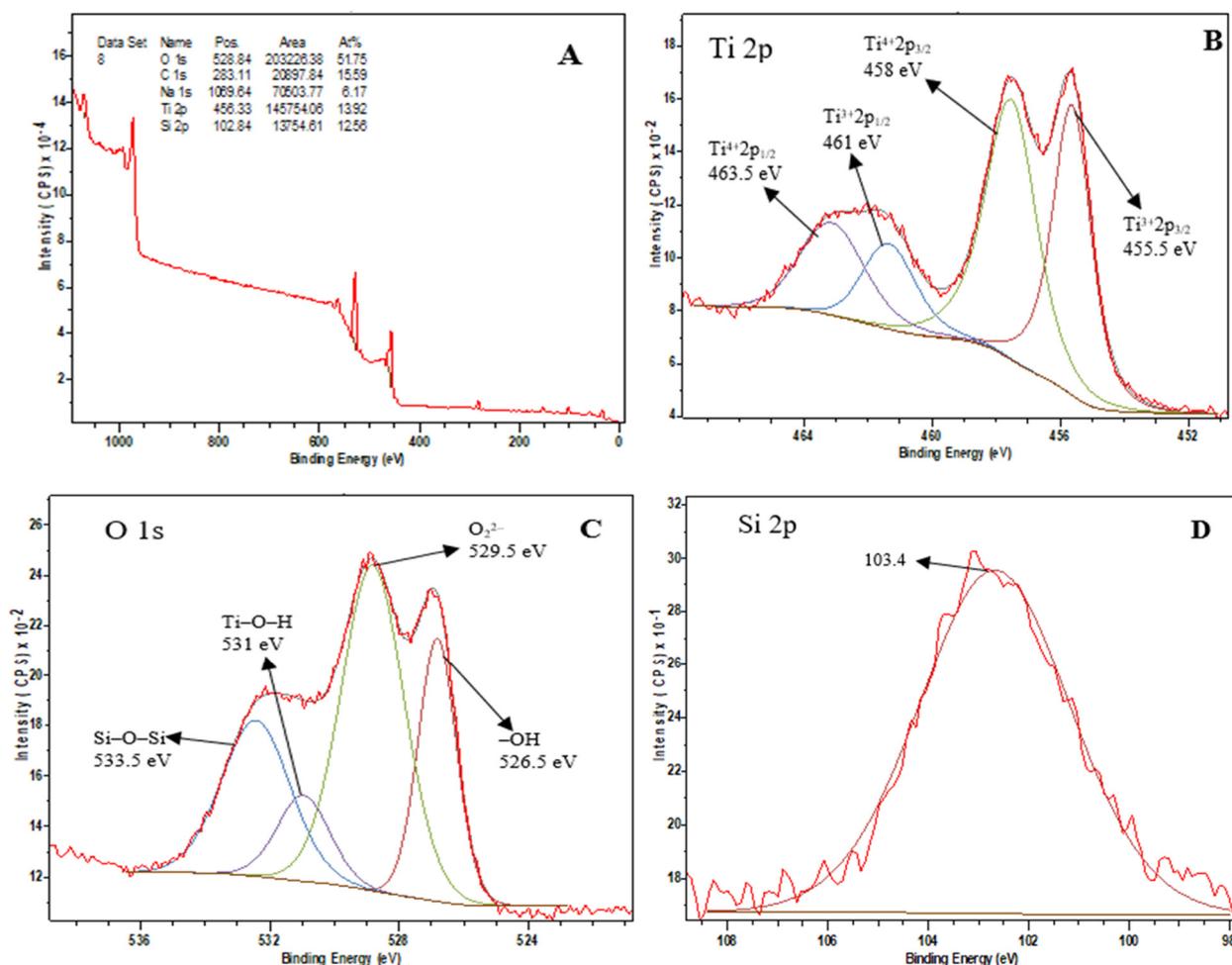


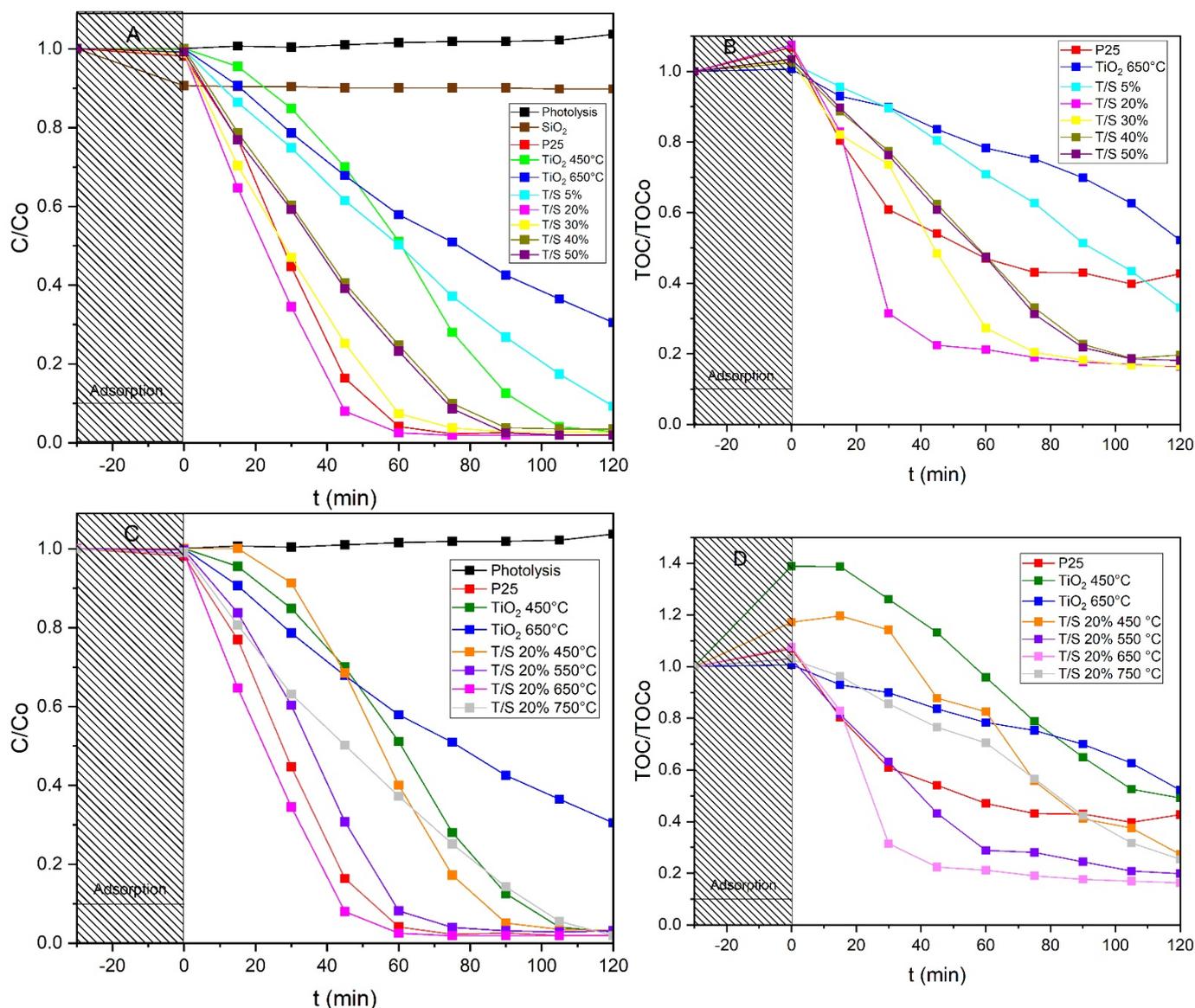
Figure 7D displays the Si 2p peak observed at 103.4 eV, indicating the existence of Si-O-Si bonding in the composite. Therefore, the results obtained from the XPS spectra are consistent with the infrared spectroscopy analysis.



**Figure 7.** XPS spectrum of T/S 20% (A), Ti 2p (B), O 1s (C), and Si 2p (D) composites.

### 2.6. Photocatalytic Test for SDCF Mineralization

The photocatalytic efficiency of  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  composites,  $\text{TiO}_2\text{-P25}$ , and pure  $\text{TiO}_2$  was evaluated by degradation and mineralization of sodium diclofenac in an aqueous solution under UV-A radiation ( $60 \text{ W/m}^2$ ,  $\lambda_{\text{max}} = 368 \text{ nm}$ ). It can be seen from Figure 8A that the composite containing 20% of  $\text{SiO}_2$  shows higher photocatalytic activity and also better mineralization than  $\text{TiO}_2\text{-P25}$  (83.68% mineralization efficiency while  $\text{TiO}_2\text{-P25}$  has only 57.33% after 120 min). These results reveal that silica can effectively enhance the photocatalytic activity of  $\text{TiO}_2$  even at high temperatures. It can be seen that the calcination temperature has a significant effect on photocatalytic activity. As the calcination temperature increases up to  $650 \text{ }^\circ\text{C}$ , the 20% T/S composite always shows better photocatalytic activity and photocatalytic mineralization (Figure 8C) due to its large surface area, high crystallinity, and the presence of abundant hydroxyl groups on its surface. After calcination at  $750 \text{ }^\circ\text{C}$ , the photocatalytic activity decreases considerably due to the appearance of the rutile phase which is less active than the anatase phase. On the other hand, the increase in the size of the  $\text{TiO}_2$  nanoparticles leads to a decrease in the surface contact with the pollutant and surface hydroxyl groups, which causes a decrease in the interactions with the target molecule. However, it still shows better photocatalytic mineralization than  $\text{TiO}_2\text{-P25}$ , with 74.56% mineralization after 120 min.



**Figure 8.** Photocatalytic degradation mineralization of SDCF in the presence of catalysts with different SiO<sub>2</sub> content compared to pure TiO<sub>2</sub> and commercial P25 (A,B) and in the presence of TS 20%–TiO<sub>2</sub> catalyst calcined at different temperatures compared to pure TiO<sub>2</sub> and commercial P25 (C,D).

Good photocatalytic efficiency of the TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> composites can be attributed to several factors. First, the size of the TiO<sub>2</sub> nanoparticles within the composites was smaller than that of pure TiO<sub>2</sub> calcined at 650 °C. The decrease in particle size can shorten the time for the electron/hole pairs to reach the sample surface, which effectively reduces recombination charges and increases the rate of reduction or oxidation, thus improving the overall photocatalytic performance of the composite nanomaterial [31]. In addition, the absence of the rutile phase in the composite at 650 °C promotes high photocatalytic activity.

Second, it is well known that the photocatalytic reaction is a surface reaction; thus, a large surface area is generally beneficial for photocatalytic reactions as it can provide more adsorption sites and photocatalytic reaction centers [16].

Third, TiO<sub>2</sub> combined with SiO<sub>2</sub> could effectively retain its mesoporous structure even at high calcination temperatures, which promotes the good diffusion of organic molecules into its structure, and results in high photocatalytic activity. Moreover, it has been reported that organic molecules have easier adsorption on the surface of TiO<sub>2</sub> in the presence of silica [32].

Finally, the composites have more surface hydroxyl groups compared to pure TiO<sub>2</sub> as FTIR analysis confirmed (see Section 2.4). It is widely believed that surface hydroxyl groups can capture photo-induced holes and produce active hydroxyl radicals and prevent electron–hole recombination at the same time [16].

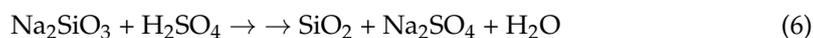
### 3. Materials and Methods

#### 3.1. Materials

All reagents used were of analytical grade and used without further purification: Titanetetraisopropoxide Ti(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub> (Aldrich, 97%), ethanol (SdS-France, 99.9%), H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (prolabo, 98%), NaOH (prolabo 98%), HCl (Prolabo, 37%), sodium Diclofenac (Aldrich 98%), and TiO<sub>2</sub>-P25 (average size 20 nm, purity 97%, surface area 50 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> and 80% anatase, 20% rutile, Evonik industries). The rice husk samples used in this study were collected in the northwest Cameroon region in the locality of Ndop (6°00'00" North, 10°25'00" East), more precisely in the Ngo-ketunjia department.

#### 3.2. Extraction of Nanosilica from Rice Husks

First, 150 g of rice husks previously washed with distilled water were refluxed with 500 mL (0.5 M) HCl at 70 °C for 2 h to remove metal impurities. After the complete reaction, the rice husks were washed several times with distilled water to remove HCl, and dried at 110 °C for 24 h. Then, the treated rice husks were calcinated at 800 °C with a heating rate of 10 °C/min for 2 h, to remove the carbonaceous material. White ash (silica) of high purity was obtained. The resulting ash was magnetically stirred with a 250 mL solution of 1 M NaOH for 2 h and filtered. The obtained solution was neutralized with 0.5 M sulfuric acid until the pH was equal to 2, after which a nanosilica gel was formed. This gel was then washed with distilled water until pH 7 was reached and then dried in an oven at 70 °C for 48 h to form a silica nanoparticle powder as shown in the following reactions:



#### Synthesis of TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> Nanophotocatalysts

TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> composites were synthesized using the sol-gel method for the reaction between titanium dioxide and silica. First, 15 mL of anhydrous ethanol was mixed with a certain amount of nanosilica (solution A). Meanwhile, 5 mL of Ti(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub> was dissolved in 15 mL of anhydrous ethanol and 30 mL of distilled water under stirring (solution B). Then, solution A was added dropwise into solution B under vigorous stirring at room temperature. The weight percentage of silica added varied from 5 to 50% relative to TiO<sub>2</sub>. The reaction solution was kept under stirring for 5 h and then aged at 25 °C for 24 h. Finally, the resulting gel was dried at 110 °C for 24 h, calcined at a certain temperature in air for 2 h with a heating rate of 5 °C/min, and labeled TS x–T, where x represented the theoretical molar percentage of silica in the catalyst and T indicated the calcination temperature (in the range of 350–750 °C).

#### 3.3. Characterizations

TG/DSC analyses were performed in an air atmosphere with a heating rate of 10 °C/min from room temperature to 800 °C on a LABSYS evo instrument. X-ray diffraction patterns were recorded with a Rigaku Miniflex II X-ray diffractometer (Cu K $\alpha$  radiation,  $\lambda = 0.154056$  nm). Crystallite size was estimated by applying the Debye-Scherrer equation to the (101) anatase peak. SEM analyses were performed on an ion beam scanning electron microscope (JEOL 6700F equipped with a field emission gun with an extract potential of 2.5 kV) combined with an EDX analyzer. The FT-IR spectra of the materials were recorded at room temperature in the wavelength range of 400 to 4000 cm<sup>-1</sup> with a Thermo Fisher Nicolet S10 spectrophotometer. Textural properties were obtained using an ASAP-2420 analyzer from Micromeritics. The specific surface area ( $S_{\text{BET}}$ ) was calculated from the

Brunauer–Emmett–Teller (BET) equation from the physisorption of N<sub>2</sub> at 77 K. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) measurements were performed on an ultra-high vacuum (UVH) spectrometer equipped with a VSW Class WA hemispheric electron analyzer. The X-ray source used was a double Al K $\alpha$  X-ray (1486.6 eV) aluminum anode as incident radiation. The general high-resolution spectra were recorded in constant energy mode (100 and 20 eV, respectively). In order to correct for the shift in binding energy due to electrostatic charge, the internal reference used is the C1s peak at 284.9 eV, characteristic of sp<sup>2</sup> hybridized C. The background is subtracted according to the Shirley method.

### 3.4. Photocatalytic Measurement

First, 100 mg of the photocatalyst (0.5 g/L) was added to the sodium diclofenac solution (200 mL, 10 mg/L) in a 400 mL Pyrex beaker. The suspension was stirred in the dark for 30 min to reach the adsorption–desorption equilibrium. Then, the solution was irradiated with a low-power UV-A lamp (60 W/m<sup>2</sup>,  $\lambda_{\max}$  = 368 nm). The distance between the light source and the suspension was 20 cm. At regular irradiation intervals, approximately 10 mL of suspension was taken with a syringe, then filtered with 0.22  $\mu$ m filters and analyzed by a UV-vis spectrophotometer of the brand ZUZI Spectrophotometer model 4211/50 at 276 nm, and the Total Organic Carbon concentration (TOC) was evaluated with a Shimadzu model TOC-L apparatus.

## 4. Conclusions

A simple sol-gel method was developed for the synthesis of anatase TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> composites via surface reduction of Ti<sup>4+</sup> ions to Ti<sup>3+</sup> using rice husks as the source of the nanosilica. The results show that the biogenic silica increases the specific surface area of the materials and acts as good support that provides enough space for better dispersion of TiO<sub>2</sub> on the surface to avoid any possible agglomeration of the nanoparticles. The composites showed clear thermal stability and significant transformation of the anatase phase to rutile between 650 and 750 °C. In addition, the TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 20% composite showed anatase thermal stability up to 650 °C and excellent photocatalytic mineralization compared to P25 (83.68% after 2 h instead of 57.33% for P25).

**Author Contributions:** Conceptualization, D.R. and C.B.D.N.; methodology, C.B.D.N.; software, C.M.; validation, N.J.N., formal analysis, C.M.; investigation, C.B.D.N.; data curation, A.V.A.; writing—original draft preparation, C.B.D.N.; writing—review and editing, D.R.; supervision, D.R. and N.H.M.; Project administration, D.R.; funding acquisition, D.R. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

**Funding:** This research was funded by Campus France “Eiffel” grant number 978617A.

**Acknowledgments:** The authors of this article would like to thank Campus France for the grant “Eiffel” awarded to Christian Brice DANTIO NGUELA.

**Conflicts of Interest:** The authors declare no conflict of interest.

## References

1. Papageorgiou, M.; Kosma, C.; Lambropoulou, D. Seasonal occurrence, removal, mass loading and environmental risk assessment of 55 pharmaceuticals and personal care products in a municipal wastewater treatment plant in Central Greece. *Sci. Total Environ.* **2016**, *543*, 547–569. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
2. Zhang, Y.; Geißen, S.-U.; Gal, C. Carbamazepine and diclofenac: Removal in wastewater treatment plants and occurrence in water bodies. *Chemosphere* **2008**, *73*, 1151–1161. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
3. Pal, A.; Gin, K.Y.-H.; Lin, A.Y.-C.; Reinhard, M. Impacts of emerging organic contaminants on freshwater resources: Review of recent occurrences, sources, fate and effects. *Sci. Total Environ.* **2010**, *408*, 6062–6069. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
4. An, J.; Zhou, Q. Degradation of some typical pharmaceuticals and personal care products with copper-plating iron doped Cu<sub>2</sub>O under visible light irradiation. *J. Environ. Sci.* **2012**, *24*, 827–833. [[CrossRef](#)]
5. Rosales, E.; Diaz, S.; Pazos, M.; Sanromán, M.A. Comprehensive strategy for the degradation of anti-inflammatory drug diclofenac by different advanced oxidation processes. *Sep. Purif. Technol.* **2019**, *208*, 130–141. [[CrossRef](#)]
6. Daghrir, R.; Drogui, P.; Robert, D. Modified TiO<sub>2</sub> for Environmental Photocatalytic Applications: A Review. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2013**, *52*, 3581–3599. [[CrossRef](#)]

7. Nakata, K.; Fujishima, A. TiO<sub>2</sub> photocatalysis: Design and applications. *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* **2012**, *13*, 169–189. [[CrossRef](#)]
8. Wang, Y.; Su, Y.; Qiao, L.; Liu, L.; Su, Q.; Zhu, C.; Liu, X. Synthesis of one-dimensional TiO<sub>2</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> branched heterostructures and their visible light photocatalytic activity towards Rhodamine B. *Nanotechnology* **2011**, *22*, 225702. [[CrossRef](#)]
9. Lee, J.-W.; Kong, S.; Kim, W.-S.; Kim, J. Preparation and characterization of SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> core-shell particles with controlled shell thickness. *Mater. Chem. Phys.* **2007**, *106*, 39–44. [[CrossRef](#)]
10. Wu, L.; Zhou, Y.; Nie, W.; Song, L.; Chen, P. Synthesis of highly monodispersed teardrop-shaped core-shell SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> nanoparticles and their photocatalytic activities. *Appl. Surf. Sci.* **2015**, *351*, 320–326. [[CrossRef](#)]
11. Abega, A.V.; Ngomo, H.M.; Nongwe, I.; Mukaya, H.E.; Sone, P.-M.A.K.; Mbianda, X.Y. Easy and convenient synthesis of CNT/TiO<sub>2</sub> nanohybrid by in-surface oxidation of Ti<sup>3+</sup> ions and application in the photocatalytic degradation of organic contaminants in water. *Synth. Met.* **2019**, *251*, 1–14. [[CrossRef](#)]
12. Kapridaki, C.; Pinho, L.; Mosquera, M.J.; Maravelaki-Kalaitzaki, P. Producing photoactive, transparent and hydrophobic SiO<sub>2</sub>-crystalline TiO<sub>2</sub> nanocomposites at ambient conditions with application as self-cleaning coatings. *Appl. Catal. B Environ.* **2014**, *156–157*, 416–427. [[CrossRef](#)]
13. Wang, J.; Sun, S.; Ding, H.; Chen, W.; Liang, Y. Preparation of a composite photocatalyst with enhanced photocatalytic activity: Smaller TiO<sub>2</sub> carried on SiO<sub>2</sub> microsphere. *Appl. Surf. Sci.* **2019**, *493*, 146–156. [[CrossRef](#)]
14. Ren, C.; Qiu, W.; Chen, Y. Physicochemical properties and photocatalytic activity of the TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> prepared by precipitation method. *Sep. Purif. Technol.* **2013**, *107*, 264–272. [[CrossRef](#)]
15. Tang, X.; Feng, Q.; Liu, K.; Tan, Y. Synthesis and characterization of a novel nanofibrous TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> composite with enhanced photocatalytic activity. *Mater. Lett.* **2016**, *183*, 175–178. [[CrossRef](#)]
16. He, C.; Tian, B.; Zhang, J. Thermally stable SiO<sub>2</sub>-doped mesoporous anatase TiO<sub>2</sub> with large surface area and excellent photocatalytic activity. *J. Colloid Interface Sci.* **2010**, *344*, 382–389. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
17. Yu, J.; Zhang, J.; He, J.; Liu, Z.; Yu, Z. Combinations of mild physical or chemical pretreatment with biological pretreatment for enzymatic hydrolysis of rice hull. *Bioresour. Technol.* **2009**, *100*, 903–908. [[CrossRef](#)]
18. Ndindeng, S.A.; Wopereis, M.; Sanyang, S.; Futakuchi, K. Evaluation of fan-assisted rice husk fuelled gasifier cookstoves for application in sub-Saharan Africa. *Renew. Energy* **2019**, *139*, 924–935. [[CrossRef](#)]
19. Alosaimi, E.H.; Alsohaimi, I.H.; Dahan, T.E.; Chen, Q.; Younes, A.A.; El-Gammal, B.; Melhi, S. Photocatalytic Degradation of Methylene Blue and Antibacterial Activity of Mesoporous TiO<sub>2</sub>-SBA-15 Nanocomposite Based on Rice Husk. *Adsorpt. Sci. Technol.* **2021**, *2021*, 9290644. [[CrossRef](#)]
20. Efremova, S.V. Rice hull as a renewable raw material and its processing routes. *Russ. J. Gen. Chem.* **2012**, *82*, 999–1005. [[CrossRef](#)]
21. Sonobe, T.; Worasuwanarak, N. Kinetic analyses of biomass pyrolysis using the distributed activation energy model. *Fuel* **2008**, *87*, 414–421. [[CrossRef](#)]
22. Habeeb, G.A.; Mahmud, H.B. Study on properties of rice husk ash and its use as cement replacement material. *Mater. Res.* **2010**, *13*, 185–190. [[CrossRef](#)]
23. Hong, S.-S.; Lee, M.S.; Park, S.S.; Lee, G.-D. Synthesis of nanosized TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> particles in the microemulsion and their photocatalytic activity on the decomposition of p-nitrophenol. *Catal. Today* **2003**, *87*, 99–105. [[CrossRef](#)]
24. Mahanta, U.; Khandelwal, M.; Deshpande, A.S. TiO<sub>2</sub>@SiO<sub>2</sub> nanoparticles for methylene blue removal and photocatalytic degradation under natural sunlight and low-power UV light. *Appl. Surf. Sci.* **2022**, *576*, 151745. [[CrossRef](#)]
25. Kominami, H.; Yukishita, K.; Kimura, T.; Matsubara, M.; Hashimoto, K.; Kera, Y.; Ohtani, B. Direct Sol-vothermal Formation of Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> on Porous SiO<sub>2</sub> Adsorbent and Photocatalytic Removal of Nitrogen Oxides in Air over TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> Composites. *Top. Catal.* **2008**, *47*, 155–161. [[CrossRef](#)]
26. Yang, Z.-Y.; Shen, G.-Y.; He, Y.-P.; Liu, X.-X.; Yang, S.-J. Preparation of TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> composite oxide and its photocatalytic degradation of rhodamine B. *J. Porous Mater.* **2016**, *23*, 589–599. [[CrossRef](#)]
27. Siddiq, A.; Sabir, S.; Hussain, S.T.; Muhammad, B. Highly active mesoporous SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> based nanocomposites for photocatalytic degradation of textile dyes and phenol. *Eur. J. Chem.* **2013**, *4*, 388–395. [[CrossRef](#)]
28. Florez, D.M.M.G.; Ale, R.B.G.; Idme, A.F.H.; Alarcon, L.A.L.; Huallpa, E.A.; Castro, Y.; Apestegui, P.G.R.; Rodriguez, J.M.R. SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> Films Supported on Ignimbrite by Spray Coating for the Photocatalytic Degradation of NO<sub>x</sub> Gas and Methyl Orange Dye. *Int. J. Photoenergy* **2020**, *2020*, 4756952. [[CrossRef](#)]
29. Cheng, J.; Zhao, L.; Li, G.; Li, F.; Yao, M. B/Co/Fe tridoped TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> composite films for improved photocatalytic degradation of organic pollutants under visible light. *Inorg. Chem. Commun.* **2020**, *119*, 108089. [[CrossRef](#)]
30. Yener, H.B.; Helvacı, Ş.Ş. Effect of synthesis temperature on the structural properties and photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> composites synthesized using rice husk ash as a SiO<sub>2</sub> source. *Sep. Purif. Technol.* **2015**, *140*, 84–93. [[CrossRef](#)]
31. Huang, C.; Bai, H.; Huang, Y.; Liu, S.; Yen, S.; Tseng, Y. Synthesis of Neutral SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> Hydrosol and Its Application as Antireflective Self-Cleaning Thin Film. *Int. J. Photoenergy* **2012**, *2012*, 620764. [[CrossRef](#)]
32. Hoffmann, M.R.; Martin, S.T.; Choi, W.; Bahnemann, D.W. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 69–96. [[CrossRef](#)]