

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 composites $\text{BiOCl}/\alpha,\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ et $\text{BiOCl}/\alpha,\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3/\text{Nanotubes de Carbone}$: Application à l'adsorption de la Rhodamine B et la minéralisation photocatalytique du Diclofénac sous irradiation Solaire. »

'THÈSE'

Présentée et soutenue en vue de l'obtention partielle du Doctorat/Ph. D en Chimie

Inorganique

Option : Chimie Physique et Théorique

Par :

KOUOH SONE Paul-Michel Adolphe

Matricule 07T209

Master en Chimie

Sous la supervision de :

NDI Julius NSAMI

Maître de Conférences



ANNEE 2025

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 **KOUOH SONE Paul-Michel Adolphe**, Matricule **07T209**, soutenance autorisée par la correspondance N° **07630-2024/UYI/CRFD/STG/24** du 23 décembre 2024 de Monsieur le Recteur de l'Université de Yaoundé I, attestons que les corrections exigées au candidat lors de cette évaluation faite le 30 Janvier 2025 ont été réellement effectuées 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.

19 FEV 2025

Yaoundé.....

Président du Jury

Pr. KETCHA Joseph
MBADCAM

Examineurs

Pr. NENWA Justin

Pr. NYAMEN Linda Dyorisse

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 composites $\text{BiOCl}/\alpha,\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ et $\text{BiOCl}/\alpha,\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3/\text{Nanotubes de Carbone}$: Application à l'adsorption de la Rhodamine B et la minéralisation photocatalytique du Diclofénac sous irradiation Solaire. »

'THÈSE'

Présentée et soutenue en vue de l'obtention partielle du Doctorat/Ph. D en Chimie

Inorganique

Option : Chimie Physique et Théorique

Par :

KOUOH SONE Paul-Michel Adolphe

Matricule 07T209

Master en Chimie


Sous la supervision de :

NDI Julius NSAMI

Maître de Conférences

ANNEE 2025

LISTE DES ENSEIGNANTS

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

ANNÉE ACADEMIQUE 2023/2024
 (Par Département et par Grade)
DATE D'ACTUALISATION 04 Juin 2024

ADMINISTRATION

1. **DOYEN** : OWONO OWONO Luc Calvin, *Professeur*
2. **VICE-DOYEN / DPSAA** : NDJIGUI Paul-Désiré, *Professeur*
3. **VICE-DOYEN / DSSE** : NYEGUE Maximilienne Ascension, *Professeur*
4. **VICE-DOYEN / DRC** : NOUNDJEU Pierre, *Maître de Conférences*
5. **Chef Division Administrative et Financière** : NDOYE FOE Florentine Marie Chantal, *Maître de Conférences*
6. **Chef Division des Affaires Académiques, de la Recherche et de la Scolarité**
DAARS : AJEAGAH Gideon AGHAINDUM, *Professeur*

1- DÉPARTEMENT DE BIOCHIMIE (BC) (44)

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	BEBEE Fadimatou	Maître de Conférences	En poste
11	BEBOY EDJENGUELE Sara N.	Chargée de Cours	En poste
12	FONKOUA Martin	Chargé de Cours	En poste
13	AKINDEH MBUH NJI	Maître de Conférences	En poste
14	ATOGHO Barbara MMA	Maître de Conférences	En poste
15	AZANTSA KINGUE GABIN BORIS	Maître de Conférences	En poste
16	BELINGA née NDOYE FOE F. M. C.	Maître de Conférences	<i>Chef DAF / FS</i>

17	DAKOLE DABOY Charles	Maître de Conférences	En poste
18	DONGMO LEKAGNE Joseph Blaise	Maître de Conférences	En poste
19	DJUIDJE NGOUNOU Marceline	Maître de Conférences	En poste
20	DJUIKWO NKONGA Ruth Viviane	Maître de Conférences	En poste
21	EFFA ONOMO Pierre	Maître de Conférences	<i>VD/FS/Univ Ebwa</i>
22	EWANE Cécile Annie	Maître de Conférences	En poste
23	KENGNE NOUEMSI Anne Pascale	Maître de Conférences	En poste
24	KOTUE TAPTUE Charles	Maître de Conférences	En poste
25	LUNGA Paul KEILAH	Maître de Conférences	En poste
26	MANANGA Marlyse Joséphine	Maître de Conférences	En poste
27	MBONG ANGIE M. Mary Anne	Maître de Conférences	En poste
28	MOFOR née TEUGWA Clotilde	Maître de Conférences	<i>Doyen FS / UDs</i>
29	NANA Louise épouse WAKAM	Maître de Conférences	En poste
30	NGONDI Judith Laure	Maître de Conférences	En poste
31	Palmer MASUMBE NETONGO	Maître de Conférences	En poste
32	PECHANGOU NSANGOU Sylvain	Maître de Conférences	En poste
33	TCHANA KOUATCHOUA Angèle	Maître de Conférences	En poste

34.	BAKWO BASSOGOG Christian Bernard	Chargé de Cours	En poste
35.	ELLA Fils Armand	Chargé de Cours	En poste
36.	EYENGA Eliane Flore	Chargée de Cours	En poste
37.	FOUPOUAPOUOGNIGNI Yacouba	Chargé de Cours	En poste
38.	KOUOH ELOMBO Ferdinand	Chargé de Cours	En poste
39.	MADIESSE KEMGNE Eugenie Aimée	Chargée de Cours	En poste
40.	MANJIA NJIKAM Jacqueline	Chargée de Cours	En poste
41.	MBOUCHE FANMOE Marceline J.	Chargée de Cours	En poste
42.	OWONA AYISSI Vincent Brice	Chargé de Cours	En poste
43.	WILFRED ANGIE ABIA	Chargé de Cours	En poste
44.	WOGUIA Alice Louise	Chargée de Cours	En poste

2- DÉPARTEMENT DE BIOLOGIE ET PHYSIOLOGIE ANIMALES (BPA) (50)

1.	AJEAGAH Gideon AGHAINDUM	Professeur	<i>DAARS/FS</i>
2.	DJIETO LORDON Champlain	Professeur	En poste
3.	DZEUFJET DJOMENI Paul Désiré	Professeur	En poste
4.	ESSOMBA née NTSAMA MBALA	Professeure	<i>CD et Vice Doyen/FMSB/UYI</i>
5.	KEKEUNOU Sévilor	Professeur	<i>Chef de Département</i>
6.	MEGNEKOU Rosette	Professeure	En poste
7.	NJAMEN Dieudonné	Professeur	En poste
8.	NOLA Moïse	Professeur	En poste
9.	TAN Paul VERNYUY	Professeur	En poste
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.	MOUNGANG Luciane Marlyse	Maître de Conférences	En poste
23.	NOAH EWOTI Olive Vivien	Maître de Conférences	En poste
24.	MONY Ruth épse NTONE	Maître de Conférences	En Poste
25.	MVEYO NDANKEU Yves Patrick	Maître de Conférences	En poste
26.	NGUEGUIM TSOFACK Florence	Maître de Conférences	En poste
27.	NGUEMBOCK	Maître de Conférences	En poste
28.	TADU Zephyrin	Maître de Conférences	En poste
29.	TAMSA ARFAO Antoine	Maître de Conférences	En poste
30.	TOMBI Jeannette	Maître de Conférences	En poste
31.	YEDE	Maître de Conférences	En poste
32.	AMBADA NDZENGUE GEORGIA ELNA	Chargée de Cours	En poste
33.	BASSOCK BAYIHA Etienne Didier	Chargé de Cours	En poste
34.	ETEME ENAMA Serge	Chargé de Cours	En poste
35.	FEUGANG YOUMSSI François	Chargé de Cours	En poste
36.	FOKAM Alvine Christelle Epse KENGNE	Chargée de Cours	En poste
37.	FOSSI TANKOUA Olivia Epse DJEUTCHOUANG SAYANG	Chargée de Cours	En poste
38.	GONWOUO NONO Legrand	Chargé de Cours	En poste
39.	KOGA MANG Dobarra	Chargé de Cours	En poste
40.	LEME BANOCK Lucie	Chargée de Cours	En poste
41.	MAPON NSANGO Indou	Chargé de Cours	En poste
42.	METCHI DONFACK Mireille Flaure EPSE GHOUMO	Chargée de Cours	En poste
43.	NDENGUE Jean De Matha	Chargé de Cours	En poste
44.	NGOUATEU KENFACK Omer Bébé	Chargé de Cours	En poste
45.	NJUA Clarisse YAFI	Chargée de Cours	<i>Chef Div. Uté Bamenda</i>
46.	NWANE Philippe Bienvenu	Chargé de Cours	En poste
47.	YOUNOUSSA LAME	Chargé de Cours	En poste
48.	ZEMO GAMO Franklin	Assistant	En poste
49.	KODJOM WANCHE Jacguy Joyce	Assistante	En poste

3- DÉPARTEMENT DE BIOLOGIE ET PHYSIOLOGIE VÉGÉTALES (BPV) (37)

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

7.	ANGONI Hyacinthe	Maître de Conférences	En poste
8.	DJEUANI Astride Carole	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>DDES/MINESUP</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.	DIDA LONTSI Sylvere Landry	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	Chargée de Cours	En poste
22.	NOUKEU KOUAKAM Armelle	Chargée de Cours	En poste
23.	NSOM ZAMBO EPSE PIAL Annie Claude	Chargée 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
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	Chargée de Cours	En poste
31.	BOLIE Hubert	Assistant	En poste
33.	MACHE NKOUANDEU Pasma	Assistante	En poste
34.	MAFFO FOKOU Adèle	Assistante	En poste
35.	METSEBING Blondo-Pascal	Assistant	En poste
36.	NTONMEN YPNKEU Amandine Flore	Assistante	En poste
37.	ONANA EBODE Clotaire	Assistant	En poste

4- DÉPARTEMENT DE CHIMIE INORGANIQUE (CI) (28)

1.	GHOGOMU 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.	NGOMO Horace MANGA	Professeur	<i>Vice Chancellor/UB</i>
5.	NJIOMOU C. épouse DJANGANG	Professeur	En poste
6.	NJOYA Dayirou	Professeur	En poste

7	ACAYANKA Elie	Maître de Conférences	En poste
8	EMADAK Alphonse	Maître de Conférences	En poste
9	KAMGANG YOUBI Georges	Maître de Conférences	En poste
1	KEMMEGNE MBOUGUEM Jean C.	Maître de Conférences	En poste
1	KENNE DEDZO GUSTAVE	Maître de Conférences	En poste
1	MBEY Jean Aimé	Maître de Conférences	En poste
1	NDI Julius NSAMI	Maître de Conférences	<i>Chef de Département</i>
1	NEBAH Née NDOSIRI Bridget NDOYE	Maître de Conférences	<i>Sénatrice/SENAT</i>
1	NYAMEN Linda Dyorisse	Maître de Conférences	En poste
1	PABOUDAM GBAMBIE AWAWOU	Maître de Conférences	En poste
1	TCHAKOUTE KOUAMO Hervé	Maître de Conférences	En poste
1	BELIBI BELIBI Placide Désiré	Maître de Conférences	<i>Chef Service/ ENS Bertoua</i>
1	CHEUMANI YONA Arnaud M.	Maître de Conférences	En poste
2	KOUOTOU DAOUDA	Maître de Conférences	En poste

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

27.	DANTIO NGUELA Christian Brice	Assistant	En poste
28.	LEKENE NGOUATEU René Blaise	Assistant	En poste

6- DÉPARTEMENT DE CHIMIE ORGANIQUE (CO) (33)

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

22.	MESSI Angélique Nicolas	Chargé de Cours	En poste
23.	MUNVERA MFIFEN Aristide	Chargé de Cours	En poste
24.	NGNINTEDO Dominique	Chargé de Cours	En poste
25.	NONO NONO Éric Carly	Chargé de Cours	En poste
26.	OUETE NANTCHOUANG Judith Laure	Chargée de Cours	En poste
27.	SIELINOU TEDJON Valérie	Chargé de Cours	En poste
28.	TCHAMGOUE Joseph	Chargé de Cours	En poste
29.	TSAFFACK Maurice	Chargé de Cours	En poste
30.	TSAMO TONTSA Armelle	Chargée de Cours	En poste
31.	TSEMEUGNE Joseph	Chargé de Cours	En poste

32.	NDOGO ETEME Olivier	Assistant	En poste
33.	NGUEMDJO CHIMEZE Valery Wilfried	Assistant	En poste

6- DEPARTEMENT DES ENERGIES RENOUVELABLES (ER) (1)			
	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.	ABESSOLO ALO'O Gislain	Maître de Conférences	<i>Chef de Cellule MINFOPRA</i>
5.	MELATAGIA YONTA Paulin	Chargé de Cours	En poste
6.	TSOPZE Norbert	Maître de Conférences	En poste

6.	AMINO HALIDOU	Chargé de Cours	<i>Chef de Département</i>
7.	DJAM Xaviera YOUH - KIMBI	Chargée de Cours	En Poste
8.	DOMGA KOMGUEM Rodrigue	Chargé de Cours	En poste
9.	EBELE Serge Alain	Chargé de Cours	En poste
10.	EKODECK Stéphane Gaël Raymond	Chargé de Cours	En poste
11.	HAMZA Adamou	Chargé de Cours	En poste
12.	JIOMEKONG AZANZI Fidel	Chargé de Cours	En poste
13.	KOUOKAM KOUOKAM E. A.	Chargé de Cours	En poste
15.	MESSI NGUELE Thomas	Chargé de Cours	En poste
16.	MONTHÉ DJIADEU Valéry M.	Chargé de Cours	En poste
17.	NZEKON NZEKO'O Armel Jacques	Chargé de Cours	En poste
18.	OLLE OLLE Daniel Claude Georges Delort	Chargé de Cours	<i>Directeur Adjoint ENSET Ebolowa</i>
19.	TAPAMO Hyppolite	Chargé de Cours	En poste

20.	BAYEM Jacques Narcisse	Assistant	En poste
21.	MAKEMBE. S. Oswald	Assistant	<i>Directeur CUTI</i>
22.	MAXWELL NDOGNKON MANGA	Assistant	En poste
23.	NDOM Francis Rollin	Assistant	En poste
24.	NKONDOCK. MI BAHANACK. N.	Assistant	En poste

8- DÉPARTEMENT DE MATHÉMATIQUES (MA) (34)

1.	AYISSI Raoult Domingo	Professeur	<i>Chef de Département/D. ENSPY</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	En poste
6.	NOUNDJEU Pierre	Maître de Conférences	<i>VDRC/FS/UIYI</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.	KOKOMO AYISSI Eric Brice	Chargé de Cours	En poste (transfert de l'université de Douala)
18.	LOUMNGAM KAMGA Victor	Chargé de Cours	En poste
19.	MBAKOP Guy Merlin	Chargé de Cours	En poste
20.	MBATAKOU Salomon Joseph	Chargé de Cours	En poste
21.	MENGUE MENGUE David Joël	Chargé de Cours	<i>Chef Dpt /ENS Université d'Ebolowa</i>
22.	MBIAKOP Hilaire George	Chargé de Cours	En poste
23.	NGUEFACK Bernard	Chargé de Cours	En poste
24.	NIMPA PEFOUKEU Romain	Chargée de Cours	En poste
25.	OGADOA AMASSAYOGA	Chargée de Cours	En poste
26.	POLA DOUNDOU Emmanuel	Chargé de Cours	<i>En stage</i>
27.	TENKEU JEUFACK Yannick Léa	Chargé de Cours	En poste
28.	TCHEUTIA Daniel Duviol	Chargé de Cours	En poste
29.	TETSADJIO TCHILEPECK M. Eric.	Chargé de Cours	En poste

30.	EBODE ATANGANA Pie Désiré	Assistant	En poste
31.	FOKAM Jean Marcel	Assistant	En poste

32	GUIDZAVAI KOUCHERE Albert	Assistant	En poste
33	MAMA ASSANDJE Prosper	Assistant	En poste
34	MANN MANYOMBE Martin Luther	Assistant	En poste
35	MEFENZA NOUNTU Thiery	Assistant	En poste
36	NYOUMBI DLEUNA Christelle	Assistant	En poste

9 - DÉPARTEMENT DE MICROBIOLOGIE (MIB) (24)

1.	ESSIA NGANG Jean Justin	Professeur	<i>Chef de Département</i>
2.	KOUITCHEU MABEKU Epe KOUAM Laure Brigitte	Professeure	En poste
3.	NYEGUE Maximilienne Ascension	Professeure	<i>Vice-Doyen / DSSE</i>
4.	RIWOM Sara Honorine	Professeure	En poste
5.	SADO KAMDEM Sylvain Leroy	Professeur	En poste

6.	ASSAM ASSAM Jean Paul	Maître de Conférences	En poste
7.	BOUGNOM Blaise Pascal	Maître de Conférences	En poste
8.	MUNE MUNE Martin Alain	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.	EHETH Jean Samuel	Chargé de Cours	En poste
12.	ESSONO Damien Marie	Chargé de Cours	En poste
13.	EZO'O MENGO Fabrice Téléstor	Chargé de Cours	En poste
14.	LAMYE Glory MOH	Chargé de Cours	En poste
15.	MEYIN A EBONG Solange	Chargée de Cours	En poste
16.	MONI NDEDI Esther Del Florence	Chargée de Cours	En poste
17.	NKOUDOU ZE Nardis	Chargé de Cours	En poste
18.	NKOUÉ TONG Abraham	Chargé de Cours	En poste
19.	NGOUE NAM Romial Joël	Chargé de Cours	En poste
20.	NJAPNDOUNKE Bilkissou	Chargé de Cours	En poste
21.	TAMATCHO KWEYANG Blandine Pulchérie	Chargée de Cours	En poste
22.	SAKE NGANE Carole Stéphanie	Chargée de Cours	En poste
23.	TOBOLBAÏ Richard	Chargé de Cours	En poste

24.	MAYI Marie Paule Audrey	Assistante	En poste
-----	-------------------------	------------	----------

10. DEPARTEMENT DE PHYSIQUE (PHY) (45)

1.	BEN- BOLIE Germain Hubert	Professeur	En poste
2.	BIYA MOTTO Frédéric	Professeur	<i>DG/HYDRO Mekin</i>
3.	DJUIDJE KENMOE ép. 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.	FEWO Serge Ibraïd	Professeur	En poste
8.	HONA Jacques	Professeur	En poste
9.	NANA ENGO Serge Guy	Professeur	En poste
10.	NANA NBENDJO Blaise	Professeur	<i>Chef de Département/Uni. Bertoua</i>
11.	NDJAKA Jean Marie Bienvenu	Professeur	<i>Chef de Département</i>
12.	NJANDJOCK NOUCK Philippe	Professeur	En poste
13.	SAIDOU	Professeur	<i>Chef de centre/IRGM/MINRESI</i>
14.	SIEWE SIEWE Martin	Professeur	En poste
15.	SIMO Elie	Professeur	En poste
16.	TABOD Charles TABOD	Professeur	<i>Doyen FS/Univ/Bda</i>
17.	TCHAWOUA Clément	Professeur	En poste
18.	WOAFO Paul	Professeur	En poste
19.	ZEKENG Serge Sylvain	Professeur	En poste
20.	VONDOU Derbetini Appolinaire	Professeur	En poste
21.	ENYEGUE A NYAM épse BELINGA	Maître de Conférences	<i>Chef de Division de la formation continue et à distance/ENSPY</i>
22.	FOUEJIO David	Maître de Conférences	<i>Chef Cell/ MINADER</i>
23.	MBINACK Clément	Maître de Conférences	En poste
24.	MBONO SAMBA Yves Christian U.	Maître de Conférences	En poste
25.	MELI'I Joelle Larissa	Maître de Conférences	En poste
26.	MVOGO ALAIN	Maître de Conférences	En poste
27.	NDOP Joseph	Maître de Conférences	En poste
28.	WAKATA née BEYA Annie Sylvie	Maître de Conférences	<i>DAAC/UYII</i>

29.	WOULACHE Rosalie Laure	Maître de Conférences	<i>En stage depuis février 2023</i>
30.	ABDOURAHIMI	Chargé de Cours	En poste
31.	AYISSI EYEBE Guy François Valérie	Chargé de Cours	En poste
32.	CHAMANI Roméo	Chargé de Cours	En poste
33.	DJIOTANG TCHOTCHOU Lucie Angennes	Chargée de Cours	En poste
34.	EDONGUE Hervais	Chargé de Cours	En poste
35.	KAMENI NEMATCHOUA Modeste	Chargé de Cours	En poste
36.	LAMARA Maurice	Chargé de Cours	En poste
37.	NGA ONGODO Dieudonné	Chargé de Cours	En poste
38.	OTTOU ABE Martin Thierry	Chargé de Cours	<i>Directeur Unité de production des réactifs/IMPM</i>
39.	TEYOU NGOUPO Ariel	Chargé de Cours	En poste
40.	TOGUEU MOTCHEYO Alain Bertrand	Chargé de Cours	En poste
41.	WANDJI NYAMSI William	Chargé de Cours	En poste
42.	ETEME Armand Sylvain	Assistant	En poste
43.	NGO MOUELLAS épouse LOTHIN	Assistante	En poste
44.	TCHODIMOU Carole	Assistant	En poste
45.	SOUFFO TAGUEU Merimé	Assistant	En poste

11- DÉPARTEMENT DE SCIENCES DE LA TERRE (ST) (34)

1.	BISSO Dieudonné	Professeur	<i>Chef de Département</i>
2.	EKOMANE Emile	Professeur	<i>Chef Div./Uté Ebolowa</i>
3.	GANNO Sylvestre	Professeur	En poste
4.	NDJIGUI Paul-Désiré	Professeur	<i>Vice-Doyen /DPSAA</i>
5.	NGUEUTCHOUA Gabriel	Professeur	<i>CEA/MINRESI</i>
6.	NGOS III Simon	Professeur	En poste
7.	NKOUMBOU Charles	Professeur	En poste
8.	ONANA Vincent Laurent	Professeur	<i>Chef de Département/Uté. Eb.</i>
9.	YENE ATANGANA Joseph Q.	Professeur	<i>Chef Div. /MINTP</i>
10.	TCHOUANKOUE Jean Pierre	Professeur	En poste

11.	Elisé SABABA	Maitre de Conférences	En poste
12.	EYONG John TAKEM	Maître de Conférences	En poste
13.	FUH Calistus Gentry	Maître de Conférences	<i>Sec. D'Etat/MINMIDT(ai)</i>

14.	MAMDEM TAMTO Lionelle Estelle, épouse BITOM	Maitre de Conférences	En poste
15.	MBIDA YEM	Maître de Conférences	En poste
16.	MBESSE Cécile Olive	Maitre de Conférences	En poste
17.	METANG Victor	Maître de Conférences	En poste
18.	NGO BIDJECK Louise Marie	Maître de Conférences	En poste
19.	NJILAH Isaac KONFOR	Maître de Conférences	En poste
20.	NTSAMA ATANGANA Jacqueline	Maître de Conférences	En poste
21.	TCHAKOUNTE Jacqueline épse NUMBEM	Maître de Conférences	<i>Chef. Cell /MINRESI</i>
22.	TCHAPTCHET TCHATO De P.	Maître de Conférences	En poste
23.	TEMGA Jean Pierre	Maître de Conférences	En poste
24.	ZO'O ZAME Philémon	Maître de Conférences	<i>DG/ART</i>

25.	ANABA ONANA Achille Basile	Chargé de Cours	En poste
26.	KOAH NA LEBOGO Serge P.	Chargé de Cours	En poste
27.	NGO BELNOUN Rose Noël	Chargée de Cours	En poste
28.	NGO'O ZE ARNAUD	Chargé de Cours	En poste
29.	NOMO NEGUE Emmanuel	Chargé de Cours	En poste
30.	TEHNA Nathanaël	Chargé de Cours	En poste
31.	TENE DJOUKAM Joëlle Flore, épouse KOUANKAP NONO	Chargée de Cours	En poste
32.	FEUMBA Roger	Chargé de Cours	En poste
33.	MBANGA NYOBE Jules	Chargé de Cours	En poste

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	08 (01)	25 (15)	11 (05)	00 (00)	44 (21)
BPA	12 (02)	18 (06)	16 (06)	01 (01)	47 (15)
BPV	08 (02)	11 (03)	14 (06)	06 (03)	39 (14)
CI	06 (01)	14 (02)	05 (01)	03 (01)	28 (05)
CO	06 (01)	14 (05)	11 (03)	02 (00)	33 (09)
ER	01 (00)	/	/	/	01 (0)
IN	03 (00)	03 (00)	13 (01)	05 (00)	24 (01)
MAT	01 (00)	08 (00)	20 (01)	07 (01)	36 (02)
MIB	05 (03)	05 (01)	13 (06)	01 (01)	24 (11)
PHY	17 (01)	11 (04)	13 (01)	04 (02)	45 (08)
ST	10 (00)	14 (05)	09 (02)	00 (00)	33 (07)
Total	67 (11)	123 (41)	125 (32)	29 (09)	342 (88)

Soit un total de **357 (94)** dont :

- Professeurs **67 (11)**
- Maîtres de Conférences **123 (41)**
- Chargés de Cours **125 (32)**
- Assistants **29 (09)**

() = Nombre de Femmes **94**

ENSEIGNANTS SOUS CONTRAT DE COLLABORATION

1.	BELL JOSEPH MARTIN	547019U	17/06/1957	Sakbayeme	M	10/11/1986	RETRAITE - CONTRAT DE COLLABORATION	PR
2.	DJOUFAC WOUFMO EMMANUEL	547069Z	09/01/1957	Ngaoundéré	M	04/05/1990	RETRAITE - CONTRAT DE COLLABORATION	PR
3.	ELIMBI ANOINE.	546958X	30/11/1955		M		RETRAITE - CONTRAT DE COLLABORATION	PR
4.	FOMENA ABRAHAM	546778X	10/11/1958	Batcham	M	01/12/1986	RETRAITE - CONTRAT DE COLLABORATION	PR
5.	GHOGOMU TIH RAPH	547004-K	23/12/1956	BAMBALANG	M	13/10/1982	RETRAITE - CONTRAT DE COLLABORATION	PR
6.	KAMTCHOING PIERRES	143299X	13/09/1955	Nkongsamba	M	01/10/1988	RETRAITE - CONTRAT DE COLLABORATION	PR
7.	LAMINSI SAMUEL	143149J	30/12/1953		M		RETRAITE - CONTRAT DE COLLABORATION	PR
8.	NGADJUI TCHALEU BONAVENTURE	546959-G	15/09/1953	FONTSIGA	M	12/08/1982	RETRAITE - CONTRAT DE COLLABORATION	PR
9.	NGO BILONG ANASTASIE épouse TIH	546164-I	27/12/1955	MBANGA	F	28/07/2000	RETRAITE - CONTRAT DE COLLABORATION	MC
10.	NKENGFACK EPHRAIM AUGUSTIN	546948-F	17/06/1955	YAOUNDE	M	01/09/1983	RETRAITE - CONTRAT DE COLLABORATION	PR
11.	NDIKONTAR MAURICE KOR	169784G	09/05/1958	Mbaa	M	10/01/1991	RETRAITE - CONTRAT DE COLLABORATION-EN COURS DE SIGNATURE	PR
12.	NJIOKOU FLOBERT	547321H	11/06/1958	Nkongsamba	M	03/05/1993	RETRAITE - CONTRAT DE COLLABORATION-EN COURS DE SIGNATURE	PR
13.	BENG NEE NINTCHOM PENLAP VERONIQUE	546643B	07/01/1957	Melong I	F	02/10/1992	RETRAITE-CONTRAT DE COLLABORATION	PR
14.	FOKOU ELIE	546725J	08/06/1957	Fiéla-Bamendjinda	M	01/04/1988	RETRAITE-CONTRAT DE COLLABORATION EN COURS DE FINALISATION	PR
15.	TCHOUANKEU JEAN CLAUDE	547295-E	06/01/1959	Douala	M	01/12/1989	RETRAITE-CONTRAT DE COLLABORATION EN COURS DE FINALISATION	PR
16.	BOYOMO ONANA						CONTRATS TRAITES LORS DU CONSEIL D'UNIVERSITE DU 12 JUILLET 2024	MC
17.	WANDJI JEAN	162242M	09/06/1958	Bangou	M			UYI
18.	YOUMBI EMMANUEL	547332Z	12/02/1959	Bangou	M	Bangou		PR
19.	NGODO MELINGUI JEAN	500475X	05/09/1958	Endoum		20/10/2005		MC
20.	KOFANE TIMOLEON CREPIN							PR
21.	NGAMENI EMMANUEL	547277-C	24/04/1959	Mbanga	M			PR
22.	BITOM DIEUDONNE	547050X	23/11/1958	Ambam	M			PR

DEDICACE

A

**L'Apôtre Samuel TATHEU
Et son Epouse Clarisse TATHEU.**

**L'accomplissement de cette Thèse est le fruit de vos prières et de votre soutien
multiforme et indéfectible.**

REMERCIEMENTS

La réalisation dudit travail a été le fruit d'une franche collaboration de longue haleine après plusieurs années de ce processus. Puissent ces remerciements être un témoignage non exhaustif du soutien qui m'a été accordé.

Tout d'abord, je rends grâce à Dieu Tout-Puissant, Lui l'Alpha et l'Omega sans qui tout ceci n'aurait jamais été possible. Que toute la gloire Lui revienne.

J'exprime mes sincères remerciements au **Pr. NDI Julius NSAMI**, Directeur de cette thèse et Chef de Département de Chimie Inorganique pour sa disponibilité, son implication, sa rigueur scientifique qui m'ont été bénéfiques tout au long de ce travail. Mais également pour ses encouragements et ses multiples services qu'il m'a rendus dans la réalisation de cet ouvrage, notamment dans le changement de sujet ainsi que l'élaboration de la publication. Qu'il trouve ici l'expression de tout mon respect et de toute ma gratitude.

Au **Pr. KETCHA Joseph MBADCAM**, toute ma sincère gratitude pour l'accueil chaleureux que vous m'avez réservé au sein de l'équipe de recherches Chimie-Physique et Théorique.

J'adresse également mes remerciements aux **Pr. KOUOTOU Daouda**, **Pr. BELIBI BELIBI Placide**, **Pr. MBEY Jean Aimé** pour leur disponibilité et les multiples services qu'ils m'ont rendus dans la réalisation de cette thèse.

Je remercie le **Pr. MPAKO Charles**, Chef de Département de Génie Mécanique et Productique de l'Institut Universitaire de Technologie de Douala. Merci de m'avoir accueilli et permis de rester dans la sphère universitaire pendant des années sans arrêt. Par cette occasion, j'apprécie également l'appui des Sieurs **ABANDA Christian**, **MOUKOURI Jonas**, **BWANGA Thomas** et tous les collègues dudit département pour l'aboutissement de ce travail.

Je remercie le **Dr. KAMDEM TAMO Arnaud** pour le soutien incondicional dont il a fait preuve lors de la caractérisation des matériaux synthétisés dans ce travail, ainsi que les multiples services qu'il m'a rendus dans la réalisation de cette thèse.

Je n'oublierai pas le **Dr. FOTSOP Cyrille Ghislain** pour son apport scientifique, la qualité de ses analyses dans les caractérisations et la promptitude à aider qui est allée au-delà de ce travail. Toutes choses qui ont fini par faire de lui un soutien extérieur de qualité premium pour l'essor de l'unité de Chimie-Physique et Théorique.

Toute ma gratitude au **Dr. DOUNGMO Giscard** qui a été l'instigateur de cette collaboration devenue au fil des temps une véritable amitié.

Je remercie le **Dr. BITA'A Jean-Hugues** dont le soutien fut continuellement croissant.

J'adresse un vif remerciement au **Dr. DANTIO NGUELA Christian Brice** qui a été un artisan majeur de la reprise de ce projet de thèse après des années d'hibernation. Merci pour avoir été la preuve qu'on peut être un scientifique brillant tout en demeurant un ami loyal. Seul Dieu peut récompenser l'immensité de tes sacrifices ; toi qui as pris tellement de risques afin de m'aider dans les moments cruciaux comme dans les plus simples.

J'adresse des remerciements distingués au couple **Joseph et Laure ALEGUE** ainsi qu'à toutes leurs familles pour le soutien matériel et moral qui a été d'une utilité avérée dans la survie de ce projet ; preuve que la famille n'a rien avoir avec le sang ni la tribu.

J'adresse mes remerciements particuliers à **Mme EMBOLA KWEDY Epse WOUKAM Pauline** et à toute la famille **WOUKAM TAKALA** pour leur soutien matériel, moral et spirituel.

Merci à ma famille dont la contribution originelle m'a amené où je suis. Je citerai tour à tour :

Mon père **Emmanuel KOUOH EMBOLLAH** qui a donné à mes frères et moi le goût des études dès la petite enfance.

Ma mère **JOCKY Agnès Grâce DJENGUE** : reçois Maman, le témoignage d'une gratitude sempiternelle pour ton amour, ton soutien, tes prières, ton engagement, tes sacrifices multiformes jour et nuit afin que ce projet qu'on croyait mort arrive finalement à bon port.

Mes frères **KOUOH EKONA Marcel Daniel, KOUOH LOBE Christian Emmanuel** et sa distinguée épouse **Bibiane DONGMO LOBE** pour le soutien moral, spirituel et financier car il est une chose de promettre et une autre d'agir conformément à ses promesses ; Mes remerciements à **FODJO Constant Rickiel** pour le soutien à Douala.

Mes très chers tantes et oncles : **Lydienne NJOLE GUIMFACK, Chantale EBOUKI MBANGUE, Martine ELIMBI EBOA, Isabelle ELLONG TAMKO, Aloys MONGO, Prince Parfait EPONGO** pour leur apport et soutien moral inexprimable.

Un vif remerciement est adressé à **France, la Sublime**, pour son soutien, ses prières et son accompagnement lors des moments les plus difficiles de la gestation et l'accouchement de ce projet.

Mes vifs et sincères remerciements vont également à mes aînés du laboratoire de Chimie Physique et analytique appliquée, à mes camarades de promotion, sans oublier mes jeunes cadets du laboratoire pour l'harmonie et la collaboration scientifiques qui ont toujours animé nos relations. Je citerai entre autres : **Dr. TAGNE Guy, Dr. LEKENE Blaise, Dr. ABEGA Aimé, Dr. ANKORO Naphtali, Dr. ESSOMBA Serge, Dr. NDONGO Gervais, Mr. KENTSA Ernest, Dr. CHE Randy, Dr. YANOU Rachel, Dr. NDJONKOU Souleyman,**

DJOUMESSI Arnaud, WANGUEU Guy, KENNAH Eugène, NGUALEM Boris, TATSAHA Bertille, BEWA Christelle.

J'adresse une ligne de remerciements à tous mes nombreux apprenants à l'Université de Yaoundé 1 et de l'IUT de Douala, ainsi que tous ceux que j'ai eu la grâce d'encadrer peu importe le cadre. Leur collaboration m'a donné la force de continuer la recherche pour enseigner davantage.

Merci à mes amis très spéciaux dont le soutien moral est non-mesurable : **Dr. Manuela MANGA, Linda IPOULET, Alain NDONGO, Bertrand ZING, Christiane AMOUGOU, Serge BENEDOUE, Christian BELOMBO, Serges NKA'A, Dr. Lucie DJOGANG, Théophile ABEGA, Joseph TCHOFFA, Christian NJOH, LOUBE Téclair, L'apôtre DIPPAH Jacques, MANJIA Paul** qui ont eu confiance en moi et dont la présence et le soutien m'ont aidé à surmonter certains moments difficiles.

Mes remerciements spécifiques à **M. Guillaume Ernest EDJANG**, Mesdames **Solange NGOUH, Reine Chantale EBONGUE NGOH, Sandrine NDJENG, Adèle MPOULET, Françoise TOTO SOPPO, Grâce EPANDA**. Les Mamans **Marie NDEDI, DALLE Ruth veuve LOBE**. Les couples **Eitel et Angèle NDOUMBE, Dilane et Grâce EPANDA, Marcel et Ruth NJEUTAT**.

Enfin mes insignes remerciements vont à la grande famille Compassion Globale et en particulier : mon leader Pasteur **André TAA MEKA**, les départements des Médias Solution, les départements de Compassion Assistance, le département des enseignants, ce mémoire est un fort témoignage du merveilleux temps passé à vos côtés.

SOMMAIRE

LISTE DES ENSEIGNANTS.....	i
DEDICACE	xv
REMERCIEMENTS	xvi
ABREVIATIONS	xxiii
LISTES DES TABLEAUX	xxiv
LISTES DES FIGURES.....	xxv
Résumé	xxx
Abstract.....	xxxi
INTRODUCTION GENERALE.....	1
CHAPITRE I : REVUE DE LA LITTERATURE.....	8
I.1. Bismuth(III) Oxychlorure (BiOCl)	9
I.1.1. Généralité sur les de Bismuth(III) oxyhalogénures.....	9
I.1.2. Structure du BiOCl.....	10
I.1.3. Synthèse et applications du BiOCl.....	11
I.2. Le Bismuth(III) Oxyde:	12
I.2.1. Les phases du Bismuth(III) Oxyde.....	12
I.2.2. Propriétés physico-chimiques des Bismuth(III) Oxydes	16
I.2.3. Propriétés photocatalytiques de l'oxyde de bismuth	17
I.2.4. Synthèse des oxydes de bismuth(III).....	17
I.2.5. Applications des Bismuth(III) oxydes.....	19
I.3. Nanotube de carbone : Généralités.....	20
I.3.1. Origine des Nanotubes de Carbone (NTCs) :	20
I.3.2. Structure des Nanotubes de Carbone (NTCs).....	21
I.3.3. Mode de Synthèse des NTCs :	25
I.3.4. Mécanisme de croissance des NTCs :	27
I.3.5. Propriétés et application des NTCs	29
I.3.6. Toxicité des CNTs.....	32
I.3.7. Activation (fonctionnalisation) des NTCs	32
I.4. Composite BiOCl/Bi ₂ O ₃	35
I.4.1. Synthèse du composite BiOCl/Bi ₂ O ₃	35
I.4.2. Nanotubes De Carbone et Oxyde De Bismuth : Etat De L'art	36
I.5. Généralités sur les colorants	37

I.5.1. La rhodamine B.....	37
I.5.2. Présentation de La Rhodamine B.....	39
I.5.3. Dangers de La Rhodamine B.....	39
I.6. Le Diclofénac.....	40
I.6.1. Description.....	40
I.6.2. Toxicité du Diclofénac.....	40
I.7. Méthodes de dépollution de l'eau : des procédés Conventionnels Vers Les procédés D'oxydation avancée :.....	41
I.7.1. Pollution de l'eau.....	41
I.7.2. Procédés conventionnels de dépollution.....	42
I.7.3. Procédés d'oxydation avancée.....	42
I.8. Phénomène d'adsorption.....	46
I.8.1. Définition :.....	46
I.8.2. Les différentes phases d'adsorption.....	46
I.8.3. Types d'adsorption.....	47
I.8.4. Facteurs influençant l'adsorption.....	48
I.8.5. Les Isothermes d'adsorption.....	49
I.8.6. Cinétique d'Adsorption :.....	51
I.9. La Photocatalyse.....	52
I.9.1. Principe de la photocatalyse.....	52
I.9.2. La photocatalyse hétérogène.....	53
I.9.3. Matériaux photocatalyseurs.....	56
I.9.4. Cinétique chimique de la catalyse.....	57
I.9.5. Différents modèles de corrélation photocatalytique.....	58
CHAPITRE II : MATERIEL ET METHODES.....	59
II.2. Réactifs utilisés.....	60
II.3. Fonctionnalisation des nanotubes de Carbone, synthèse des composites binaires et ternaires.....	63
II.3.1. Protocole de la fonctionnalisation des NTC.....	63
II.3.2. Synthèse des composites binaires BiOCl/Bi ₂ O ₃	63
II.3.3. Synthèse des composites ternaires BiOCl/Bi ₂ O ₃ /NTC.....	64
II.4. Méthodes de caractérisations des matériaux.....	65
II.4.1. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IR-TF).....	65
II.4.2. Diffraction des rayons-X (DRX).....	67

II.4.3. Spectrométrie de réflexion diffuse UV-Visible	69
II.4.4. Mesures texturales, détermination de la surface spécifique	71
II.4.5. Microscopie électronique à balayage (MEB)	73
II.4.6. Spectroscopie de photoélectrons X (XPS ; UPS)	73
II.4.7. Analyseur de Carbone Organique Total.....	75
II.4.8. Spectrophotométrie UV-Visible	76
II.4.9. La spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS)	78
II-5. Préparation des solutions de Diclofénac de sodium	79
II.6. Photocatalyse	79
II.7. Préparation des solutions de rhodamine B	80
II.8. Adsorption de la rhodamine B en solution aqueuse (mode batch) :	81
II.8.1. Influence du temps de contact :	81
II.8.2. Influence de la masse d'adsorbant :	81
II.8.3. Influence de la concentration initiale d'adsorbat :	82
II.8.4. Influence du pH :	82
II.8.5. Expérience de recyclabilité après photocatalyse.....	82
CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION	83
III.1. Caractérisation du BIOC1 et des matériaux Binaires (BiOC1/Bi ₂ O ₃)	84
III.1.1. Infra-rouge à transformée de Fourier.....	84
III.1.2. Diffractogrammes des rayons-X sur poudre	86
III.1.3. Analyse texturale des matériaux.....	88
III.1.4. Analyse par Microscopie électronique à balayage	90
III.1.5. Spectroscopie des photoélectrons aux rayons-X (XPS).....	92
III.1.6. Spectroscopie de la réflectance diffuse UV-Vis.....	94
III.2. Caractérisation des matériaux ternaires BiOC1/Bi ₂ O ₃ /NTC.....	97
III.2.1. Infra-rouge à transformée de Fourier.....	97
III.2.2. Diffractogramme des rayons-X	99
III.2.3. Analyse texturale des matériaux.....	101
III.2.4. Analyse par Microscopie électronique à balayage	103
III.2.5. Spectroscopie des photoélectrons aux rayons-X (XPS).....	106
III.2.6. Spectroscopie de la réflectance diffuse UV-Vis.....	109
III.2.7. La spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS).....	111
III.3. Etude du comportement d'adsorption des matériaux	112
III.3.1. Effet du temps de contact sur l'adsorption.....	112

III.3.2. Influence de la masse de l'adsorbant	113
III.3.3. Effet de la concentration initiale en RhB	115
III.3.4. Effet de la concentration à l'équilibre en RhB	116
III.3.5. Effet du pH du milieu sur l'adsorption	117
III.4. Etude de la modélisation des isothermes d'adsorption	118
III.4.1. Etude de l'Isotherme Langmuir	118
III.4.2. Etude de l'Isotherme de Langmuir	119
III.4.3. Etude de l'Isotherme de Tempkin.....	120
III.4.4. Modèle de Dubinin-Kaganer-Radushkevich (D-K-R)	121
III.5. Etude de la Modélisation de la cinétique d'adsorption.....	123
III.6. Activité photocatalytique des composites binaires BiOCl/Bi ₂ O ₃ sous irradiation solaire.....	128
III.6.1. Influence de la quantité d'agent réducteur NaBH ₄ sur l'effet photocatalytique du diclofénac sur les composites binaires BiOCl/Bi ₂ O ₃ -X	128
III.6.2. Influence de la température de calcination sur l'effet photocatalytique du diclofénac avec les composites binaires BiOCl/Bi ₂ O ₃ -T	130
III.6.3. Modélisation cinétique de dégradation des matériaux binaires BiOCl/Bi ₂ O ₃ -X.....	131
III.6.4. Modélisation cinétique de dégradation des matériaux binaires BiOCl/Bi ₂ O ₃ -T	134
III.7. Activite photocatalytique et minéralisation des composites ternaire sous irradiation solaire.....	136
III.7.1. Minéralisation photocatalytique des composites ternaires BiOCl/Bi ₂ O ₃ /NTC-X sous irradiation solaire.....	136
III.7.2. Minéralisation photocatalytique des composites ternaires BiOCl/Bi ₂ O ₃ /NTC-T sous irradiation solaire.....	138
III.7.3. Modélisation cinétique de dégradation des matériaux ternaires BiOCl/Bi ₂ O ₃ /NTC-X.....	140
III.8. Expériences de piégeage des espèces actives :.....	144
III.9. Analyse du mécanisme possible	145
III.10. Tests de recyclabilité du composite BiOCl/β-bi ₂ O ₃ /NTC-200.....	147
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES	150
REFERENCES.....	154
ANNEXES	169
Article publié relatif à ce travail.....	175

ABREVIATIONS

BC	: Bande de Conduction
BET	: Brunauer Emmett et Teller
BJH	: Barret Joyner Halenda
BiOCl	: Bismuth(III) Oxychlorure
BQ	: Benzoquinone
BV	: Bande de Valence
COT	: Carbone organique total
CVD	: Dépôt Chimique en phase Vapeur
Bi ₂ O ₃	: Bismuth(III) Oxyde
DCF	: Diclofénac
DRX	: Diffraction des rayons-X sur poudre
EDXS	: Spectroscopie à dispersion d'énergie des rayons-X
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
MWCNT	: Nanotube de carbone multifeuillet (multiwalled carbon nanotube)
NTC	: Nanotube de carbone fonctionnalisés
AO	: Ammonium Oxalate
PCN	: Point de charge nulle
PI	: Produits Intermédiaires
POAs	: Procédés d'Oxydation Avancée
POPs	: Polluants Organiques Persistants
PORs	: Polluants Organiques Récalcitrants
RhB	: Rhodamine B
SPR	: résonance des plasmons de surface (surface plasmon resonance)
SWCNT	: nanotube de carbone monofeuillet (singlewalled carbon nanotube)
XPS	: spectroscopie des photoélectrons aux rayons-X (x-ray photoelectron spectroscopy)

LISTES DES TABLEAUX

Tableau I : paramètres de maille du β - Bi_2O_3	14
Tableau II : Propriétés mécaniques de plusieurs matériaux.....	29
Tableau III : Paramètres physiques, chimiques et de toxicité aquatique du DCF.....	41
Tableau IV : Potentiel d'oxydo-réduction (E°) d'agents oxydants en milieu acide pH = 0 (T = 25 °C).....	43
Tableau V : Différents procédés d'oxydation.....	44
Tableau VI . Avantages et inconvénients de différents procédés d'oxydation avancée.	45
Tableau VII : Comparaison entre Chimisorption et Physisorption.....	48
Tableau VIII : Caractéristiques principales de la Rhodamine B.....	61
Tableau IX : Caractéristiques principales du Diclofénac.....	62
Tableau X : Surface spécifique (BET), volume des pores (V_p) et diamètre moyen des pores (D_p) du, BiOCl , $\text{BiOCl}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ -1et $\text{BiOCl}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ -2.....	90
Tableau XI : Energie de bande interdite des différents matériaux binaires	96
Tableau XII : Paramètres structurels des composites BiOCl , $\text{BiOCl}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ et $\text{BiOCl}/\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{NTC}$	101
Tableau XIII : Surface spécifique (BET), volume des pores (V_p) et diamètre moyen des pores (D_p) des NTC, BiOCl , $\text{BiOCl}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ et $\text{BiOCl}/\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{NTC-T}$ à T= 105, 200 et 300 °C.	103
Tableau XIV : Des énergies limites des composites ternaires à différents pourcentage de nanotubes carbone à (105°C de calcination) et différentes températures (à 5% de NTC).....	109
Tableau XV : Constantes de Langmuir, Freundlich, Dubinin-Kaganer-Radushkevich et Temkin.....	122
Tableau XVI : Constantes de vitesse et coefficients de corrélation des modèles cinétiques	126
Tableau XVII : Constantes de vitesse et coefficients de corrélation des modèles cinétiques pour les catalyseurs $\text{BiOCl}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ -X pour la dégradation du DCF	133
Tableau XVIII : Constantes de vitesse et coefficients de corrélation des modèles cinétiques pour les catalyseurs $\text{BiOCl}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ -T pour la dégradation du DCF.....	135
Tableau XIX : Constantes de vitesse et coefficients de corrélation des modèles cinétiques pour les catalyseurs $\text{BiOCl}/\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{NTC-X}$ pour la dégradation du DCF.....	142
Tableau XX : Constantes de vitesse et coefficients de corrélation des modèles cinétiques pour les catalyseurs $\text{BiOCl}/\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{NTC-T}$ pour 5 % de NTC dans la dégradation du DCF.....	144
Tableau XXI . Comparaison avec des études bibliographiques pour la dégradation photocatalytique du diclofénac.	149

LISTES DES FIGURES

Figure 1 : Illustration schématique des structures cristallines de BiOCl,.....	11
Figure 2 : La structure de α -Bi ₂ O ₃	13
Figure 3 : Structure du β -Bi ₂ O ₃	14
Figure 4 : Diagramme de BiO ₄ à une coordination pseudo-bipyramidale trigonale avec une paire électronique.....	15
Figure 5 : unité cellulaire de δ -Bi ₂ O ₃ selon le plan [100].....	15
Figure 6 : représentation de γ -Bi ₂ O ₃ avec en rouge les atomes de Bi et en bleu les oxygènes.....	16
Figure 7 : Effet de la température sur le polymorphisme du Bismuth(III) oxyde.....	19
Figure 8 : Diverses applications de l'oxyde de bismuth.....	20
Figure 9 : Représentation schématique des structures cristallines du carbone connues avant 1985, a) le Diamant et b) le Graphite.....	20
Figure 10 : Exemples de fullerènes composés de 60, 70 et 80 atomes de carbone.....	21
Figure 11 : Représentation schématique d'un amas de nanotubes de carbone multifeuillets ..	22
Figure 12 : a) Construction théorique d'un nanotube mono-paroi et b) types d'hélicité.....	23
Figure 13 : Images de microscopie électronique à balayage de SWCNTs.....	24
Figure 14 : Représentation en perspective d'un MWCNTs.....	24
Figure 15 : Image (MET) d'un nanotube de carbone multifeuillet.....	25
Figure 16 Schémas simplifiés des deux principaux types de réacteurs de synthèse « haute température » de nanotubes de carbone : a) ablation laser et b) arc électrique.....	26
Figure 17 a) Représentation schématique d'un réacteur CVD. b) Nanotubes de carbone multifeuillets obtenus sur un substrat plan par CVD classique en utilisant de L'acétylène comme gaz carboné.	26
Figure 18 : Schéma simplifié de modèles a) "Tip Growth" et b) "Root Growth" pour la formation de nanotubes de carbone.....	28
Figure 19 : Propriétés électroniques des nanotubes de SWNT en fonction de leur chiralité (indices n et m).....	30
Figure 20 : a) Cadre de vélo BMC en résine renforcée par des nanotubes et b) Tête de club de golf Wilson Staff renforcé par les nanotubes.....	31
Figure 21 : Les défauts aux extrémités et à la paroi des nanotubes.....	32
Figure 22 : Différents modes de fonctionnalisation des nanotubes de carbone.....	33
Figure 23 : Exemple de fonctionnalisation de CNTs par HNO ₃	34
Figure 24 : Images SEM de NTCs- Bi ₂ O ₃	37

Figure 25 : images de microscopie électronique à balayage et microscopie électronique à transmission du BiOCl/MWCNTs.	37
Figure 26 : Structure de la Rhodamine B	39
Figure 27 : a) Structure Chimique du DCF b) Pillules de Voltaren 25 mg	40
Figure 28 Différentes phases du processus d'adsorption.....	46
Figure 29 : schémas représentatif de l'adsorption physique en multicouches.....	48
Figure 30 : Schéma représentatif du principe de la photocatalyse.	54
Figure 31 : Position des bandes de valence et de conduction pour de nombreux semi-conducteurs, à pH = 0 sans illumination.....	56
Figure 32 : Spectromètre infrarouge à transformée de Fourier.....	66
Figure 33 Schéma du principe de la technique DRX	68
Figure 34 : Diffractomètre des rayons X	69
Figure 35 : Spectromètre UV-Visible (200-700) nm.....	70
Figure 36 : Principe de la mesure de l'aire spécifique d'un adsorbant.....	72
Figure 37 : Analyseur de surface spécifique et de porosité	73
Figure 38 : Diagramme énergétique de l'émission photoélectronique.....	74
Figure 39 : Spectromètre de photoélectrons X (XPS)	75
Figure 40 : Analyseur de Carbone Organique Total (COT) Spectrophotométrie UV-Visible	76
Figure 41 : Schéma d'un spectrophotomètre	77
Figure 42 : Spectrophotomètres utilisés dans cette étude	78
Figure 43 : Etalonnage diclofénac	79
Figure 44 : Enceinte photocatalytique	80
Figure 45 : Courbe d'étalonnage de la Rhodamine	80
Figure 46 : Table d'agitation avec différentes solutions de Rhodamine B.....	81
Figure 47 : A) Spectres de Transmittance IRTF du BiOCl et des matériaux binaires à différents ratios d'agent réducteurs à 105°C B) Spectres d'absorption IRTF du BiOCl et des matériaux binaires BiOCl/Bi ₂ O ₃ -C à différentes températures de calcination (pour 0,015M de NaBH ₄)	85
Figure 48 : (a) Diffractogrammes XRD du, BiOCl, BiOCl/Bi ₂ O ₃ -X, (X= A, B, C, D) à 105 °C (b) Spectres XRD du BiOCl, BiOCl/Bi ₂ O ₃ -T (T=105, 200, 300, 400, 500 °C) (pour 0,015M de NaBH ₄)	87
Figure 49 : Isothermes d'adsorption/desorption de diazote et distribution des pores de (a) BiOCl, (b) BiOCl/Bi ₂ O ₃ -1, (c) BiOCl/Bi ₂ O ₃ -2.....	89
Figure 50 : Microscopie électronique à balayage (MEB) de a) BiOCl, b) BiOCl/Bi ₂ O ₃ -1, c) EDX du BiOCl d) EDX du BiOCl/Bi ₂ O ₃ -1	91

Figure 51 Images de cartographie élémentaire du composite BiOCl/Bi ₂ O ₃ -1.....	92
Figure 52 : Spectres XPS de BiOCl/Bi ₂ O ₃ -1 (a) spectre de sondage, spectre central pour (b) Bi 4f (c) O 1 s (d) Cl 2p	93
Figure 53 : Spectres de la réflectance diffuse UV–Vis des différents photocatalyseurs a) En fonction de la concentration en agent réducteur et b) En fonction de la température de calcination. Tracé de l'équation de Tauc en fonction de c) concentration en agent réducteur d) de température de calcination	95
Figure 54 : Spectre Infrarouge des composites BiOCl/Bi ₂ O ₃ /NTC avec a) différents ratio de nanotubes de carbone insérés à 105°C b) à différentes des températures de calcination à 5% de nanotubes de carbone.....	98
Figure 55 : Diagramme DRX des NTC, BiOCl, BiOCl/Bi ₂ O ₃ , BiOCl/Bi ₂ O ₃ /NTC-X (X= 3, 5, 7, 10 %) à 105°C (a) Spectres DRX des NTC, BiOCl, BiOCl /Bi ₂ O ₃ , BiOCl/Bi ₂ O ₃ /NTC-T (T=105, 200, 300, 400, 500 °C) à 5% nanotubes de Carbone (b).....	99
Figure 56 : Isothermes d'adsorption/désorption d'azote et distribution de la taille des pores pour (a) NTC, (b) BiOCl/Bi ₂ O ₃ -1 et (c) BiOCl/Bi ₂ O ₃ /NTC-105, (d) BiOCl/Bi ₂ O ₃ /NTC-200 et (e) BiOCl/Bi ₂ O ₃ /NTC-300 à 5% de NTC.....	102
Figure 57 : Analyse par microscopie électronique à balayage des Nanotubes de Carbone activés	104
Figure 58 : cartographie élémentaire EDX (a-c) de NTC et Analyse EDX (d) de NTC.....	104
Figure 59 : Analyse par microscopie électronique à balayage du a) BiOCl/Bi ₂ O ₃ /NTC-5 % et b) BiOCl/Bi ₂ O ₃ /NTC-10%.....	105
Figure 60 : Analyse EDX (a) et cartographie élémentaire EDX (b-f) de BiOCl/Bi ₂ O ₃ /CNT-5 %.....	106
Figure 61 : Spectres XPS des NTC (a) spectre de sondage, spectre central pour (b) C 1s (c) O 1s.	107
Figure 62 : Spectres XPS de BiOCl/Bi ₂ O ₃ /NTC-200 à 5%(a) spectre de sondage, spectre central pour (b) C 1s (c) O 1s (d) Bi 4f et (e) Cl 2p.	108
Figure 63 : Spectres de réflectance diffuse UV-vis de (a) plusieurs échantillons à différents ratios de NTC à 105°C et (b) à différentes températures à 5% de NTC respectivement. Tracé de TAUC (ahv) ² en fonction de l'énergie photonique (hv) pour (c) différents rapports à 105°C et (d) différentes températures respectivement à 5%.....	110
Figure 64 : Tracés EIS de BiOCl BiOCl/Bi ₂ O ₃ -1 BiOCl/Bi ₂ O ₃ /NTC-105 à 5% BiOCl/Bi ₂ O ₃ /NTC-200 à 5%.	111
Figure 65 : Courbes de l'influence du temps d'agitation.....	113

Figure 66 : Effet de la masse des adsorbants sur l'adsorption de la Rhodamine B a) en fonction de la quantité adsorbée b) en fonction du pourcentage d'adsorption.	114
Figure 67 : Courbes de l'effet de la concentration initiale en RhB.....	115
Figure 68 : Isothermes d'adsorption de la RhB sur a) BiOCl b) BiOCl/Bi ₂ O ₃ et c) BiOCl/Bi ₂ O ₃ /NTC.....	116
Figure 69 : Courbe de l'influence du pH.....	117
Figure 70 : Représentation graphique du modèle de Langmuir linéarisé I pour l'adsorption de la RhB par a) BiOCl, b) BiOCl/Bi ₂ O ₃ et c) BiOCl/Bi ₂ O ₃ /NTC.....	119
Figure 71 : Représentation linéaire du modèle du Freundlich pour l'adsorption de la RhB par a) BiOCl, b) BiOCl/Bi ₂ O ₃ et c) BiOCl/Bi ₂ O ₃ /NTC.....	120
Figure 72 : Représentation linéaire du modèle de Temkin pour l'adsorption de la RhB par a) BiOCl, b) BiOCl/Bi ₂ O ₃ et c) BiOCl/Bi ₂ O ₃ /NTC.....	121
Figure 73 : Le modèle de D-K-R semble être le plus adapté aux valeurs expérimentales avec des coefficients de corrélation tous supérieurs à 0,9.	122
Figure 74 : Transformée linéaire du Modèle du pseudo-premier ordre du BiOCl, BiOCl/Bi ₂ O ₃ BiOCl/Bi ₂ O ₃ /NTC.....	124
Figure 75 : Transformée linéaire du Modèle du pseudo-second ordre du BiOCl, BiOCl/Bi ₂ O ₃ BiOCl/Bi ₂ O ₃ /NTC.....	124
Figure 76 : Transformée linéaire du Modèle d'Elovich du BiOCl, BiOCl/Bi ₂ O ₃ BiOCl/Bi ₂ O ₃ /NTC.....	125
Figure 77 : Transformée linéaire du Modèle de Diffusivité Intraparticulaire du BiOCl, BiOCl/Bi ₂ O ₃ BiOCl/Bi ₂ O ₃ /NTC.....	125
Figure 78 : Cinétique de dégradation (A) et de minéralisation (B) du diclofénac (15 mg/L) en présence du BiOCl pur, BiOCl/Bi ₂ O ₃ -X à différentes teneurs en NaBH ₄ (Ccat = 0,5 g/L)...	129
Figure 79 : Cinétique de dégradation (A) et de minéralisation (B) du diclofénac (15 mg/L) en présence du BiOCl pur, BiOCl/Bi ₂ O ₃ -C (0,015M NaBH ₄) à différentes températures de calcination (Ccat = 0,5 g/L).	130
Figure 80 : Cinétique de dégradation photocatalytique des quatre modèles. (a) Ordre zéro, (b) premier ordre, (c) diffusion parabolique, et (d) modèles de Freundlich modifiés du DCF sur BiOCl/Bi ₂ O ₃ -X à différentes concentrations d'agent réducteur.....	132
Figure 81 : Cinétique de dégradation photocatalytique des quatre modèles. (a) Ordre zéro, (b) premier ordre, (c) diffusion parabolique, et (d) modèles de Freundlich modifiés du DCF sur BiOCl/Bi ₂ O ₃ -T à différentes températures de calcination.	135

Figure 82: (a) Courbes de dégradation des composites BiOCl, BiOCl /Bi ₂ O ₃ , BiOCl/Bi ₂ O ₃ /NTC-X à différents ratios et (b) leur évolution avec le COT	137
Figure 83: (a) Courbes de dégradation des composites BiOCl, BiOCl /Bi ₂ O ₃ , BiOCl/Bi ₂ O ₃ /NTC-T à différents ratios pour 5 % de nanotubes de Carbone (b) leur évolution avec le COT	139
Figure 84 : Cinétique de dégradation photocatalytique des quatre modèles. (a) Ordre zéro, (b) premier ordre, (c) diffusion parabolique, et (d) modèles de Freundlich modifié du DCF sur BiOCl/Bi ₂ O ₃ /NTC-X à différentes proportions de Nanotubes de Carbone.....	141
Figure 85 : Cinétique de dégradation photocatalytique des quatre modèles. (a) Ordre zéro, (b) premier ordre, (c) diffusion parabolique, et (d) modèles de Freundlich modifié du DCF sur BiOCl/Bi ₂ O ₃ /NTC-T à 5 % de Nanotubes de Carbone.....	143
Figure 86 : a) Histogramme des pourcentages de dégradation en fonction des piègeurs par BiOCl/Bi ₂ O ₃ /NTC-200 (C ₀ (DCF) = 15 mg.L ⁻¹ , dose de catalyseur = 0,5 g/L, CP= 5 mmol/L, temps d'irradiation = 2 h). b) Effet de divers piègeurs d'espèces actives sur la dégradation photocatalytique du diclofénac.	145
Figure 87 : Mécanisme de photocatalyse proposé pour la dégradation du diclofénac.....	147
Figure 88 : Tests de stabilité de BiOCl/β-Bi ₂ O ₃ /NTC-200 avec le DCF	148

Résumé

Cette thèse présente de nouveaux concepts de composites à base de bismuth(III) oxychlorure, bismuth(III) oxyde et de nanotubes de carbone (BiOCl/ α,β -Bi₂O₃/NTC), synthétisés par une méthode de dépôt chimique impliquant du BiOCl dans un bain de nanotubes de carbone, suivie d'étapes de réduction/oxydation en surface. L'impact de la proportion de nanotubes et de la température de calcination a été étudié. La caractérisation comprenait la spectroscopie de réflectance diffuse ultraviolette-visible (DRS UV-vis), la spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB), la spectroscopie de rayons X, à dispersion d'énergie (EDX), la cartographie élémentaire, l'analyse de l'adsorption/désorption de N₂ et la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS). L'analyse DRX a révélé la formation in situ de phases α et β -Bi₂O₃, rendant le composite plus sensible à la lumière visible à 200 °C. Les nanotubes de carbone ont réduit la bande interdite des composites ternaires, produisant des énergies de bande interdite plus faibles dans le domaine visible par rapport à BiOCl et au binaire. L'analyse XPS a identifié des particules métalliques de Bi⁰, améliorant la mobilité des électrons et la séparation des charges. L'adsorption de la rhodamine B en mode Batch a démontré que le composé ternaire en 15 minutes d'équilibre enlevait près de 95 % du colorant et était largement supérieur au composé binaire et au BiOCl avec une hétérogénéité de surface prononcée. La synergie des matériaux BiOCl/Bi₂O₃/NTC-200 a amélioré de manière significative la dégradation du diclofénac sous l'irradiation d'un simulateur solaire. L'analyse du carbone organique total (COT) a démontré une minéralisation de 81 % avec le matériau BiOCl/Bi₂O₃/NTC-200. Le piégeage des espèces actives a révélé le rôle crucial des radicaux HO[•] et des trous h^+ dans la dégradation du diclofénac. La présence de la phase β -Bi₂O₃ normalement métastable à 200 °C a amélioré l'efficacité de la simulation solaire, tandis que les nanotubes de carbone ont agi comme des réservoirs d'électrons, aidés par les particules de Bi⁰. La présente étude présente une approche de synthèse d'un composite efficace pour la photominéralisation de composés pharmaceutiques complexes sous irradiation solaire.

Mots-clés : Photocatalyse, Nanotubes de Carbone, Adsorption, Oxyde de Bismuth, Diclofénac, Rhodamine B, Composites

Abstract

Solar energy-utilizing photocatalysts for water purification remain essential for environmental sustainability. This report presents new concepts in bismuth oxychloride/oxide/carbon nanotubes. (BiOCl/Bi₂O₃/CNT) composites, synthesized through a chemical deposition method involving BiOCl in a carbon nanotube bath, followed by surface reduction/oxidation steps. The impact of nanotube ratio and calcination temperature was investigated. Characterization involved ultraviolet-visible diffuse reflectance spectroscopy (UV-vis DRS), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX), elemental mapping, N₂ adsorption/desorption analysis, and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). XRD analysis revealed in-situ formation of α and β -Bi₂O₃ phases, rendering the composite more responsive to visible light at 200°C. Carbon nanotubes reduced the band gap of ternary composites, yielding lower band gap energies in the visible range compared to BiOCl and Bi₂O₃. XPS analysis identified metallic Bi⁰ particles, enhancing electron mobility and charge separation. Adsorption of rhodamine B in batch mode showed that the ternary compound removed almost 95 % of the dye in 15 minutes of equilibrium, and was far superior to the binary compound and BiOCl, with pronounced surface heterogeneity. The synergy of BiOCl/Bi₂O₃/CNT-200 material significantly improved diclofenac degradation under solar simulator irradiation. Total organic carbon (TOC) analysis demonstrated 81 % mineralization of sodium diclofenac with the BiOCl/Bi₂O₃/CNT-200 material. Active species scavengers trapping revealed the crucial roles of HO[•] radicals and h⁺ holes in pollutant degradation. The presence of the ambient metastable β -Bi₂O₃ phase at 200°C enhanced solar simulation efficiency, while carbon nanotubes acted as electron reservoirs, aided by Bi⁰ particles. This study sets out an efficient composite synthesis approach for the photomineralization of complex pharmaceutical compounds in solar-light driven activity.

Keywords: Photocatalysis, Carbon Nanotubes, Adsorption, Bismuth Oxide, Diclofenac, Rhodamine B, composite

INTRODUCTION GENERALE

La problématique de l'environnement fait désormais partie intégrante des stratégies de développement conçues et mises en œuvre dans chaque pays au niveau national comme au niveau sectoriel [1]. Les activités industrielles représentent une source de pollution très importante et contribuent d'une façon certaine à la détérioration de l'environnement et de la santé publique. Au Cameroun, ces activités, génératrices de pollution, couvrent les domaines suivants : l'agroalimentaire, l'extraction et la transformation des mines, la transformation du papier, les matériaux de construction, la production d'énergie et le textile [1]. C'est seulement avec la nouvelle prise de conscience écologique, qu'on se rend compte, qu'au-delà des bénéfices et intérêts économiques, les activités industrielles influencent le milieu récepteur et l'environnement en général de manière peu satisfaisante. En effet, de par son activité, l'industrie textile qui est une très grande consommatrice d'eau, génère une pollution très importante du milieu aqueux avec des rejets fortement contaminés par des colorants [2]. Le traitement de ces eaux reste un défi majeur surtout pour les pays en voie de développement qui n'ont pas encore toutes les possibilités d'intégrer les concepts de développement durable. Le fait que les colorants ne soient pas facilement biodégradables en condition aérobie en raison de la complexité de leur structure chimique et de la présence de cycles aromatiques [3], implique que les effluents aqueux correspondants nécessitent un traitement spécifique vu l'impact singulier qu'ils causent dans les milieux naturels (toxicité du produit parent et des éventuels sous-produits). Parmi ces colorants, la Rhodamine B est un colorant basique ou cationique souvent utilisé comme colorant traceur dans l'eau pour déterminer les volumes, débits et directions d'écoulement et de transport [4]. La rhodamine B est l'un des colorants xanthéniques les plus courants pour l'industrie textile. Elle est réputée pour sa bonne stabilité en tant que laser à colorant. La rhodamine B est très soluble dans l'eau et les solvants organiques. Elle est d'un rouge bleuté fluorescent [5]. Ce composé est désormais interdit dans les aliments et les cosmétiques, car il s'est avéré potentiellement toxique et cancérigène, nocif en cas d'ingestion. Il ne doit pas entrer en contact avec les aliments ni être ingéré car son ingestion même en petite quantité de ce produit présente un sérieux danger pour la santé [6].

Outre les colorants, les industries pharmaceutiques ne sont pas en reste comme source de pollution puisque, les produits pharmaceutiques contenus dans les eaux usées sont dangereux pour la santé humaine, la faune marine et la flore aquatique, n'étant pas biodégradables. La présence de médicaments dans les systèmes d'eaux naturelles et l'entrée de médicaments dans les installations d'eau potable peuvent affecter la qualité de l'eau et par conséquent la santé

publique. La résistance aux médicaments de certaines souches bactériennes est une conséquence grave de l'accumulation de rejets pharmaceutiques dans l'environnement. Parmi les produits pharmaceutiques, les anti-inflammatoires doivent faire l'objet d'une attention particulière, car leur contamination environnementale facilite leur bioaccumulation dans l'environnement. Les anti-inflammatoires des ménages sont généralement éliminés comme des déchets domestiques ou ménagers mélangés à d'autres déchets [7]. Parmi ces composés, le diclofénac est un anti-inflammatoire non stéroïdien caractérisé par une faible biodégradabilité, une grande solubilité dans l'eau, une forte polarité, un potentiel de bioaccumulation élevé et une persistance dans l'environnement [8].

Afin de remédier à ces polluants organiques aussi bien les colorants et les produits pharmaceutiques, un certain nombre de scientifiques ont utilisé diverses méthodes pour les éliminer en solution aqueuse. On peut citer notamment l'adsorption, la coagulation, l'ozonation, les procédés membranaires etc. [9–12]. Actuellement, l'adsorption et la photocatalyse sont considérées comme des méthodes efficaces et efficaces pour remédier au problème de pollution des eaux [1]. L'avantage de l'utilisation de ces technologies réside au niveau de leur faible coût, de leur mise en œuvre simple et facile ainsi que de leur insensibilité pour les substances toxiques [1]. De plus, elles sont sans danger pour l'environnement [2]. 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 titane dioxyde (TiO_2) est l'un des plus utilisés. Comparé à d'autres matériaux présentant des propriétés similaires tels que le ZnO , CdS et le ZrTiO_4 , le TiO_2 présente une meilleure stabilité chimique et un coût relativement bas pour sa production. Cependant, bien qu'il soit le photocatalyseur le plus couramment utilisé, le TiO_2 , qui n'est actif que sous la lumière ultraviolette ($\lambda \leq 380 \text{ nm}$) présente une limite majeure car les rayons ultraviolets ne représentent que 4 % du spectre de la lumière du soleil [13]. La nécessité est donc avérée de se tourner vers des semi-conducteurs capables d'exploiter la lumière visible. Pour pallier au TiO_2 qui n'est actif que sous lumière ultraviolette, les semi-conducteurs à base de bismuth attirent de plus en plus l'attention pour la dégradation des polluants organiques en milieu visible.

En effet, le bismuth(III) oxychlorure a une bonne activité dans la lumière visible, un indice de réfraction élevé et une photoluminescence importante [14], d'où leurs applications en tant que matériaux supraconducteurs [15,16]. Plusieurs de ses oxydes (BiPO_4 [17], Bi_2WO_6

[18], BiVO_4 [19], $\text{BiOI}/(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ [20]) ont été synthétisés en étudiant les modifications de défauts, la formation d'hétérojonctions, les jonctions de phase, la résonance plasmonique de surface, la jonction Schottky et ont prouvé leur valeur dans la photocatalyse à l'aide de la lumière UV [17–20]. De ces composés, le BiOCl se distingue également par ses capacités photocatalytiques exceptionnelles, ainsi que par son faible coût et sa grande stabilité [21]. En tant que oxyhalogénure, le BiOCl est un type de semi-conducteurs ternaires à base de Bi, présentant des propriétés optiques exceptionnelles et photocatalytiques grâce à leurs structures en couches. BiOCl est composé de couches de $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ entrelacées avec des dalles doubles d'atomes de Cl le long de la direction z, ce qui peut faciliter le transfert de porteurs de charges photogénérées. A toutes ses qualités il faut ajouter sa résistance à la corrosion qui est l'une des limites des composés greffés à l'oxyde de titane. Cependant, son efficacité dans la lumière visible (qui représente 46 % de la lumière solaire) est limitée et la recombinaison rapide des charges photogénérées (e^-/h^+) réduit considérablement ses performances photocatalytiques, ce qui oblige les chercheurs à former des composites plus efficaces pour exploiter sa grande disponibilité des sites actifs nécessaires et incontournables pour la photocatalyse [21]. 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 enregistrées.

Depuis la découverte du BiOCl dans le monde de la photocatalyse, plusieurs chercheurs ont entrepris leurs greffages dans le but d'accroître leur rendement dans le domaine visible. Les composites de BiOCl sont multiformes à savoir $\text{BiOBr}/\text{BiOCl}$ [22], $\text{MWCNTs}/\text{BiOCl}$ [23], $\text{BiOCl}/\text{TiO}_2/\text{MMT}$ [24], BiOCl dopé au Sn [25], $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{BiOCl}$ [26] etc... Bien qu'efficaces, nombre de ces composites requièrent des méthodes assez complexes et la combinaison de plusieurs techniques (ultrasons, centrifugation et thermolyse, etc.).

Combiner le Bi_2O_3 et le BiOCl peut être une piste de solution hyper intéressante pour plusieurs raisons ; la structure d'hétérojonction entre BiOCl et Bi_2O_3 peut être un photocatalyseur efficace sous irradiation de lumière visible, même si BiOCl et Bi_2O_3 pris individuellement présentent une très faible efficacité photocatalytique. En effet, BiOCl dont la bande interdite est généralement autour de 3,6 eV est utilisé principalement comme catalyseur pour le craquage oxydatif des hydrocarbures [27], comme matériau photoluminescent [30] et comme pigment pour les cosmétiques. Des travaux ont montré que le BiOCl nanoparticulaire peut être un photocatalyseur efficace dans la décomposition de l'orange de méthyle sous la lumière UV. Cela suggère que sous irradiation de lumière UV, BiOCl est un photocatalyseur

potentiel qui peut concurrencer le TiO_2 , même si sa bande interdite est considérablement plus grande que celle du TiO_2 anatase ($E_g=3,2$ eV). Bi_2O_3 , dont la bande interdite est comprise entre 2,6 et 2,8 eV, peut absorber une partie de la lumière visible ($\lambda < 440$ nm) et faire basculer la bande d'absorption du composite. Bi_2O_3 est un matériau hyper intéressant en photocatalyse possédant 6 polymorphes découverts à ce jour dont les quatre polymorphes principaux les plus rencontrés sont : le monoclinique $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ [27], le tétragonale $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ [28], le cubique centré $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ [29] et le cubique face centrée $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ [30]. À l'échelle macroscopique, la structure α est la phase la plus stable à température et pression normales, tandis que la structure $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ est la phase la plus stable à haute température et que les phases β et γ sont métastables [27]. Cela n'est pas vrai à l'échelle nanométrique où la phase $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ devient la phase la plus stable dans les conditions normales de températures et de pression [31]. Chacun des différents polymorphes présente des propriétés uniques, ce qui diversifie les domaines auxquels Bi_2O_3 contribue. Ces domaines comprennent la biomédecine, l'environnement et l'électrochimie, où ils ont influencé la recherche dans les domaines suivants : l'imagerie médicale, les capteurs de gaz et les piles à combustible, pour n'en citer que quelques-uns. Le $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ est particulièrement bien établi en tant que photocatalyseur dans lequel il s'est avéré efficace pour décomposer les toxines des eaux usées telles que les colorants et les médicaments [32]. Cela peut être attribué en grande partie à sa bande interdite directe autour de 2,55 eV, qui permet l'absorption de la lumière visible [27]. L'augmentation du rapport surface/volume inhérent aux matériaux 2D améliore généralement leur activité catalytique par rapport à celle de leurs homologues en vrac [27]. Des études antérieures sur l'activité photocatalytique du $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ont donné des résultats prometteurs [33,34]. Néanmoins, le nombre d'études menées sur les particules de $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ reste limité, probablement parce que le $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ comme tous les autres polymorphes connus de Bi_2O_3 n'est pas stratifié, ce qui entrave sa préparation à faible échelle. Les méthodes précédentes pour obtenir des particules photocatalytiques efficaces de $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ étaient ascendantes, consistant en une préparation initiale de $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, suivie d'une calcination à $T > 300$ °C [27]. Non seulement cela complique la procédure, mais des températures aussi élevées peuvent endommager les particules en provoquant la formation de trous. Il est donc plus que crucial de trouver des méthodes simples de formation du binaire $\text{BiOCl/Bi}_2\text{O}_3$ avec l'insertion des phases $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ qu'on peut aisément rencontrer lors d'un réarrangement mais si possible à basse température de la phase $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ dont l'efficacité est plus avérée.

Différentes méthodes ont été utilisées pour préparer les composites $\text{BiOCl/Bi}_2\text{O}_3$. A partir des microstructures hybrides $\text{BiOCl/Bi}_2\text{O}_3$ composées de piliers et d'hélices en combinant l'électrodéposition et l'irradiation par la lumière UV [14], d'autres chercheurs ont préparé des

nanoplaquettes de BiOCl modifiées par Bi₂O₃ en utilisant NaBH₄ comme réducteur et H₂O₂ comme oxydant ou alors en utilisant les ultrasons et une oxydation thermique. Il reste cependant à mettre sur pieds une méthode simple et efficace et surtout contrôlable pour ce type de matériau.

Malheureusement, ces matériaux sont limités par la faible contribution photocatalytique de Bi₂O₃ dans le composite, qui est plus efficace que dans son β -polymorphe (métastable), et il est difficile de l'obtenir par des méthodes de synthèse simple. Pour y remédier, la combinaison des composés BiOCl/Bi₂O₃ avec un matériau pourrait être une piste encourageante pour pallier aux problèmes précédents. Dans cet optique, les nanotubes de carbone (NTC) dont la notoriété est établie peuvent être envisagé compte tenu des qualités de ces derniers. En outre, les NTCs bien qu'ayant une structure proche du graphite, ont des propriétés intrinsèques bien différentes de ce dernier et parfois plus intéressantes. Ils possèdent à la fois une bonne résistance mécanique, une conductivité électrique, une réactivité chimique mais également des propriétés d'adsorption, de conductivité thermique et bien d'autres pas encore explorées [35]. Les nanotubes de carbone existent sous forme de monofeuillets et de multifeuillets [36]. Les nanotubes de carbone multi-parois (MWCNT) constituent une classe de nanomatériaux à base de carbone très prometteuse et peuvent être largement appliqués dans de nombreux domaines en raison de leurs excellentes propriétés optiques, chimiques et électrochimiques [37]. Les MWCNT ont une fonctionnalité similaire à celle de l'oxyde de graphène. Par conséquent, les MWCNT peuvent être utilisés comme canaux conducteurs pour accélérer le transfert d'électrons [38] et supprimer le taux de recombinaison des porteurs photoinduits. Ils sont donc utiles pour promouvoir les performances photocatalytiques des photocatalyseurs. En outre, dotés d'une grande surface spécifique, les MWCNT sont d'excellents adsorbants pour les contaminants organiques. Par ailleurs, les MWCNT possèdent de nombreux sites actifs pour la réaction photocatalytique [39]. Toutes ces vertus sont bénéfiques aux processus photocatalytiques d'un photocatalyseur. Compte tenu de ces avantages, les MWCNT peuvent être utilisés pour modifier divers photocatalyseurs afin d'ajuster les performances photocatalytiques en facilitant le taux de séparation des particules photoinduites [39].

Malheureusement, l'association des NTC avec les oxydes de bismuth (BiOCl/Bi₂O₃) a été peu étudiée. D'autre part, les composites Bi₂O₃/NTC n'ont pas été étudiés en profondeur et les quelques travaux existants ne regardaient leur utilisation qu'en qualité d'électrodes sans évaluer les propriétés photocatalytiques [40]. Quant aux composés BiOCl/NTC [23], de bons résultats photocatalytiques ont été obtenus sous lumière ultraviolette ; Cependant, ces composites n'ont jamais été testés sur des polluants pharmaceutiques récalcitrants, et seule la

capacité de dégradation a été évaluée sans s'intéresser à la minéralisation, qui est un aspect environnemental majeur et de surcroît en lumière ultraviolette. Ces limites peuvent être surmontées en procédant à un réarrangement in situ du BiOCl en α -Bi₂O₃ et β -Bi₂O₃ en présence des Nanotubes de Carbone dans le composite par une méthode de réduction et oxydation, une étude qui n'a jamais été menée à ce jour.

Le présent travail est basé sur la synthèse par une méthode de déposition chimique en deux étapes à savoir : la réduction en utilisant le NaBH₄ puis l'oxydation in situ de BiOCl en présence de nanotubes de carbone.

De façon spécifique, il s'agira :

- ✚ De synthétiser les composites binaires (BiOCl/ α,β -Bi₂O₃) par une méthode de déposition chimique de réduction puis oxydation à de faibles températures.
- ✚ D'évaluer leurs capacités d'adsorption et photocatalytique sous irradiation par simulation solaire ;
- ✚ De synthétiser les composites ternaires (BiOCl/ α,β -Bi₂O₃/NTC), par déposition chimique des nanotubes actifs lors des étapes de réduction du bismuth et oxydation in situ
- ✚ De Comparer leurs capacités adsorbantes en mode Batch et photocatalytiques sous irradiation solaire en fonction de la concentration d'agent réducteur et de la température.

L'intérêt général de ce travail est donc d'apporter une meilleure solution 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 intéressante dans la conversion de l'énergie solaire qui est renouvelable au regard des estimations des années de vie du soleil estimées à des milliards d'années et donc une source continue d'alimentation de photocatalyseur pour la minéralisation de polluants récalcitrants et très solubles.

Ce manuscrit est subdivisé en trois parties :

- **Le chapitre I** présente la bibliographie et l'état de l'art du domaine de la photocatalyse. Dans un premier temps, la présentation de l'oxychlorure de Bismuth, des oxydes de Bismuth (III), la synthèse et propriétés des Nanotubes de Carbone. Ensuite, la présentation du Diclofénac de sodium et de la Rhodamine B qui sont nos molécules cibles. Ensuite on mettra en exergue les procédés d'oxydation avancés en détails avec les réactions mise en jeu durant la réaction photocatalytique. Toujours dans ce chapitre, nous présentons de manière succincte le phénomène d'adsorption avec les différents modèles d'isotherme et les modèles cinétiques pour

élucider le phénomène d'adsorption ; ensuite nous présenterons la photocatalyse, ses mécanismes et ses différentes étapes dans la formation des espèces oxydantes photogénérées.

- **Le chapitre II** est consacré à la présentation des aspects expérimentaux, tant au niveau de la synthèse et caractérisation des différents matériaux que sur le montage du procédé de photocatalyse.
- **Le chapitre III** intitulé Résultats et Discussion, est subdivisé en quatre parties. La première partie traite des résultats de la caractérisation des composites binaires. La seconde partie quant à elle traite les résultats de la caractérisation des composites ternaires. La troisième et la quatrième partie présentent les résultats de toutes les études relatives à l'adsorption de la Rhodamine B et à la photocatalyse du diclofénac de sodium par les composites binaires et ternaires sous irradiation UV et solaire respectivement. La conclusion générale et les perspectives terminent la quintessence de ce manuscrit.

CHAPITRE I :
REVUE DE LA LITTERATURE

Introduction

De multiples études mondiales démontrent la pollution de plus en plus accrue des eaux par des composés pharmaceutiques et des colorants. Le Cameroun n'échappe pas à cette crise majeure, avec le manque de stations d'épuration des eaux adaptées couplé à la dangereuse montée de la pollution organique venant des ménages. Pour répondre à ce besoin crucial et éviter la prolifération des maladies hydriques, la nécessité de synthétiser des matériaux en mesure d'utiliser l'énergie solaire disponible en quantité inépuisable devient une alternative plus que sérieuse.

Nous mettons en exergue dans ce chapitre, les différents travaux effectués sur les oxydes métalliques notamment les oxydes de Bismuth. Une revue non exhaustive sera faite sur les nanotubes de carbone (NTCs); matériaux aux propriétés exceptionnelles et révolutionnaires. De même, nous mettons en lumière les voies d'obtention existantes des matériaux $\text{BiOCl/Bi}_2\text{O}_3$ et $\text{BiOCl/Bi}_2\text{O}_3$ /matériaux carbonés pour explorer leurs potentialités à absorber la lumière visible. Enfin, une littérature détaillée sur les phénomènes d'adsorption, de photocatalyse entraînant la génération d'espèces réactives oxydantes non sélectives (HO^\bullet , HOO^-) sera explorée pour remédier aux polluants pharmaceutiques et aux colorants.

I.1. Bismuth(III) Oxichlorure (BiOCl)

I.1.1. Généralité sur les de Bismuth(III) oxyhalogénures

Ces dernières années, les semi-conducteurs contenant des éléments du bloc p ont attiré une grande attention dans les domaines de la photocatalyse. Les configurations des orbitales d pour ses éléments marqués dans les semi-conducteurs sont d^0 ou d^{10} indiquant que les bords de bande de ces semi-conducteurs sont construits par l'état d'hybridation anisotrope p ou s-p. Ces semi-conducteurs sont construits par l'état d'hybridation p ou s-p anisotrope [41]. Les états d'hybridation p et s-p anisotropes dans l'espace peuvent créer des structures de bande de valence et de conduction très dispersives, qui contribuent à réduire la masse effective des paires électron-trou photoexcitées. Ainsi, la séparation et le transport des charges photogénérées de ces semi-conducteurs sont améliorés, ce qui est bénéfique pour la production d'électricité à haut rendement [41].

Par conséquent, la préparation de semi-conducteurs avec des éléments du bloc p est très souhaitable pour obtenir une efficacité élevée de conversion de la lumière est très souhaitable pour obtenir une efficacité élevée de conversion de la lumière.

Les oxyhalogénures de bismuth (BiOX) sont des semi-conducteurs 2D typiques à bloc p utilisés comme photocatalyseurs.

La structure cristalline du BiOX a été élucidée pour la première fois par Bannister en 1935 et s'est avérée posséder une géométrie tétragonale constituée de couches de [X-Bi-O-Bi-X] liées de manière covalente [41].

Le principal avantage de BiOX est le faible taux de recombinaison des paires électron/trou, attribué à sa structure ouverte et à son énergie de bande interdite indirecte. Leur structure induit un champ électrique interne perpendiculaire aux dalles [X-Bi-O-Bi-X] qui facilite la séparation des charges et la migration des paires électron-trou photogénérées, supprimant ainsi le processus de recombinaison [41].

I.1.2. Structure du BiOCl

Le Bismuth(III) oxychlorure a été le premier composé BiOX à être testé pour ses propriétés photocatalytiques par Zhang et al. en 2006 [42]. Après cette première étude, de nombreux autres rapports ont suivi, établissant davantage les capacités et le potentiel des composés BiOCl. Les plaques [Cl-Bi-O-Bi-Cl] sont maintenues ensemble par une faible interaction de type van der Waals (figure 1) [42]. Il existe une combinaison de liaisons covalentes fortes à l'intérieur des couches avec des interactions de van der Waals faibles entre les couches, ce qui donne lieu à des propriétés structurales, optiques, électriques et mécaniques très anisotropes [42].

La principale facette exposée du BiOCl est la facette (001) hautement active, qui est responsable des propriétés photocatalytiques élevées de ces semi-conducteurs [43]. La phase cristalline, qui peut être identifiée par les diagrammes de diffraction des rayons X, est la phase tétragonale. Les paramètres de réseau de la structure cristalline détaillée sont $a = b = 0,3891$ nm et $c = 0,7369$ nm. La structure tétragonale en couches ouvertes détermine que le composé peut être facilement synthétisé en nanofeuillets ultraminces avec des lacunes ou être facilement modifiés par des éléments dopants tels que le Carbone [43]. Les propriétés uniques du BiOCl lui confèrent un grand potentiel pour atteindre des performances photocatalytiques élevées.

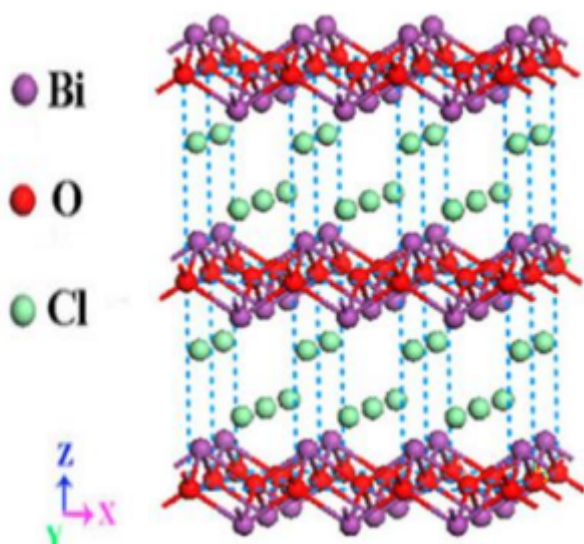


Figure 1 : Illustration schématique des structures cristallines de BiOCl, [43]

I.1.3. Synthèse et applications du BiOCl

Le composé semi-conducteur du Bismuth(III) oxychlorure (BiOCl) s'est avéré être un réactif prometteur pour le fractionnement de l'eau et pour la production d'hydrogène [44]. A l'échelle nanométrique, il possède un rapport surface/volume élevé, ce qui se traduit par une plus grande disponibilité des sites actifs et donc par de bonnes propriétés catalytiques et photocatalytiques [44]. Wenjie et al ont synthétisé des composites d'oxyde de graphène et de nanoparticules de BiOCl comme catalyseurs pour l'oxydation des composés organiques volatils dans les plasmas non thermiques [45].

Brijesh et al ont synthétisé les particules de BiOCl via une simple méthode à température ambiante à partir de BiCl_3 en milieu d'acide nitrique, ajoutant au milieu aqueux la L-Lysine et l'ammoniac pour ajuster le pH. La taille moyenne des particules de nano BiOCl obtenus est de 45 nm [44] ; ce qui a donné une efficacité pour le traitement du colorant bleu de Toluidine . Yan et al ont synthétisé le BiOCl via un sel de BiCl_3 avec en insérant dans le milieu réactionnel un agent hydrolytique en présence de Na_2CO_3 [44]. Les particules agglomérées dues au mélange de colloïdes obtenus ont permis la dégradation de 100 % de méthyl orange en 3 h de dégradation sous lumière ultraviolette. Meichao et al ont étudié que le BiOCl avec un pourcentage élevé de facettes {001} exposées, en raison de la « structure en couches » unique et la présence de forts champs électriques statiques internes perpendiculaires aux facettes {001} du BiOCl causés permettent de développer leur pouvoir catalytique [43] . Rajeev et al ont fabriqué un nanocomposite inorganique-organique avec du polyanniline. L'assemblage de BiOCl/ WO_3 @PAN a présenté des propriétés catalytiques et de recyclage exceptionnel. Ce qui indique une

méthode efficace afin de piéger les déchets organiques dangereux sous irradiation solaire et une technologie verte pour la purification des eaux usées [46].

I.2. Le Bismuth(III) Oxyde:

Le Bismuth(III) Oxyde Bi_2O_3 présente un intérêt majeur depuis plusieurs années pour ses applications industrielles, notamment dans le domaine des cellules de carburant, la conduction électrique et la catalyse. Ce composé possède plusieurs formes cristallines qui dépendent des températures d'obtention et qui diffèrent par les propriétés [47,48].

I.2.1. Les phases du Bismuth(III) Oxyde

Le Bismuth(III) Oxyde possède sept formes cristallographiques à nos jours car des formes synthétiques sont en permanentes découvertes. La forme α - Bi_2O_3 obtenue à basse température qui cristallise dans le système monoclinique. Il se convertit à 1002 °K dans la forme δ - Bi_2O_3 du type cubique à faces centrées et qui est stable jusqu'à la température de fusion qui est de 1097 °K [49]. Lors du refroidissement thermique apparaissent les formes β - Bi_2O_3 tétraogonales (métastables) et γ - Bi_2O_3 cubique centrées qui sont obtenues dépendamment des conditions de refroidissement ; l'obtention de la phase β se fait à 923 °K et celle de la phase γ est à 912 °K. En se refroidissant, la phase β se transforme en phase α à 576 °K et en phase γ à 773 °K [49]. La phase γ peut persister à température ambiante si les conditions de refroidissement sont lentes et douces. Très récemment la phase ε - Bi_2O_3 du système orthorombique a été caractérisée par Cornei et al. Une autre phase plus rare existe à savoir ω - Bi_2O_3 , c'est un polymorphe métastable du système triclinique qui n'apparaît qu'à 800 °C sur un substrat de BeO [49] et la phase hexagonale [50].

A) α - Bi_2O_3

La structure de la phase monoclinique fut découverte par Sillin à partir des photographies Weissenberg qui révèlent les positions des atomes métalliques et celles des oxygènes dans l'espace via les analyses de Patterson représentée en figure 2. Mais c'est l'utilisation de la diffraction par rayons X qui a permis d'élucider la disposition spatiale de cette forme cristalline [47]. La structure monoclinique appartient au groupe d'espace $P_{21/C}$ et dont les paramètres de maille sont :

$$a = 5,8493 \text{ \AA}, b = 8,16484 \text{ \AA}, c = 7,51014 \text{ \AA} \quad \beta = 112,977 (3)^\circ$$

La structure consiste en des couches d'ions Bi^{3+} parallèles au plan [100] de l'unité cellulaire monoclinique, séparées des couches d'ions O^{2-} , présentant des désordres de type fluorite avec $\frac{1}{4}$ des sites d'oxygènes vacants (figure 2). D'autre part, α - Bi_2O_3 peut se distordre

en structure bipyramide-trigonal lorsque la paire d'électron libre contribue avec les liaisons courtes et longues BiO pour occuper les positions axiales [47].

Le α - Bi_2O_3 représente la configuration thermodynamique la plus stable du Bi_2O_3 à température ambiante. L'obtention de cette phase peut se faire de plusieurs manières ; Calciné, le Bismuth métal à l'air ou calciné le bismuth nitrate ou bismuth carbonate. Le procédé le plus accessible est l'obtention du α - Bi_2O_3 par précipitation du bismuth nitrate chauffé avec de la soude. Pour sa purification, il peut être obtenu par chauffage à 750 °C dans une enceinte de platine. Il s'ensuit que le précipité jaune pâle de la phase α ressort une structure en Sandwich de type BiO_5 piramide plan carré. Dans la maille, chaque atome de Bi est irrégulièrement entouré de 6 oxygènes et chaque atome d'oxygène est encadré par 4 atomes de Bismuth [49].

Les travaux de Ying et al ont démontré que l'obtention des particules de α - Bi_2O_3 microcristallines peut être obtenue par voie hydrothermale 120 °C pendant 12 h. Dans ce cas l'utilisation de surfactant (EDTA et acide oléique) joue un rôle crucial sur la formation de ces structures et leurs propriétés fluorescentes [49]. Lyapushpan *et al.*, ont obtenu des oxydes de Bismuth (monoclinique) à température ambiante en faisant varier les températures de cuisson. Et cette dernière influençait la cristallinité des composés obtenus [50]. Metz et al ont obtenus le Bi_2O_3 par évolution oxydative des particules de Bismuth à 873 °K [51]. D'autres chercheurs ont obtenus des films minces d'oxyde de bismuth par oxydation des films de Bi avec en plus une modification des propriétés électroniques [52].

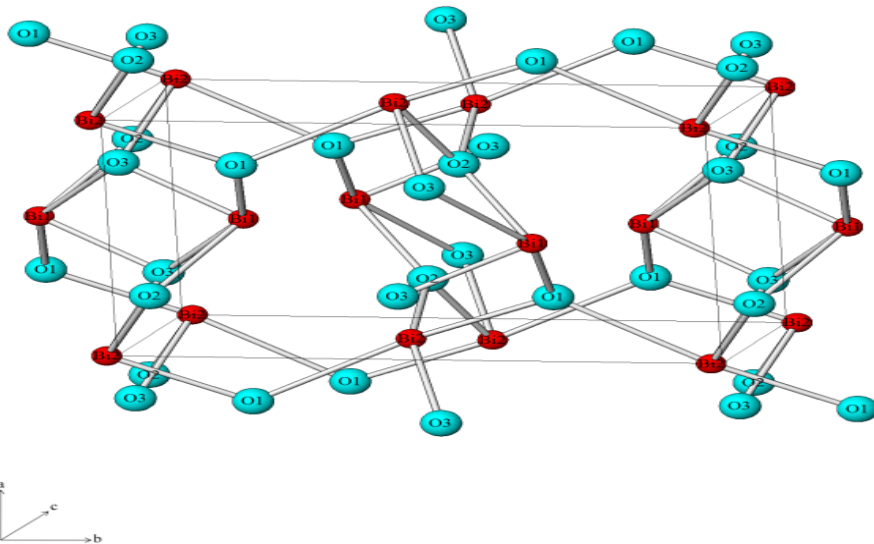


Figure 2 : La structure de α - Bi_2O_3 [48]

B) β - Bi_2O_3

La transition pour la phase métastable β - Bi_2O_3 peut apparaître à 923 °K par refroidissement d'une phase de plus haute température. Alternativement, cette variété

allotropique adopte une couleur jaune intense lorsqu'il est stabilisé [48]. Il montre une structure de type CaF_2 avec des atomes d'oxygène rangés dans les zones vacantes de la structure. Dans la maille, les molécules de BiO_4 du système bipyramide trigonal sont liées via les atomes d'oxygène aux angles pour la formation d'un réseau aux canaux vides $(0, 0, z)$ et $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, z)$ [48]. Dues à ces canaux, les formes allotropiques β peuvent accepter les oxydes non-stœchiométriques qui permettraient la stabilisation à de faibles températures. La structure tétragonale a pour paramètres de maille $a = 7,741(3) \text{ \AA}$ et $c = 5,634(2) \text{ \AA}$ et de groupe d'espace $P\bar{4}2c$. Les paramètres structuraux du $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ sont présentés dans le tableau et les figures qui suivent (figure 3 et tableau I) [48].

La structure tétragonale s'étale à une coordination pseudo-bipyramidale trigonale liée à une paire électronique (unique) occupant une position équatoriale avec deux liaisons courtes et deux liaisons occupant des positions axiales montrées en figure 4. Pour obtenir des phases $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ et $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ métastables certains auteurs ont réalisé une synthèse par oxydation en phase vapeur pour obtenir des nanoparticules stables à température ambiante [53].

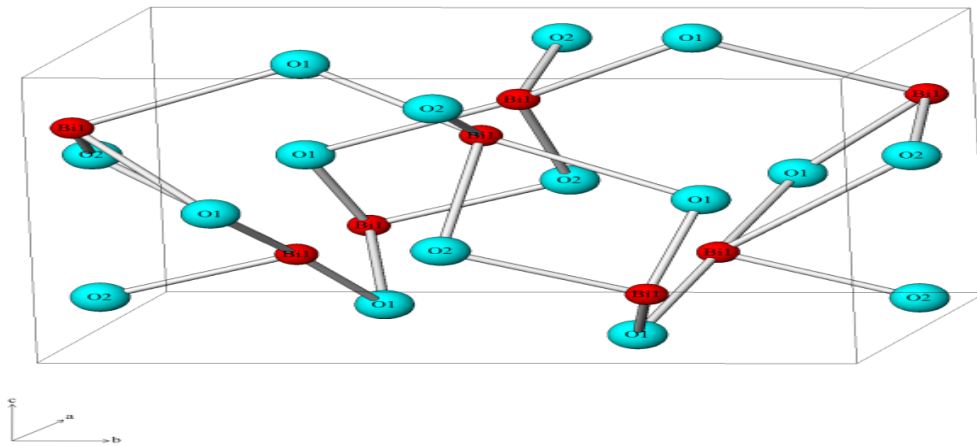


Figure 3 : Structure du $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ [48]

Tableau I : paramètres de maille du $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ [48]

Atomes	symétrie du site	X	y	z	$B/\text{\AA}^2$
Bi	8e	0,0174(5)	0,2545(4)	0,2385(6)	1,11(7)
O1	8e	0,2905(7)	0,3125(7)	0,0286(10)	1,71(7)
O2	4d	0	0,5	0,3939(11)	1,27(13)

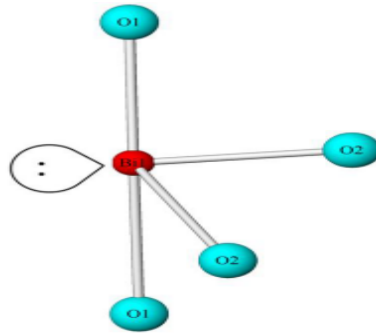


Figure 4 : Diagramme de BiO_4 à une coordination pseudo-bipyramidale trigonale avec une paire électronique [48]

C) $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$

Lorsqu'il est chauffé, $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ se transforme à 1002 °K en la phase $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ qui est du type cubique faces centrées qui est stable jusqu'à la température de fusion à 1097 °K. La haute température de la fluorite relative à la phase $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ a été trouvée comme un excellent oxyde (conducteur ionique) [48]. Des expertises poussées ont démontrés qu'il y a occupation des sites 8c et 32f suggérant ainsi une tendance des sites oxygénés vacants à se réarranger dans une configuration [111] autour des atomes de Bi (figure 5) [48].

D'autre part, la structure de fluorite-déficiente où le bismuth occupe les sites de CFC présente un défaut sous module d'oxygène. Dû à ces aspects, $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ fait partis des conducteurs ioniques meilleurs même que ZnO stabilisé [66].

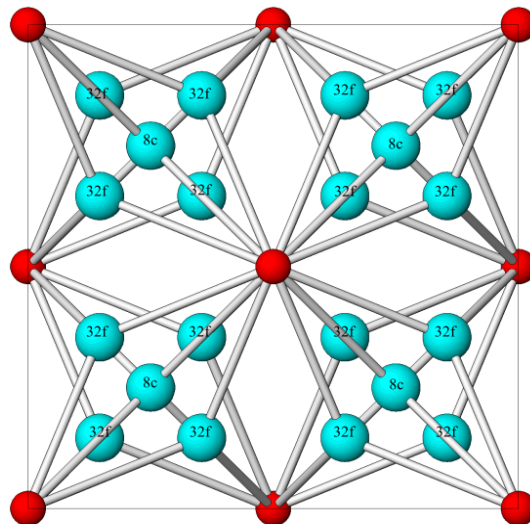


Figure 5 : unité cellulaire de $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ selon le plan [100] [48]

D) $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$

La transition pour la phase métastable cubique centrée est possible en refroidissant $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ à 912 K [48]. La phase $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ peut persister même à température ambiante. Des résultats expérimentaux ont montré que $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ est isomorphe avec le système $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ dans le groupe

d'espace I23, avec le BiO_4 tétraédrique localisé à $(0, 0, 0)$ et $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ et les groupes de BiO_3 qui retiennent le système cubique du cristal [48]. La structure de la maille de $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ est la suivante :

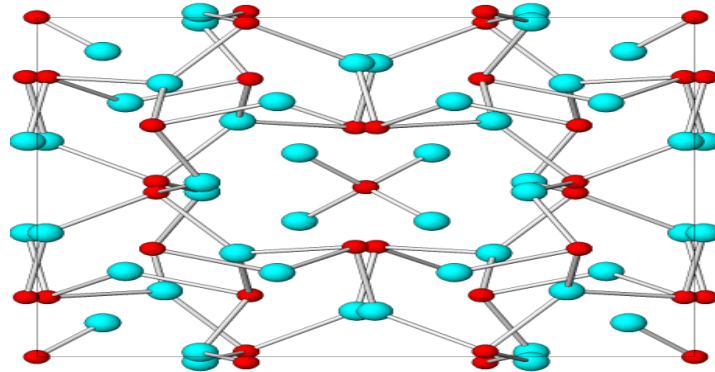


Figure 6 : représentation de $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ avec en rouge les atomes de Bi et en bleu les oxygènes [48]

E) $\varepsilon\text{-Bi}_2\text{O}_3$

Le polymorphe $\varepsilon\text{-Bi}_2\text{O}_3$ a été obtenu récemment et en faible quantité avec des impuretés de $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ présentes dans le produit. Cette phase résulte du traitement hydrothermal de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en présence de MnO_2 , $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ dans une solution concentrée de KOH . Le manganèse et les phosphores additionnels ne sont pas inclus dans la structure du cristal mais ils jouent un rôle important dans la minéralisation de la substance. Le chauffage du produit à $400\text{ }^\circ\text{C}$ laisse le matériau dans la phase α thermodynamiquement plus stable [48].

F) $\omega\text{-Bi}_2\text{O}_3$

De nouveaux microcristaux d'oxyde de bismuth triclinique ($\omega\text{-Bi}_2\text{O}_3$) de forme pyramidale ont été synthétisés avec succès par une méthode hydrothermale facile. Les effets de la concentration de tartrate de potassium et de sodium ($\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) jouent un rôle majeur. Les résultats expérimentaux ont montré que les ions tartrate ($\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$) étaient responsables de la croissance cristalline des pyramides de $\omega\text{-Bi}_2\text{O}_3$ au même temps de réaction. L'activité photocatalytique des pyramides de $\omega\text{-Bi}_2\text{O}_3$ a été évaluée en dégradant le méthylorange sous l'irradiation de la lumière visible, révélant que les pyramides de $\omega\text{-Bi}_2\text{O}_3$ présentaient une activité photocatalytique exceptionnelle en raison de leur énergie de bande interdite appropriée [54].

I.2.2. Propriétés physico-chimiques des Bismuth(III) Oxydes

Les propriétés des oxydes de Bismuth(III) Oxydes ont été investiguées. Usuellement, le $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ est uniquement conducteur entre 350 et $650\text{ }^\circ\text{C}$ dans l'axe de refroidissement [47]. Le

chauffage de la phase β - Bi_2O_3 maintient les propriétés isolantes de l'oxyde pendant la transition β vers α à 300 °C. A environ 730 °C lorsque la transition de la phase α à δ se produit, la conductivité de la forme α modifie sa forme électronique à environ $E_a = 0,64$ eV [47]. Dépassé cette température de 730 °C, le composé vire à une conductivité ionique due à la formation de δ - Bi_2O_3 . D'autre part, lors du refroidissement, la conductivité ionique persiste jusqu'à 650 °C. Entre 650 et 350 °C, l'apparition de la phase β - Bi_2O_3 induit une conductivité électronique ($E_a = 0,3$ eV). La conductivité de la phase δ - Bi_2O_3 est exceptionnelle comparée à celle du ZrO_2 stabilisé qui est l'un des composés de magnitude les plus élevés dans la conductivité [47].

Tous les oxydes de Bismuth sont insolubles dans l'eau. Par addition de HO^- aqueux à 25 °C, aux sels de bismuth, il se forme de sels basiques insolubles comme BiOOH , BiON_3 , qui peuvent être dissouts par addition de HNO_3 concentré à un $\text{pH} < 1$ [47]. En présence de H_3PO_2 et H_3PO_3 , les solutions de bismuth oxydes sont réduits à l'état métallique. Les propriétés chimiques de l'oxyde de bismuth comprennent aussi le caractère inerte dans les conditions environnementales neutres (H_2O) ; Ce qui est fondamental pour leurs applications adéquate comme photocatalyseurs dans la lumière visible pour une alternative au TiO_2 très largement utilisé [47].

I.2.3. Propriétés photocatalytiques de l'oxyde de bismuth

Les semi-conducteurs à base de bismuth attirent de plus en plus l'attention en tant que photocatalyseurs surtout pour la dégradation des polluants organiques en milieu de lumière visible [52]. En particulier, les oxydes de bismuth(III) possèdent un grand gap bande d'énergie (2-3,96 eV), un fort indice de réfraction et une grande photoluminescence, ce qui permet leurs applications dans de grandes applications à savoir ; les cellules énergétiques (fuel cells) senseurs, comme matériaux super conducteurs à haute température et la catalyse [52].

Du fait de son grand gap bande, l'oxyde de bismuth produit des paires électrons-trou lorsqu'ils sont soumis à un flux de photons d'énergie égal ou supérieur à la transmission permise génèrent des radicaux libres engendrant des réactions secondaires [52]. Certaines synthèses ont permis d'obtenir des gaps bandes assez faibles (2,6 eV) des films d'oxyde de bismuth ce qui permet leur emploi dans le milieu visible [52].

I.2.4. Synthèse des oxydes de bismuth(III)

Les oxydes de Bismuth sont d'une grande importance dans les nouvelles technologies et la chimie du solide. L'oxyde de bismuth est très utilisé pour plusieurs applications à l'instar de greffages optiques, les cellules photovoltaïques, les circuits intégrés à micro-ondes, les cellules de carburant, les senseurs d'oxygène, les senseurs de CO_2 . Comme photocatalyseurs,

plusieurs travaux ont démontré l'alternative que représente l'oxyde de bismuth par rapport à l'oxyde de titane (TiO_2) très répandu qui ne peut qu'être utilisé dans le domaine UV et non dans le visible.

Les travaux de Yen-Chang et al ont démontré que l'oxyde de bismuth synthétisé par pyrolyse entre 500 - 800 °C donnait un matériau prometteur. En effet, le greffage de ce dernier avec une surface phosphorée permet de convertir la lumière blanche des diodes en une source de lumière écologiquement plus acceptable [15]. En plus, le photocatalyseur peut agir comme un purificateur d'air et également réduire la glaire [15]. Yuki *et al.*, ont synthétisé des composites de BiNbO_4 à partir de flux eutectique de Bi_2O_3 - B_2O_3 [55]. Ces composites à partir d'oxyde de bismuth conduisent à des composés dont l'absorbance est supérieure à 400 nm [55]. Pour améliorer les conductivités ioniques de certains composés, Serdar et al ont mis au point des hybrides $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{Dy}_2\text{O}_3)$ ($0,01 < x < 0,10$) [56]. Tout ceci améliore les conductivités ioniques des céramiques à des valeurs allant jusqu'à $1,45 \text{ ohm}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ [56]. Leontie et al ont quant à eux réalisé la synthèse de films minces de Bi_2O_3 à partir de films de Bi évaporés en présence d'air [57]. Ces composés peuvent être associés avec d'autres métaux de transitions. Pour obtenir des composés tels que Al- Bi_2O_3 -Al, Cu- Bi_2O_3 -Cu et Al- Bi_2O_3 - In_2O_3 aux propriétés photocatalytiques superbes [57]. M. Anilkumar et al ont procédé plutôt à une synthèse de nanoparticules d'oxyde de bismuth via une méthode de gel de citrate[58]. Les particules obtenues sont de l'ordre de 50 nm et après décomposition du gel à 400 °C [58].

La plupart des experts s'accordent à dire que la température de synthèse a un impact efficace sur le polymorphisme de Bi_2O_3 . Les différentes techniques de synthèse telles que la méthode hydrothermale, la méthode sol-gel, la méthode de co-précipitation, la sonication par sonde, méthode hydrothermale, la pulvérisation et les méthodes de synthèse verte. Il existe également certains facteurs tels que les surfactants, les produits chimiques, le pH, la température de synthèse, le séchage, etc. et la température de calcination qui affectent la synthèse de l'oxyde de bismuth. L'effet de la température sur le polymorphisme de l'oxyde de bismuth est expliqué dans la figure 7

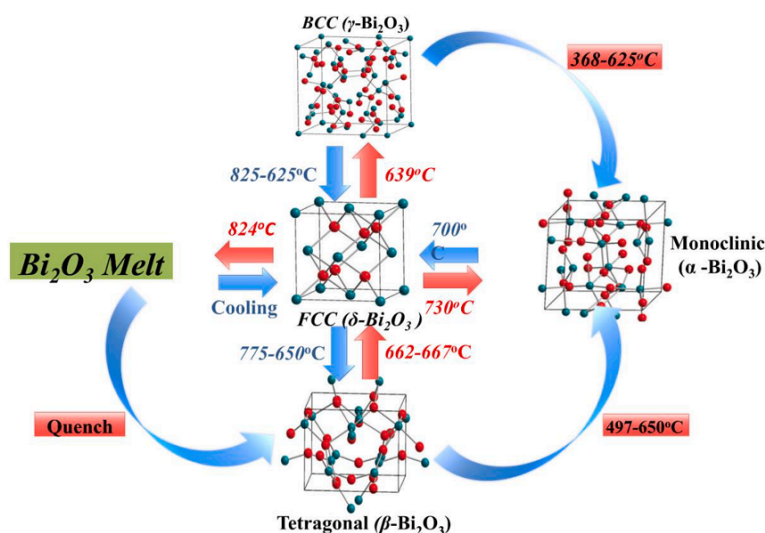


Figure 7 : Effet de la température sur le polymorphisme du Bismuth(III) oxyde [59]

I.2.5. Applications des Bismuth(III) oxydes

Les applications des Bismuth(III) oxydes s'étendent également en chimie organique. Andrew et al ont montré que le Bismuth(III) oxyde perchlorate était un catalyseur très efficace pour le réarrangement des époxydes en aldéhyde et cétones. De plus, il représente une alternative remarquable aux acides de Lewis très toxiques que sont les composés de $\text{BF}_3\text{Et}_2\text{O}$ ou InCl_3 [60]. D'autres travaux font état de susceptibilité magnétique élevée dans les composés de type $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-Gd}_2\text{O}_3$. Ces composés sont des verres ; les interactions entre les ions Gd^{3+} et Bi^{3+} dans la matière conduisent à une résonance magnétique élevée [61]. Les composés d'oxyde de bismuth en raison de leurs propriétés médicinales, ils sont utilisés dans les médicaments depuis plus de deux siècles [59]. Le subsalicylate de bismuth est utilisé pour traiter les maladies liées à la diarrhée depuis les années 1900 [59]. Ils sont utilisés dans l'imagerie tomographique et dans le traitement des tumeurs malignes. Aux États-Unis, environ 30 % des composés d'oxyde de bismuth sont utilisés pour des applications de restauration et de médicaments [59]. En outre, il y a diverses biomédicales telles que les applications antibactériennes, antifongiques, anticancéreuses, etc. La synthèse de Bi_2O_3 peut être facilement contrôlée en termes de propriétés physicochimiques, ce qui ouvre la voie à de nouvelles utilisations médicinales potentielles. Certaines applications biomédicales de Bi_2O_3 sont illustrées à la figure 8.

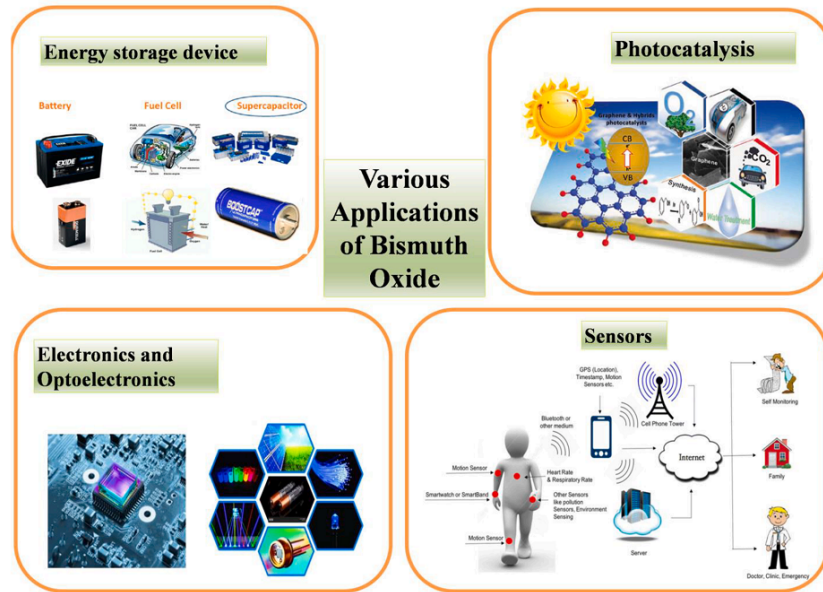


Figure 8 : Diverses applications de l’oxyde de bismuth [59].

I.3. Nanotube de carbone : Généralités

I.3.1. Origine des Nanotubes de Carbone (NTCs) :

Le carbone, élément appartenant à la 14^e colonne du tableau périodique est connu jusqu’en 1985 sous la forme de deux (02) variétés allotropiques : la forme tridimensionnelle du Diamant où le carbone est hybridé sp^3 et la forme planaire du graphite où il est hybridé sp^2 représenté sur la figure 9 [36].

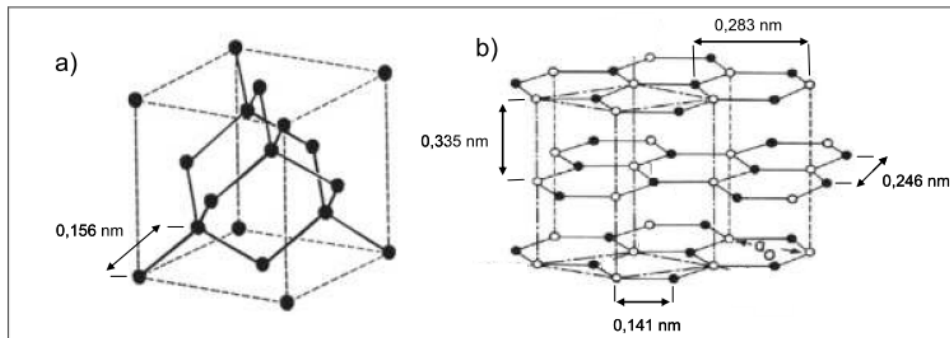


Figure 9: Représentation schématique des structures cristallines du carbone connues avant 1985, a) le Diamant et b) le Graphite[62]

Dans le diamant, chaque atome a quatre atomes plus proches voisins (arrangement tétraédrique) alors que pour le graphite, le carbone a trois (03) plus proches voisins (arrangement hexagonal). Dans les deux cas, les liaisons covalentes entre atomes voisins sont bien plus fortes (de l’ordre de 350 kJ.mol^{-1} que les interactions de Van der Waals entre deux feuillets de graphène voisins (quelques kJ.mol^{-1} au maximum) [62].

Des années plus tard, deux formes allotropiques synthétiques vont être découvertes à savoir les fullerènes et les nanotubes de carbone. Les fullerènes sont découverts en 1985 par Harold W. Kroto, Richard Smalley et Robert Curl, qui après vaporisation du graphite dans un plasma chaud obtiennent des feuillets d'atomes de carbone liés entre eux sous forme d'anneaux hexagonaux et heptagonaux conférant à la feuille des courbes [36]. Il s'en dégage principalement les C_{60} (figure 10) composés de 12 faces pentagonales et 20 faces hexagonales, qui placent tous les atomes à la surface d'une sphère [36].

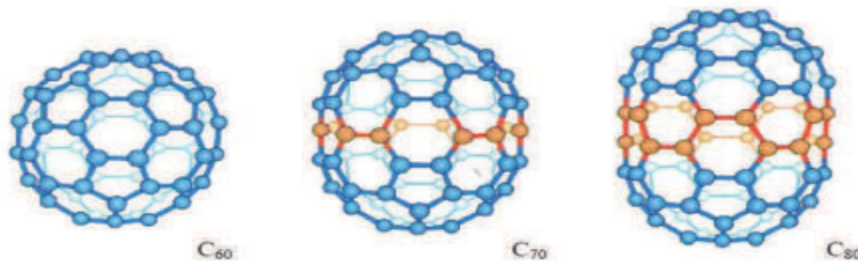


Figure 10: Exemples de fullerènes composés de 60, 70 et 80 atomes de carbone [36]

Les nanotubes de carbone ont d'abord été observés par Radushkevich et Lukyanovich en 1952, mais les techniques de caractérisation de l'époque ne permettaient pas d'en avoir une structure détaillée [63].

La découverte des nanotubes est donc attribuée en 1991 au japonais Iijima qui en travaillant initialement sur la synthèse des fullerènes par arc-électrique obtient des tubes de carbone multifeuillets (MWCNTs selon l'appellation anglo-saxonne) avec des diamètres nanométriques [63–65]. Il obtiendra par les mêmes observations les nanotubes monofeuillets. Il faut préciser que les premiers nanotubes obtenus par Iijima avaient plusieurs dizaines de couches graphitiques, avec un espace de séparation de couche de 0,34 nm, de diamètre ≈ 1 nm et un ratio longueur/ diamètre très élevé. Ensuite ils obtiendront les nanotubes de carbone monofeuillets (SWCNTs selon l'appellation anglo-saxonne) [66].

I.3.2. Structure des Nanotubes de Carbone (NTCs)

Le carbone est le seul élément du tableau périodique dont les formes allotropiques vont de la dimension 0-3 ; les fullerènes (dimension 0), les nanotubes de carbone (dimension 1), le graphène (dimension 2), et le carbone amorphe (dimension 3). Les nanotubes de carbone existent sous deux principales formes : les multifeuillets (MWCNTs) et les monofeuillets (SWCNTs) [67].

A) Les nanotubes de carbone monofeuillet (SWCNTs)

Les SWCNTs sont une extension à une dimension (1D) de différents fragments (clusters) de fullerène ou alors une coupure d'une feuille de graphène enroulé pour former un tube illustrée sur la figure 11 [68].

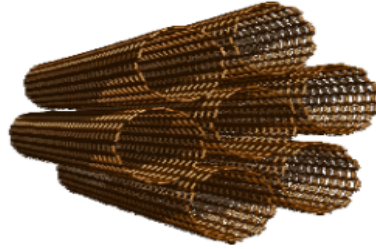


Figure 11: Représentation schématique d'un amas de nanotubes de carbone multifeuillets [69]

Leur diamètre est de l'ordre de 0,7 à 1,4 nm dépendant de leur température de synthèse [9]. Plus la température est élevée plus le diamètre sera élevé car en diminuant la température, on augmente la probabilité d'avoir des cycles pentagoniques ce qui diminuera la taille de la cavité. Alors qu'à haute température, l'entropie vibrationnelle favorise les cycles hexagonaux. Ils sont considérés à une dimension à cause de leur ratio élevé (longueur/ diamètre = 10^4 - 10^5). La longueur de liaison entre deux atomes de carbone adjacents est de 0,125 nm contrairement à 0,141 nm dans le graphite [68].

On caractérise les nanotubes mono-paroi par la façon dont est enroulé le feuillet de graphène autour de lui-même [36]. Chaque enroulement peut être parfaitement défini par un vecteur \vec{R} qui est une combinaison linéaire des vecteurs de base du plan de graphène \vec{a}_1 et \vec{a}_2 et du type $\vec{R} = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2$ (n et m étant des entiers) reliant les deux hexagones A et B du plan de graphène initial que l'on superpose sur le cylindre, comme représenté sur la Figure 12. L'angle θ que forme le vecteur \vec{R} d'hélicité avec la ligne (armchair) est aussi un paramètre caractéristique de l'enroulement [62]. Il existe donc des SWCNTs (n,m) tels que $n = m$ et pour lesquels $\theta = 0^\circ$ et sont qualifiés de type 'chaise' ou armchair ; d'autres sont de type (n,0) pour lesquels $\theta = 30^\circ$ et qui sont qualifiés de type zig-zag et les autres nanotubes de carbone monofeuillet sont qualifiés de type chiral [62].

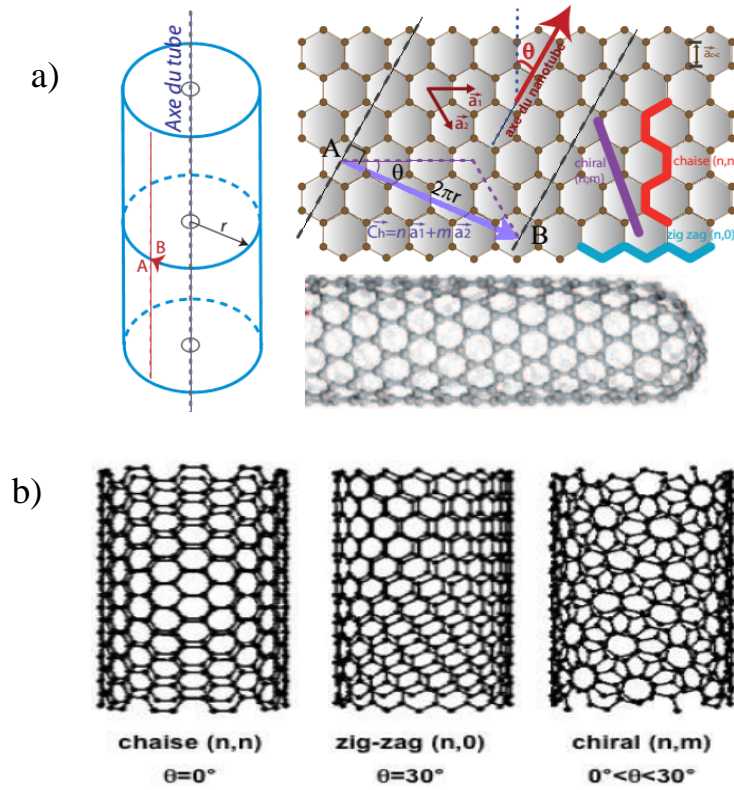


Figure 12: a) Construction théorique d'un nanotube mono-paroi et b) types d'hélicité [62]

Si le NTC est chiral (\neq de armchair ou zig-zag) alors l'image du NTC par un miroir n'est pas identique. La chiralité est importante car elle influe sur la conductivité : les NTC armchair sont métalliques (conducteurs), les zig-zag et les chiraux sont sémi-conducteurs [36]. Le vecteur unitaire qui définit la chiralité dans la matrice hexagonale est $\vec{Ch} = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2$. Le vecteur de translation \vec{T} est parallèle à l'axe des nanotubes et normal à \vec{Ch} ; \vec{T} est le premier vecteur de maille du graphène à deux dimensions. Pour avoir les SWCNTs il faut un autre vecteur de symétrie \vec{R} utilisé pour générer les coordonnées des atomes de carbone à différentes températures [36]. Les SWCNTs sont généralement organisés en paquet et il est difficile de procéder à leur exfoliation comme le montre la figure 13 [70]. Les interactions π - π stacking (superposition) existent entre les parois des nanotubes ; ce qui entraîne leur empaquetage. La force intermoléculaire est de l'ordre de 0,5 eV/nm.

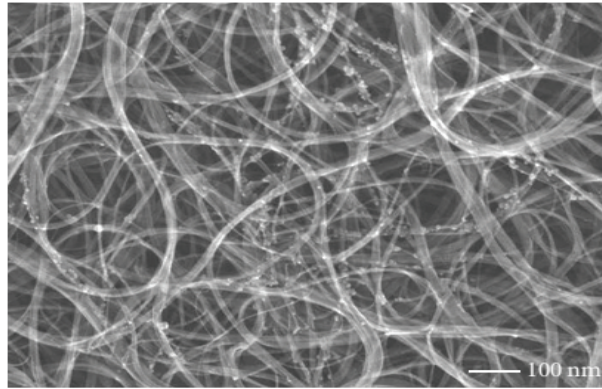


Figure 13: Images de microscopie électronique à balayage de SWCNTs [70]

B) Les nanotubes de carbone multifeuillets (MWCNTs)

Les nanotubes multi-parois sont des formes allotropiques de carbone constituées de plusieurs feuilles de graphène concentriques ce qui détermine le nombre de murs (Figure 14) [36]. La distance entre deux couches est de 3,4 Å ce qui peut varier dépendant des couches de MWCNTs dont il est formé. Leur diamètre peut aller jusqu'à 100 nm. Deux modèles décrivent les MWCNTs [36] :

- i) Le modèle russe de Doll ou modèle cylindrique (coaxial cylindrically curved model) de courbe coaxial dans lequel chaque couche de graphène est enroulée et arrangée dans un modèle cylindrique
- ii) Le modèle du parchemin dans lequel une couche de graphène est enroulé comme un parchemin. Mais il existe généralement une évolution du modèle cylindrique en un modèle de courbe coaxiale polygonisé.

Dans un MWCNTs les feuillets de graphite interagissent par les interactions de type Van Der Waals [1]. La distance inter-feuillet est légèrement supérieure à celle de deux plans de graphite ($d_{002} = 0,341$ nm) et le rapport longueur/diamètre est exceptionnellement grand (100 à 100000). La figure 6 montre une représentation en perspective des MWCNTs.

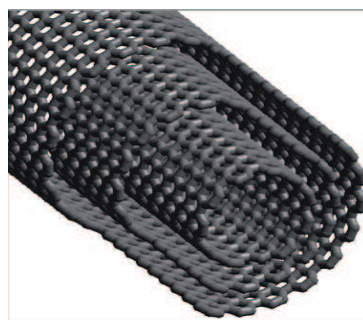


Figure 14: Représentation en perspective d'un MWCNTs [71]

La structure électronique des MWCNTs est considérée comme la somme des structures électroniques des différents nanotubes qui le constituent. Les MWCNTs sont considérés comme un mélange de couches achirales, car les propriétés physiques de ces derniers sont difficiles à cerner, ceci dû à la complexité de mesurer la propriété d'une seule couche. La figure 15 suivante montre l'image par microscopie électronique (MET) à transmission d'un nanotube de carbone multifeuillet [62].

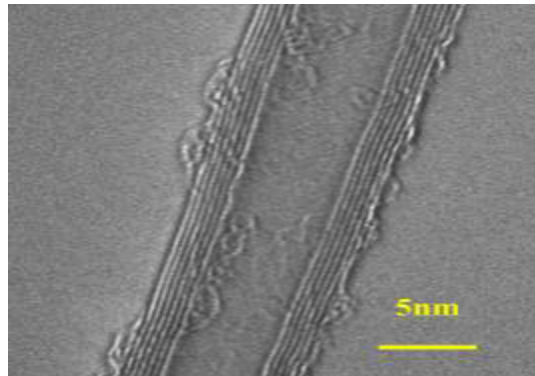


Figure 15: Image (MET) d'un nanotube de carbone multifeuillet [62]

I.3.3. Mode de Synthèse des NTCs :

Il existe plusieurs modes de synthèse des nanotubes qui peuvent être classés entre ceux à haute température (arc électrique, ablation laser, voie solaire) et ceux à basse température (dépôt chimique en phase vapeur, voie électrolytique).

A) Synthèse par arc-électrique :

C'est la procédure la plus commune pour produire les nanotubes de carbone. Le système est principalement constitué de deux électrodes de graphite entre lesquelles l'on applique un voltage. L'entière du système est sous atmosphère contrôlée, avec un gaz ; ensuite les MWCNTs sont produits avec les fullerènes, carbone amorphe comme sous-produits. Les SWCNTs peuvent être obtenus par variation de la pression et de la température [72].

B) Synthèse par Ablation laser

Dans ce processus, un laser pulsé est projeté vers une cible constituée de graphite plongé dans un réacteur à haute température en présence d'un gaz inerte comme l'hélium qui vaporise la cible (figure 16). Les nanotubes se développent à la surface du réacteur refroidi, au fur et à mesure que les vapeurs de carbone se condensent. Cette méthode fut découverte par Smalley et al en 1995, lorsqu'ils étudiaient l'effet des lasers sur les teintures métallisées [73]. Ils produisirent à 1200 °C plus de 70 % de SWCNTs par ablation laser de graphite.

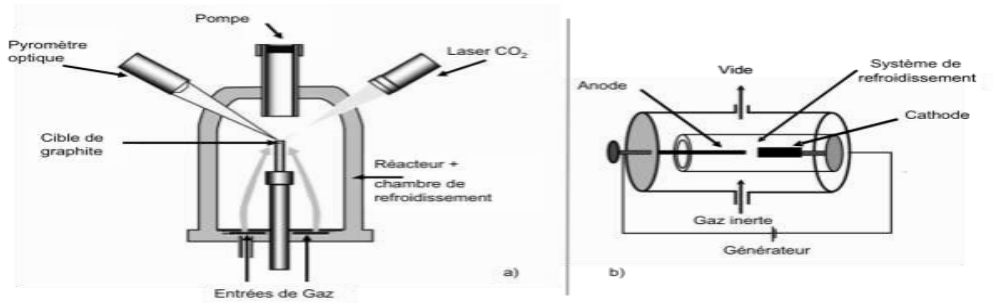


Figure 16 Schémas simplifiés des deux principaux types de réacteurs de synthèse « haute température » de nanotubes de carbone : a) ablation laser et b) arc électrique [62]

C) Synthèse par déposition chimique en phase vapeur (CVD)

C'est un procédé à moyenne température en se servant de particules métalliques comme catalyseur [69]. Les méthodes CVD sont attractives parce qu'elles sont efficaces pour générer des matières carbonées à échelle industrielle. De plus il est possible de contrôler le type de nanotubes qui grandissent en contrôlant les nombreux paramètres intervenant dans les expériences CVD [74].

La méthode consiste à décomposer un hydrocarbure sur un substrat chauffé et recouvert de catalyseur comme montré sur la figure 17 [71]. La croissance de nanotube est initiée à l'endroit précis où est déposé le catalyseur (principalement Ni, Fe, Co). Le gaz d'hydrocarbure est passé pendant plusieurs heures sur le catalyseur à des températures allant de 500 à 1100 °C (figure 17) [71]. Elle conduit généralement aux nanotubes multifeuillets constitués de couches de graphite bien cristallisées.

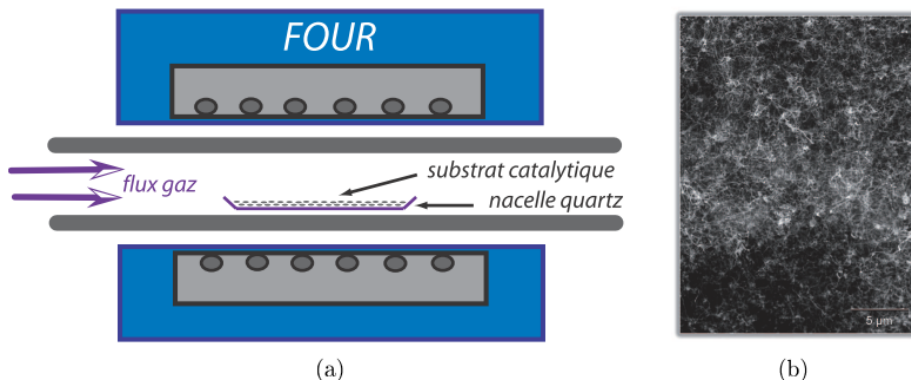


Figure 17 a) Représentation schématique d'un réacteur CVD. b) Nanotubes de carbone multifeuillets obtenus sur un substrat plan par CVD classique en utilisant de l'acétylène comme gaz carboné [71].

Il faut distinguer deux (02) principales méthodes de synthèse par CVD :

- ***La déposition par vapeur chimique et thermique :***

Elle se produit en présence de gaz à des températures comprises entre 500 et 1000 °C. conduisant à la formation de fines particules métalliques induisant la croissance de nanotubes [75].

- ***Le plasma engendrant la déposition chimique en phase vapeur (PECVD)***

Elle combine, les réactions de plasma non-équilibrées (plasma microondes, plasma par radio-fréquence, DC plasma) avec la technologie pour synthétiser les CNTs à basse température [76].

- ***Procédé HiPco (high pressure carbon oxide)***

Il a été développé par l'équipe du professeur Richard Smalley's de l'université de Rice dans les années 1990. Le procédé est basé sur des réactions de disproportionation, et est un procédé industriel reconnu [18]. Cette réaction se déroule dans des conditions particulières et en présence de catalyseurs appropriés pour produire les SWCNTs.



Cette réaction libère 5,06 kJ/g de SWCNT et est exothermique cependant les énergies mises en jeu sont élevées ($\approx 1000 \text{ }^\circ\text{C}$ et $\approx 30 \text{ atm}$).

D) Production de nanotubes par voie solaire

C'est une alternative aux autres techniques et consiste en une vaporisation directe des cibles de graphite contenant différentes combinaisons de catalyseurs en se servant d'un four solaire. Ce dernier est constitué de miroir de cheminement rectiligne, alors le four solaire reflète verticalement la lumière solaire (sunlight) à travers un miroir parabolique. La température de l'enceinte avoisine les 3000 K [77].

I.3.4. Mécanisme de croissance des NTCs :

Depuis leurs découvertes, plusieurs travaux théoriques ont été menés dans la compréhension des mécanismes de croissance des nanotubes. Plusieurs modèles ont été proposés pour expliquer la croissance des MWCNTs et SWCNTs avec ou sans la présence de particules catalytiques [77]. Afin de comprendre, et de contrôler la structure des CNTs, il est important d'élucider la complexité du mécanisme d'autant plus que la communauté scientifique n'est pas toujours en accord sur ces mécanismes jusqu'à nos jours. Il existe cependant deux principaux modèles répertoriés à savoir :

- Un modèle phénoménologique basé sur les transitions **Vapeur-Liquide-Solide (VLS)**

Le procédé le plus répandu est celui de **VLS** qui consiste en un mécanisme à trois étapes à savoir **nucléation**, **précipitation** et **déposition** dans lequel, le 'cluster' métallique est greffé en dessous de la température eutectique du groupe métal-Carbone. Les particules de catalyseurs adsorbent le carbone formant ainsi un liquide métal-carbonide (carbide), qui va éventuellement consumer l'entièreté des particules de catalyseurs.

- Un autre modèle basé sur les simulations à l'échelle atomique ou **Vapeur-solide-Solide (VSS)**.

Ce mécanisme consiste en une série de quatre (04) étapes. Dans la première étape, les particules métalliques nanotallées sont déposées à la surface du substrat. Ces particules peuvent être déformées par ablation laser ou par recuisons d'un film métallique très mince. La seconde étape est la décomposition des gaz hydrocarbonés à la surface des particules de catalyseur suivie du relâchement de l'hydrogène et du carbone qui se dissout dans cette particule. La troisième étape est la diffusion du carbone à travers la particule et sa précipitation. La dernière étape est la désactivation du catalyseur en fin de couplage et la terminaison de la croissance des nanotubes prend place [77].

Pour la méthode **CVD** on distingue généralement deux possibilités représentées en figure 18 :

- *L'extrusion (Tip-Growth)* où la particule catalytique est rejetée à l'extrémité du nanotube. La particule catalytique est propulsée vers le haut à cause de la diffusion et de la pression osmotique ce qui dépose le carbone en dessous du catalyseur. Les particules métalliques au sommet des nanotubes sont inactives pendant le processus car elles sont fortement encapsulées par la couche graphitique [77].

- *La méthode base-growth (root growth)* où les particules de nanotube croissent au-dessus du substrat-catalyseur. Cette méthode implique des interactions fortes entre le substrat et le catalyseur alors que *Tip-Growth* implique de faibles interactions entre ces derniers [77].

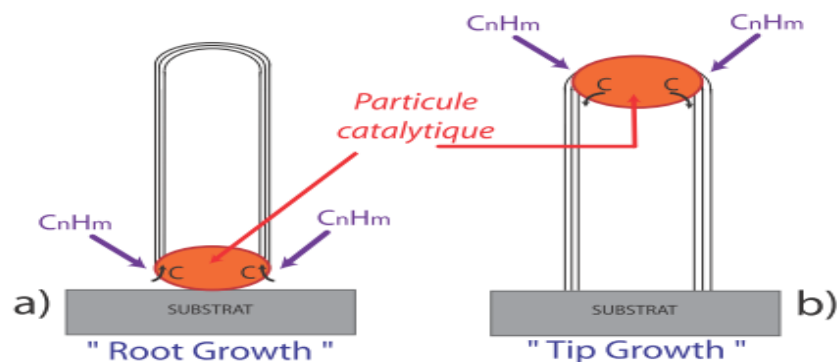


Figure 18 : Schéma simplifié de modèles a) "Tip Growth" et b) "Root Growth" pour la formation de nanotubes de carbone [71]

I.3.5. Propriétés et application des NTCs

Les CNTs bien qu’ayant une structure proche du graphite, ont des propriétés intrinsèques bien différentes de ce dernier et parfois plus intéressantes. Ils possèdent à la fois une bonne résistance mécanique, conductivité électrique, une réactivité chimique mais également des propriétés d’adsorption, de conductivité thermique et bien d’autres pas encore explorées.

- **Force et rigidité**

Les propriétés mécaniques révolutionnaires des nanotubes de carbone viennent de leurs structures composées uniquement de liaisons covalentes hybridées sp^2 qui compte parmi les plus fortes et les plus stables dans la nature. Certains nanotubes présentent un coefficient de Young (coefficient qui renseigne sur la rigidité d’un matériau) de 1,2 TPa pour les MWCNTs qui est de loin supérieur à ceux des fibres de carbone 390 GPa [78]. Ce qui fait donc des CNTs les matériaux les plus durs découverts jusqu’ici. Pour comparer les propriétés mécaniques de plusieurs CNTs à plusieurs solides (durs) comme l’acier inoxydable et le kevlar, la force de tension et le coefficient de Young sont présentés dans le tableau II suivant conformément à des travaux expérimentaux [79]:

Tableau II : Propriétés mécaniques de plusieurs matériaux [79]

<i>matériaux</i>	<i>Force de tension (GPa)</i>	<i>Coefficient de Young (GPa)</i>	<i>Contrainte de brisure</i>
SWCNTs	13 à 53 (mesuré)	1002 (~1TPa mesuré)	16
SWCNTs Armchair	16,2 (prévisible)	940 (prévisible)	23,1
SWCNTs Zigzag	94,5 (prévisible)	940 (prévisible)	15,6 – 17,5
SWCNTs Chiral	-----	920	-----
MWCNTs	11 à 150	270 à 950	-----
Acier Inoxydable	0,38 à 1,65	186 à 214	15 à 50
Kevlar	3,6 à 3,8	60 à 180	12

- **Dureté**

La dureté des CNTs est sans nul autre pareil comparé au diamant et aux composés borés qui ont une dureté relative estimée à 420 GPa or celle des CNTs va de 462- 546 Gpa. Plusieurs travaux relatent de ces diversités dans la dureté des matériaux obtenus, en utilisant les propriétés mécaniques des CNTs pour renforcer celles des polymères [80]. Qing-Sheng Yang et al ont observé que l’activation des CNTs permettant l’insertion des ponts d’hydrogène conduit à une

baisse du coefficient de Young des CNTs sans pour autant affecté significativement la configuration géométrique de ces derniers [80]. Sadegh et al ont évalués les forces de résistance des SWCNTs armchair et Zigzag via leur mouvement vibratoire par une méthode computationnelle qui donne des informations quasi-identiques à la méthode analytique [81].

Propriétés électriques

Les propriétés électriques d’un nanotube dépendent fortement de la structure due aux propriétés symétriques exceptionnelles. D’un point de vue électrique, les nanotubes armchair ($n=m$) sont métalliques, d’autre part si $n \neq m$ et $m - n$, est un multiple de 3, le nanotube est sémi-conducteur avec un faible gap-bande d’énergie [82]. Plus généralement tous les tubes pour lesquels $\frac{m+2n}{3}$ prend une valeur entière sont des conducteurs de type métallique (il s’agit en fait de semi-conducteurs avec un très faible gap). Si cette formule ne donne pas un entier alors le nanotube de carbone est semi-conducteur comme le montre la figure 19. Les SWCNTs en zigzag et chiraux avec un faible diamètre ont un caractère métallique avec un gap fini. Les SWCNTs montrent les propriétés électroniques avec des mobilités $10^4 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ supérieures à celles du silicium avec la propagation d’un courant de densité $4 \cdot 10^9 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$. Cette densité de courant est 3 fois supérieure à celle de matériaux typiques (Cu, Al). La bande d’énergie des MWCNTs induit une supraconductivité avec une température de transition de 12 K supérieure de 30 fois à celle des SWCNTs [82]. L’association des CNTs avec les polymères augmentent les propriétés conductrices dues aux forces de percolation [82].

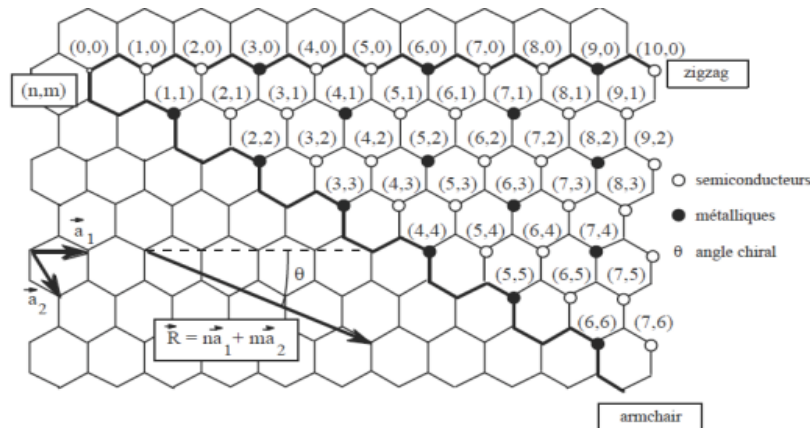


Figure 19 : Propriétés électroniques des nanotubes de SWNT en fonction de leur chiralité (indices n et m) [36]

• **Propriétés thermiques**

Les propriétés thermiques des CNTs sont tout aussi remarquables avec des capacités de $3500 \text{ Wm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ et des résistances à la température de $2800 \text{ }^\circ\text{C}$ dans une enceinte et à $750 \text{ }^\circ\text{C}$ dans l’air [82].

- **Propriétés optiques**

L'absorption optique des CNTs a lieu à des transitions électroniques des niveaux v_2 vers c_2 ou v_1 vers c_1 . Et ces propriétés optiques sont utilisées pour identifier la qualité des nanotubes. Les mesures de transmittance effectués sur les MWCNTs prouvent qu'il existe des transitions électroniques qui diffèrent de celles du graphite. Cette différence vient des états d'énergies discrètes entre les parois multicouches de la structure électronique des MWCNTs. La dépendance des propriétés optiques à la polarisation des sondes suggère que les transitions optiques obéissent à des règles de sélection bien définie [83].

- **Autres Propriétés des nanotubes**

Les nanotubes possèdent également associés à des polymères des propriétés thermoélectriques, ce qui consiste à convertir l'énergie thermique en énergie électrique. Ce qui est possible grâce à l'effet Seebeck où il existe au sein du composite une différence de température entre la jonction chaude et la froide. A l'échelle atomique, les différences de température cause des porteurs de charge dans le matériau, ce qui conduit à une diffusion du côté chaud vers le côté froid [83].

Applications

Plusieurs recherches ont démontré que les CNTs associés à d'autres hybrides (polymères, céramique, nanoparticules métalliques) pouvaient être appliqués à de nombreux domaines biomédicaux (biosenseur, délivrance de médicaments, diagnostic, traitement du cancer, reconstitution tissulaire, prévention contre le bioterrorisme[84,85]. A l'heure actuelle les nanotubes de carbone sont ajoutés par exemple dans les composites époxy et trouvent des applications dans les raquettes de tennis, les battes de base-ball, les clubs de golf, les cross de hockey, les skis, les cadres et accessoires de vélo (voir figure 20) ou les mâts de bateau à voile. Ils permettent d'améliorer significativement les propriétés mécaniques et la durabilité des matériaux tout en autorisant un allègement des structures [78].



Figure 20 : a) Cadre de vélo BMC en résine renforcée par des nanotubes et b) Tête de club de golf Wilson Staff renforcée par les nanotubes [62]

I.3.6. Toxicité des CNTs

De multiples expériences auraient montré que les nanotubes de carbone seraient capables de traverser la membrane cellulaire pour pénétrer dans la cellule, s'y accumuler et provoquer une cytotoxicité. A masse égale, les carbones nanotubes entraînent une inflammation sur les cellules par rapport aux fullerènes. Des études ont montré que les SWCNTs administrés à des souris par voie intrapéritonéale se distribuent dans tout l'organisme à l'exception du cerveau et s'accumulent particulièrement dans les os. Très peu de travaux relatent de la toxicité sur l'Homme, d'autant plus que ces études devront prendre en compte les différences anatomiques et physiologiques de tout un chacun [78].

I.3.7. Activation (fonctionnalisation) des NTCs

Les multiples applications des NTCs nécessitent une étape de fonctionnalisation afin de faciliter l'emploi des nanotubes et de doper leurs propriétés. Le désavantage majeur des NTCs est leur insolubilité dans n'importe quel solvant. Or, la solubilité est une propriété importante pour l'utilisation et même la purification de ces matériaux [86]. La fonctionnalisation peut permettre d'aider à la séparation des tubes semi-conducteurs de ceux qui sont métalliques, purifiés les nanotubes des impuretés carbonées ou de réduire la taille du diamètre de dispersion. Les nombreux défauts présents aux extrémités des tubes et sur les parois facilitent la fonctionnalisation des nanotubes comme illustrée en figure 13 [87]. Ces défauts représentés sur la figure 21 peuvent se présenter sous forme de :

- vides atomiques : atomes manquants dans la structure du graphène.
- Défauts de Stone wales : Au lieu de former les hexagones, les atomes de carbone se réarrangent en pentagones ou heptagones.

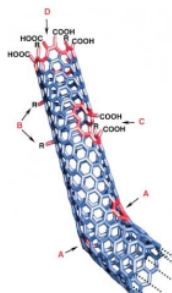


Figure 21 : Les défauts aux extrémités et à la paroi des nanotubes [69].

Dans ces différents défauts, l'atome de carbone passe en état d'hybridation sp^3 et la quatrième liaison porte généralement un atome d'hydrogène ou une fonction hydroxyle (-OH). En raison de la courbure de la paroi, les liaisons C-C adoptent une hybridation mixte sp^2-sp^3 . En conséquence la réactivité chimique de la surface d'un NTC devient plus importante que celle

d'un plan de graphène, au niveau de sa paroi et plus particulièrement, de ses extrémités. Il est possible de créer des défauts supplémentaires pour encore mieux faciliter la fonctionnalisation [69]. Le nanotube est dans ce cas endommagé par un traitement oxydant, qui conduit à des trous dans sa paroi. Les atomes de carbone environnants sont généralement porteurs d'une fonction carboxylique (-COOH) susceptible d'être impliquée dans des réactions d'estérification ou de fabrication d'amidon.

La fonctionnalisation des nanotubes en utilisant des produits chimiques agressifs par traitement avec des acides à haute température introduit des défauts structurels et induit une modification de leurs propriétés [69]. On peut néanmoins classer la fonctionnalisation des CNTs en différentes catégories (figure 22) :

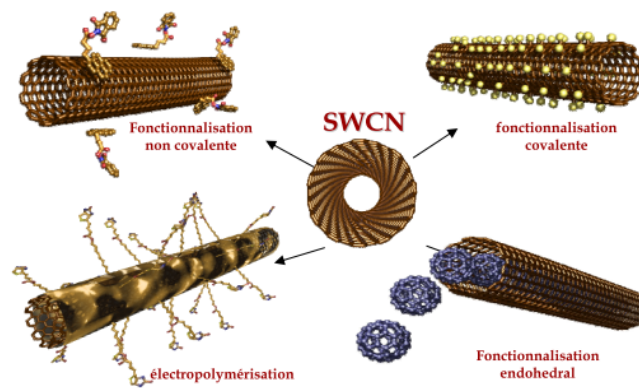


Figure 22 : Différents modes de fonctionnalisation des nanotubes de carbone [69]

* Fonctionnalisation covalente

Il est possible de greffer de manière covalente des entités chimiques à la surface des nanotubes en utilisant des espèces très réactives comme les radicaux, les carbènes, les nitrènes, les ylures d'azométhane, des alkyles de lithium [15]. Pour cela il faut au préalable procéder à divers traitements oxydants (HNO_3 , $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$, H_2O_2 , solution piranha ($\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$), eau régale, etc) pour attaquer les extrémités ainsi que les défauts de structure à la surface des CNTs. Ils endommagent donc ces derniers tout en greffant des groupements chimiques oxygénés (-OH, -COOH, etc.) qui pourront servir de point d'ancrage pour une fonctionnalisation covalente ultérieure illustrée en figure 23. Il est à noter que l'endommagement peut être accentué en fonction du pouvoir oxydant et des conditions de traitement (durée, température) [88]. La fonctionnalisation covalente affecte la structure et les propriétés des CNTs. D'autres types de réactions peuvent permettre la fonctionnalisation covalente (fluoration, hydrogénation, cyclo addition, addition radicalaire).

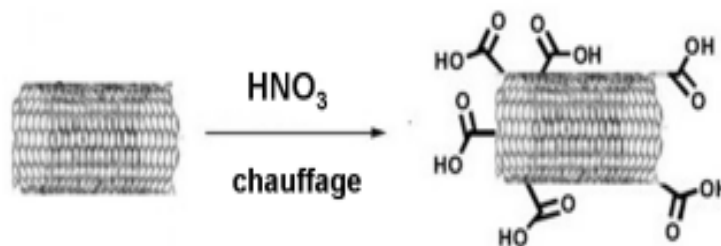


Figure 23 : Exemple de fonctionnalisation de CNTs par HNO_3 . [87]

La fonctionnalisation covalente des CNTs modifie leurs propriétés électroniques, leurs comportements vis-à-vis des solvants et d'autres propriétés. Plusieurs travaux ont fait état de ce type de fonctionnalisation des CNTs avec des impacts diversifiés ; Les travaux de Perica et al ont montré que l'utilisation des CNTs activés comme support de platine conduit à l'obtention de catalyseurs plus efficaces que les nanotubes traditionnels [88]. H. Kuzmany et al ont expérimenté la fonctionnalisation covalente de SWCNTs ont conduit à des réseaux de type n et de type p dont les intercalations permettent la maîtrise du diamètre de ce dernier [86].

* Fonctionnalisation non-covalente

La fonctionnalisation covalente des nanotubes de carbone fait souvent appel à des espèces fortement réactives telles que les oxydants ou les réducteurs. C'est pourquoi une chimie de greffage de nanotubes basée sur des interactions non-covalentes par adsorption des tensio-actifs, par enroulement de polymères, soit par adsorption de composés par interactions π a été envisagée. Les interactions non-covalentes très fortes existent entre les nanotubes et les anilines ou les amines. Il se forme en fait des complexes de type donneur-accepteur [69]. Cette fonctionnalisation douce des nanotubes de carbone par formation de liaisons non-covalentes permet de physisorber diverses entités chimiques à la surface des nanotubes sans pour autant changer leurs propriétés. Les molécules amphiphiles, les tensio-actifs se lient aux nanotubes par interactions Van der Waals, lorsque la partie hydrophobe de la molécule amphiphile contient un groupement aromatique en raison des interactions de type π -stacking qui se forment avec les parois des NTCs [69]. De plus en plus de travaux relatent de la fonctionnalisation non-covalente des NTCs avec des polymères ; C'est le cas des greffages avec la matrice époxyde formant une structure en anneau ou les éthers diglycides [89]. D'autres études ont démontré l'effet des interactions polaires ou non-polaires entre le polyurethane et les NTCs sur la conductivité électrique de ces derniers [90].

* Fonctionnalisation endohédrale

La cavité interne des nanotubes de carbone offre un espace hôte pour la déposition de systèmes cibles. Par exemple, des nanoparticules d'or et de platine sont insérés par capillarité

dans des tubes en traitant les SWCNTs avec de l'HCl. L'incorporation de fullerènes tels que les C60, ou de métallofullerènes tels que le SnC82 sont aussi des exemples dans la chimie interne des nanotubes de carbone [69].

I.4. Composite BiOCl/Bi₂O₃

I.4.1. Synthèse du composite BiOCl/Bi₂O₃

Les matériaux photocatalytiques hétérogènes à base de TiO₂ ont une importance ces dernières années car ils ont un rendement quantique élevé en raison de leur large bande interdite [91]. Cependant, ils présentent l'inconvénient majeur de ne fonctionner que sous la lumière UV, qui ne représente que 5 % du spectre solaire total de l'énergie consommée par l'homme. L'oxyde de bismuth (Bi₂O₃) est un photocatalyseur prometteur pour la lumière visible (puisque la lumière visible représente 48 % du spectre solaire total) avec une bande interdite de 2,8 eV. Il possède également des propriétés optiques et électriques uniques, il est biocompatible et peut être fabriqué par voie électrochimique. Cependant, l'utilisation de Bi₂O₃ pour des applications pratiques est difficile en raison de sa rapide recombinaison des paires électrons-trous photogénérées ; ce qui aboutit à un faible rendement quantique. En revanche, l'oxychlorure de bismuth (BiOCl) est un photocatalyseur très efficace en raison de sa large bande interdite de 3,6 eV, mais cela limite également son utilisation à la lumière UV [91]. Par conséquent, en couplant Bi₂O₃ et BiOCl, il est possible d'obtenir une séparation suffisante entre les paires d'électrons et de trous photogénérés par transfert de charge, ce qui permet d'améliorer les performances photocatalytiques [91]. Fajer et al ont réalisé la création in situ d'une hétérojonction Bi₂O₃/BiOCl après oxydation du Bismuth [91]. Cette hétérojonction est non seulement active dans un spectre solaire plus large, mais elle assure également une séparation de charge suffisante, et donc un faible taux de recombinaison électron-trou. Cependant ces résultats montrent l'insertion du δ-Bi₂O₃ dans le composite qui n'est pas le plus approprié pour la photocatalyse et est métastable. Changhua et al ont obtenus des nanofibres efficaces de Bi₂O₃ et BiOCl efficaces sous ultraviolet [92]. Ces nanofibres ont été obtenus après 10 h de calcination à 500 °C en présence de matières organiques. Atangana *et al.*, ont effectué la fabrication facile d'hétérostructures mésoporeuses BiOCl/(BiO)₂CO₃/Bi₂O₃ en forme de fleurs alternées mésoporeuses microsphères hétérostructurées en forme de fleur avec une photoactivité induite par la lumière visible [93]. Cette synthèse nécessitait 8 h de réaction pour 67 % de carbon organique total obtenu. Qihang et al ont obtenus des Hétérojonctions Bi₂O₃/BiOCl par conversion partielle de BiOCl via une méthode de réduction puis oxydation. Cette méthode simple permettait d'obtenir des composés 2,5 fois plus efficaces que les composés parents [94].

I.4.2. Nanotubes De Carbone et Oxyde De Bismuth : Etat De L'art

A notre connaissance, il existe peu de travaux sur les composites NTCs et oxyde de bismuth. L'état des types d'interactions possibles entre les NTCs et l'oxyde de bismuth (III) en fonction des précurseurs utilisés, des températures de synthèse et leurs impacts sur le type de structure obtenus n'a pas encore été étudiée. Cependant certains travaux ont déjà été réalisés concernant la fabrication de ces composites très intéressants. Ces travaux sont essentiellement orientés dans le domaine de l'électrochimie. En effet, les propriétés conductrices de l'oxyde de bismuth (Bi_2O_3) le rendent particulièrement intéressant surtout lorsqu'il est associé à d'autres composés et fixés sur une électrode. Ceci permet d'avoir une électrode hyper sensible, pour la détection des composés organiques ou inorganiques. De plus, les nanoparticules d'oxyde de bismuth supportés par un autre composé pourront avoir une activité sur une plus large surface spécifique [40]. Son association avec les NTCs est d'autant plus regardée par les chercheurs car le composé est de nature non-toxique, il est chimiquement inerte en milieu neutre et il est biocompatible [40]. Au vue des multiples propriétés des NTCs, l'intérêt dans l'association NTCs- Bi_2O_3 est de pouvoir associer la surface spécifique élevée de ces derniers et la nature poreuse du Bi_2O_3 , ce qui facilite l'encrage des molécules. Arun et al [40] ont réalisés la synthèse de MWCNTs- Bi_2O_3 à partir de MWCNTs commerciaux et de Bi_2O_3 (monoclinique) obtenus par précipitation à partir de sels métalliques ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$). Ce travail ne donne pas d'information quant au type de structure de composites obtenus en fonction de paramètres de synthèse. Mais, il visait surtout à obtenir un composite stable aux bonnes propriétés conductrices, facilement montables sur une électrode de carbone vitreuse [40]. La figure 24 montre les images SEM des NTCs- Bi_2O_3 obtenus lors de cette synthèse. Les différentes analyses ont démontré l'homogénéité des composites obtenus comme capteurs, l'électrode de NF/HRP/ Bi_2O_3 -MWNTCs s'est révélée particulièrement efficace au vue des réponses électrocatalytiques vis-à-vis du H_2O_2 [40].

D'autres travaux comme ceux de Mohammed *et al.*, [95] ont utilisé des hybrides de type $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Li}^+/\text{NTCs}$ monté sur une électrode de carbone vitreuse pour l'oxydation électrocatalytique de l'acide ascorbique. Cette synthèse s'est faite à partir de NTCs et d'oxyde de Bismuth commerciaux transportés mécaniquement sur l'électrode schématisé en figure 22. Ce qui a permis d'aboutir à de bons résultats électrocatalytiques et à la conclusion que les matériaux de type $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{NTCs}$ sont très intéressants pour le revêtement des électrodes [95].

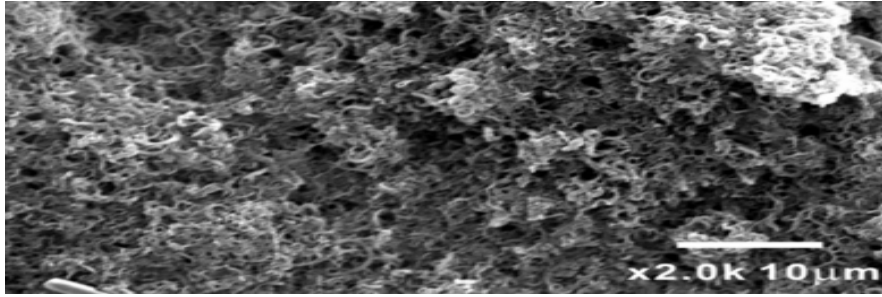


Figure 24 : Images SEM de NTCs- Bi_2O_3 [95]

Il existe également quelques rares travaux sur les composites CNTs et BiOCl qui ont essentiellement eu leurs applications dans la photocatalyse en milieu ultraviolet, les composites obtenus n'ayant pas une band-gap suffisante pour le domaine du visible [96]. LuPing *et al.*, ont réalisé la synthèse in-situ des nanotubes de carbone N-dopés combinés au BiOCl et l'effet synergétique de leur mélange sur la photocatalyse de la rhodamine B [96]. Avec seulement 2 % de nanotubes de carbone insérés le composite obtenu à une vitesse de dégradation qui est 2,5, 3,5 et 1,5 fois plus élevée que celle du BiOCl , du $\text{BiOCl}/\text{MWCNTs}$ et du P25 respectivement. Ces travaux montrent bel et bien que le mélange $\text{BiOCl}/\text{MWCNTs}$ obtenu est moins efficace que le BiOCl seul. Dongmei *et al.*, [23] ont également synthétisé les composites $\text{BiOCl}/\text{MWCNTs}$ par une méthode hydrothermale établissant que 3 % de nanotubes de carbones déposés sur les sphères de BiOCl permettait une bonne dégradation du phénol. Les catalyseurs obtenus avaient des formes sphériques décorées de nanotube de carbone comme le montrent leurs images SEM et TEM (figure 25). Néanmoins la bande gap de 3,16 eV obtenue fait de lui un matériau inefficace dans la photocatalyse en milieu visible.

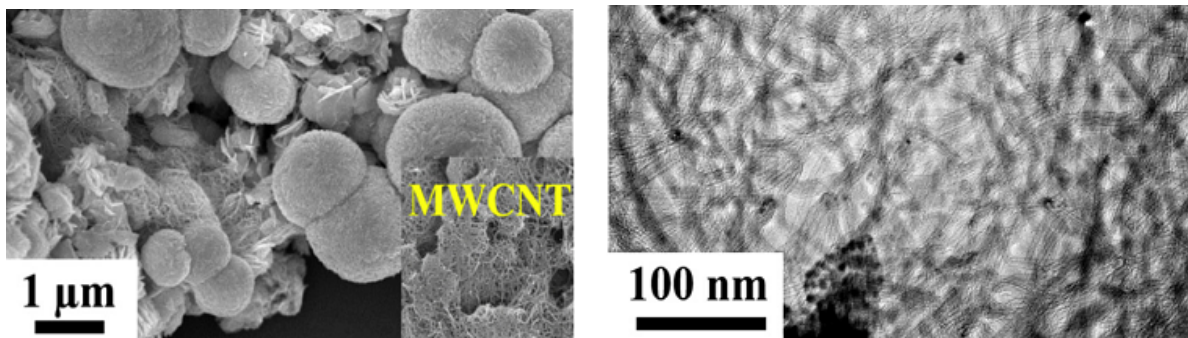


Figure 25 : images de microscopie électronique à balayage et microscopie électronique à transmission du $\text{BiOCl}/\text{MWCNTs}$ [23].

I.5. Généralités sur les colorants

I.5.1. La rhodamine B

Un colorant est une substance utilisée pour apporter une couleur à un objet à teinter. En chimie, il désigne un groupement d'atomes dont l'absorption lumineuse cause la couleur

s'appelant aussi chromophore. Un colorant soluble se désigne comme teinture, sinon c'est un pigment [4].

*** Colorant acide**

Il s'agit d'un sel de sodium d'un acide organique sulfonique, carboxylique ou phénolique. Il est soluble dans l'eau et possède une affinité pour les fibres amphotères. Il est utilisé pour le nylon, la laine, le papier, le cuir, les aliments, les cosmétiques, etc, l'alimentation, les cosmétiques, etc. [4].

*** Colorant basique**

Les colorants basiques ont pour auxochromes des groupes amino ou alkylamino et, par conséquent, ont une charge positive globale. En d'autres termes, la partie colorée de la molécule est le cation. Bien que la charge de la molécule soit souvent indiquée sur un atome spécifique dans les formules structurales, c'est l'ensemble de la molécule qui est chargé [4].

*** Colorants directs**

Il s'agit de colorants anioniques solubles dans l'eau. Ils sont utilisés pour la teinture du coton et de la rayonne, du papier, du cuir, etc. Mais ils sont peu résistants à la lumière et au lavage [4].

*** Colorants dispersés**

Il s'agit de colorants non ioniques essentiellement insolubles. Ils sont principalement utilisés sur le polyester, mais aussi sur le nylon, la cellulose, les fibres acryliques, etc [4].

*** Colorants réactifs**

Ils comportent un chromophore attaché à un substitut capable de réagir directement avec le substrat de la fibre. La principale raison de les classer parmi les colorants les plus permanents est la suivante la liaison covalente qui lie les colorants réactifs aux fibres naturelles. Ils sont utilisés pour le coton, la laine et le nylon [4].

*** Colorants de solvant**

Ces colorants sont généralement non polaires ou peu polaires et donc insolubles dans l'eau. Ils sont utilisés pour les plastiques, l'essence, les lubrifiants, les huiles, etc [4].

*** Colorants de cuve**

Ce type de colorant est insoluble dans l'eau et incapable de teindre directement les fibres. Mais la réduction dans une liqueur alcaline produit le sel de métal alcalin soluble dans l'eau du colorant qui, sous cette forme leuco, a une affinité pour la fibre textile. Ils sont utilisés principalement pour le coton, la laine et le nylon [4].

I.5.2. Présentation de La Rhodamine B

La Rhodamine B est un colorant basique ou cationique souvent utilisée comme colorant traceur dans l'eau pour déterminer les volumes, débits et directions d'écoulement et de transport. La rhodamine B est utilisée en microbiologie comme colorant fluorescent histologique, quelques fois en association avec l'auramine O. Le complexe auramine-rhodamine (en) peut colorer les bacilles acido-alcool-résistants (BAAR), notamment *Mycobacterium*. [4] La Rhodamine B à la structure représentée en figure 26 :

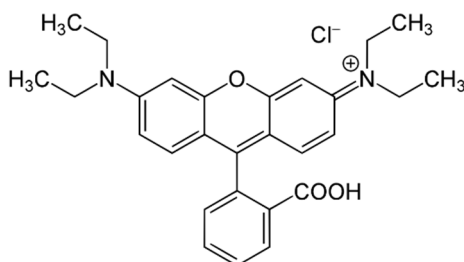


Figure 26 : Structure de la Rhodamine B [4]

Formule moléculaire = $C_{28}H_{31}ClN_2O_3$

NOM IUPAC : [9-(2-carboxyphényl)-6-diéthylamino-3-xanthénylidène]-diéthylammonium Chlorure

Masse Molaire = $479,02 \text{ g.mole}^{-1}$

Apparence = poudre rouge à violette

Point de fusion = $210-211 \text{ }^\circ\text{C}$ (avec décomposition)

La solubilité de la rhodamine B dans l'eau est de $\sim 50 \text{ g.L}^{-1}$. Cependant la solubilité dans une solution aqueuse d'acide acétique à 30 % en volume est de $\sim 400 \text{ g.L}^{-1}$ [97]. Une eau du robinet chlorée décompose la rhodamine B. Les plastiques absorbent la rhodamine B de ses solutions ainsi celles-ci doivent être gardées dans des récipients en verre [4].

I.5.3. Dangers de La Rhodamine B

La rhodamine-B (RhB), est un colorant xanthine cancérigène synthétisé et largement utilisé dans l'industrie. Le RhB est un colorant toxique qui, lorsqu'il est déversé dans les réserves d'eau, peut causer des dommages à l'environnement, et même gravement nuire à l'écosystème [6]. Lorsque l'homme et d'autres êtres vivants utilisent de l'eau contaminée par la RhB, celle-ci peut irriter leurs yeux, leur peau et leurs voies respiratoires, en plus d'avoir d'autres effets négatifs en raison de sa cancérogénicité, de sa neurotoxicité, de sa toxicité chronique [6].

I.6. Le Diclofénac

I.6.1. Description

Le diclofénac (DCF) de sodium vient de [acide 2-(2,6-dichloranilino) phénylacétique] (Figure 27a) et est un des anti-inflammatoires non stéroïdiens (AINS) les plus utilisés dans le monde comme anti-arthritique, analgésique et agent anti-rhumatique [98]. Il a été synthétisé par Alfred Sallmann et Rudolf Pfister en 1973 et est connu sous le nom de Pennsaid au Royaume-Uni, Canada, Etats-Unis et Grèce [98]. Cependant, son appellation médicamenteuse la plus connue est celle du Voltaren (Figure 27b) et a été très utilisé en médecine vétérinaire avant l'apparition d'un certain nombre de controverses.

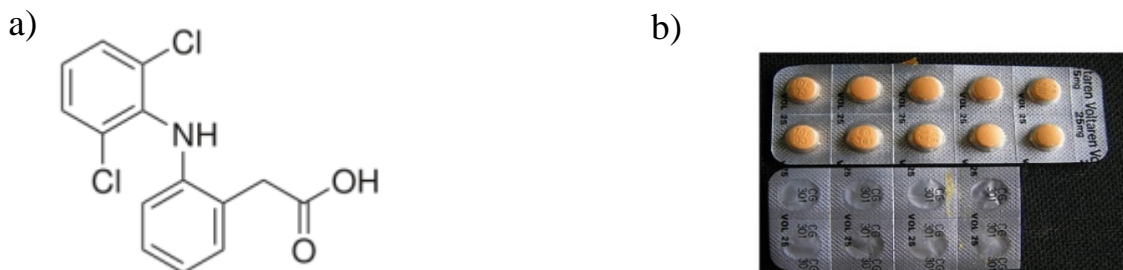


Figure 27 : a) Structure Chimique du DCF b) Pillules de Voltaren 25 mg [98]

I.6.2. Toxicité du Diclofénac

Lorsque le diclofénac est ingéré en tant qu'actif pharmaceutique pour réduire l'inflammation chez les patients et il n'est pas complètement digéré après absorption dans le corps humain. Le DCF non métabolisé peut causer des dommages graves au système endocrinien de plusieurs organismes vivants [99]. Dans les sources d'eau, les principales voies de contamination sont identifiées comme étant l'utilisation domestique. Des concentrations aussi élevées que $0,42 \mu\text{g.L}^{-1}$ et $5,45 \mu\text{g.L}^{-1}$ sont détectées dans les eaux de surface et les effluents des stations d'épuration des eaux usées (STEP) respectivement.

Le DCF était considéré comme la cause du déclin catastrophique des populations de vautours en Asie occidentale (des niveaux de ng/L ont été rapportés comme pouvant inhiber la prolifération cellulaire en affectant leur physiologie et leur morphologie). Des recherches récentes ont montré que l'exposition subchronique au diclofénac pourrait interférer avec les fonctions biochimiques et causer des dommages tissulaires chez les poissons. Il présente la toxicité aquatique aiguë la plus élevée retrouvée dans les fonctions des cellules du foie et des reins chez les animaux aquatiques. En outre, l'ingestion de DCF par les oiseaux entraîne la mort peu après l'exposition à la source contaminée. Le DCF même en très faible quantité peut entraîner des effets néfastes aux reins, foie et muscles des organismes aquatiques [100].

La puissance ou la concentration efficace semi-maximale (EC50) du DCF rapportée dans la littérature est considérée comme très toxique pour les bactéries (CE50 < 1mg/L) et les algues (CE50 =1-10 mg/L) [100]. En conséquence vu le risque significatif qu'il représente pour la vie aquatique, le DCF est placé sur la liste prioritaire de l'UE des contaminants de l'eau.

Tableau III : Paramètres physiques, chimiques et de toxicité aquatique du DCF [100]

Médicament	Masse Molaire	Pression de Vapeur (mmHg)	Concentration en solution (mg/L)	pKa (20 °C)	Log K _{ow}	Constante de Henry (m ³ /mol)	EC50 Daphnia	EC50 Algue
DCF	296,2	6,14 × 10 ⁻⁸	2,37	4,1-4,5	1,9-4,5	4,7 × 10 ⁻¹²	22-68	72

I.7. Méthodes de dépollution de l'eau : des procédés Conventionnels Vers Les procédés D'oxydation avancée :

I.7.1. Pollution de l'eau

L'eau est une ressource indispensable à la vie. Avant toute chose, il convient de différencier les types d'eau existants. On peut ainsi citer les eaux souterraines, les eaux de surface et les eaux de mer. La problématique du traitement de l'eau consiste à identifier les pollutions existantes, à les quantifier, en déterminer les seuils acceptables et enfin, mettre en œuvre les moyens permettant de s'en affranchir [101].

Les Polluants Organiques Persistants (POP) regroupent les espèces présentant les quatre propriétés suivantes (10) : - persistance : la substance se dégrade « lentement » - bioaccumulation : la substance « s'accumule » dans l'organisme des êtres vivants - toxicité : l'exposition à la substance est susceptible de provoquer des effets nocifs - mobilité sur de grandes distances : mesure de concentrations élevées loin des points de rejet (en Arctique par exemple) [101]. Les POP sont souvent halogénés et se caractérisent par une faible solubilité dans l'eau et une solubilité élevée dans les lipides, ce qui entraîne leur bioaccumulation dans les tissus adipeux. Les insecticides organochlorés de la première génération, comme la dieldrine, le DDT, le toxaphène et le chlordane, ainsi que plusieurs produits ou sous-produit chimiques industriels, tels que les biphényles polychlorés (BPC) et certaines dioxines et furanes peuvent être cités parmi les POP.

Les humains peuvent être exposés aux POP par plusieurs voies : l'alimentation, le travail (exposition accidentelle) et l'environnement. L'exposition aux POP, qu'elle soit aiguë ou

chronique, peut être associée à de nombreux effets nocifs : perturbation du système endocrinien, dérèglement de la fonction de reproduction et du système immunitaire, troubles neurocomportementaux et cancers [101].

I.7.2. Procédés conventionnels de dépollution

Les eaux usées qui arrivent dans les stations d'épuration subissent des traitements usuels : physiques, biologiques et chimiques.

***Les traitements physiques**

Ils consistent à retirer toutes les espèces macroscopiques pouvant gêner les traitements qui vont suivre (dégrillage, dessablage, déshuilage, dégraissage, décantation, clarification, filtration par membranes [87]. filtration granulaire et membranaire, nanofiltration, osmose inverse et 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.

***Les procédés biologiques**

Ils reprennent les phénomènes naturels. En effet, il existe des traitements en voie aérobie, qui mettent en jeu l'oxygène et ont lieu dans les eaux aérées. La voie anaérobie est également une possibilité [102] . Celle-ci a lieu dans les eaux non aérées et provoque la formation de CO₂, CH₄ et biomasse par dégradation des espèces organiques.

***Les procédés chimiques**

Les trois principaux moyens chimiques de dépollution de l'eau sont : le chlore, le dioxyde de chlore [103] et l'ozone [104]. Cette désinfection opère principalement par oxydation : le chlore ou l'ozone agissent sur les métaux, sur les matières organiques et détruisent ou inactivent les micro-organismes (bactéries, virus, etc.). Les avantages de l'ozonation par rapport à la chloration (26) sont les suivants : i) Il est inutile de stocker et manipuler des produits toxiques - Le potentiel d'oxydation de l'ozone (2,07 V) est plus élevé que celui du chlore (1,35 V). ii) L'ozone se dégradant en dioxygène, il n'y a donc aucun produit toxique issu de la dégradation de l'ozone. Cependant, l'utilisation de ces trois moyens de dépollution se révèle parfois insuffisante pour éliminer les polluants en respectant la législation en vigueur. Pour cette raison, des Procédés d'Oxydation Avancée (POA) sont développés [101].

I.7.3. Procédés d'oxydation avancée

Les procédés d'oxydation avancés ont connu une attention particulière ces 20 dernières années du fait de leur grande efficacité. Ces procédés reposent sur la production efficiente des espèces oxydantes hautement réactives (Tableau IV), principalement les radicaux hydroxyles

HO• à température et pression ambiantes. Le radical hydroxyle présente de nombreux avantages par rapport aux autres oxydants puissants susceptibles d'être appliqués à la dépollution des eaux car il répond à un ensemble de critères d'exigence en particulier de par sa non sélectivité [105].

D'autres oxydants tels que XeF et OF₂ ne sont pas exploitables pour la dépollution de l'eau en raison de leur extrême réactivité et leur nocivité sous forme réduites et de leur propension à former des trihalométhanes cancérigènes. Par contre les oxydants non halogénés et non métalliques (HO•, O₃, H₂O₂) sont attractifs pour le traitement de l'eau. Ces POA offrent différentes possibilités pour la formation de radicaux hydroxyles.

Tableau IV : Potentiel d'oxydo-réduction (E°) d'agents oxydants en milieu acide pH = 0 (T = 25 °C) [105]

Réactions redox	E° (V/ENH) (pH = 0)	Eq
XeF + e⁻ → Xe + F⁻	3,4	2
2 OF₂(g) + 4 H⁺ + 4 e⁻ → O₂(g) + 4 HF	3,29	3
HO• + H⁺ + e⁻ → H₂O	2,7	4
HO• + e⁻ → HO⁻	2,33	5
O₃ + 2 H⁺ + 2 e⁻ → O₂ + H₂O	2,07	6
HClO₂ + 3 H⁺ + 4 e⁻ → Cl⁻ + H₂O	1,57	7
MnO₄⁻ + 8 H⁺ + 5 e⁻ → Mn²⁺ + 4 H₂O	1,51	8
HO₂• + H⁺ + 2 e⁻ → H₂O₂	1,44	9
Cl₂ + 2 e⁻ → 2 Cl⁻	1,36	10
O₂ + 4 H⁺ + 4 e⁻ → 2 H₂O	1,23	11

L'activation peut être de nature catalytique, électrochimique et/ou photochimique. Le tableau 5, présente les différents POA en distinguant les procédés photochimiques des autres [105].

Tableau V : Différents procédés d'oxydation [105].

Procédés non photochimiques	Procédés photochimiques
Peroxonation (O₃/H₂O₂)	UV/H ₂ O ₂
Procédé Fenton (Fe²⁺/ H₂O₂)	UV/H ₂ O ₂ /O ₃
Sonochimie	Photo-Fenton
Radiolyse	Photocatalyse hétérogène
Electro-Fenton	Sonophotocatalyse
Oxydation électrochimique	Photolyse de l'eau (UV-V/H ₂ O)

Les principaux POA non photochimiques à l'instar des procédés d'oxydation en phase homogène (peroxonation, réaction de Fenton), en phase hétérogène (Fenton hétérogène) les procédés physiques et les procédés électrochimiques (électro-Fenton et oxydation électrochimique) ont été investiguées dans plusieurs travaux et conduisent à de très bons résultats [106–108]. Ces procédés quoique efficaces sont souvent très dépendants des réactifs, du pH et ne permettent pas l'utilisation écologique de source comme l'énergie solaire. Cette exploitation de la lumière est possible avec les processus photochimiques qui résultent de la photolyse d'un solvant et additif ou bien l'excitation d'un semi-conducteur.

La partie ci-après reprend de manière non-exhaustive différents Procédés d'Oxydation leurs avantages et inconvénients [101] :

Tableau VI. Avantages et inconvénients de différents procédés d'oxydation avancée [101].

Procédés	Avantages	Inconvénients
O ₃ /UV	- Système oxydant puissant - Production de radicaux libres relativement simple - Formation de H ₂ O ₂ possible (effet rémanent lors de la désinfection des eaux)	- Onéreux - Réaction limitée par le transfert de masse - Efficacité et durée de vie des lampes UV limitées - Minéralisation souvent incomplète - Sous-produits inconnus
H ₂ O ₂ /UV	- Source importante et directe de radicaux hydroxyles -100 % de rendement quantique de la photolyse obtenus (un HO· produit pour une molécule de H ₂ O ₂ dégradée)	- Transport, stockage et manipulation de H ₂ O ₂ - Efficacité et durée de vie des lampes UV limitée - Production de sous-produits inconnus
O ₃ /H ₂ O ₂	- Forte minéralisation des polluants et réactivité très étendue - Temps de contact nécessaire pour la dépollution court - Le système améliore la biodégradabilité - Activation métallique possible	- Système nécessite une injection de H ₂ O ₂ en continu selon l'ozone consommé - Transfert de l'ozone limité - Système efficace pour des composés sans liaison CH réfractaires
H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ (Fenton)	- Oxydant puissant permettant la décoloration rapide de la solution et la minéralisation des colorants organiques	- Apport constant en H ₂ O ₂ - Régénération du catalyseur limitée - Transport, stockage et manipulation de H ₂ O ₂
Electro- oxydation	- Eliminer efficacement composés organiques sans ajout supplémentaire de réactifs chimiques - Il existe une action directe et indirecte du courant électrique	- Efficacité du courant diminue au cours du traitement - Possibilité d'existence de réactions parasites (formation d'O ₂ moléculaire).
Procédés Plasma	- Dégradation rapide et efficace - Oxydants utilisés (radicaux HO·) produits in situ - Peu coûteux car aucun produit chimique n'est nécessaire - Non-sélectifs - Regroupent plusieurs procédés en un seul (O ₃ , O ₃ /UV, H ₂ O ₂ /UV, etc.	- Effluents faiblement concentrés - Risque de corrosion des électrodes

Dans la suite, nous nous intéresserons à la méthode d'adsorption en mode batch qui reste une méthode très simple et efficace de dépollution et nous accentuerons celle de la photocatalyse qui permet de générer des sous-produits verts et élarger le problème de pollution secondaire.

I.8. Phénomène d'adsorption

I.8.1. Définition :

L'adsorption est un phénomène de fixation des molécules de soluté appelées adsorbats contenues dans une phase liquide ou gazeuse à la surface d'un solide (adsorbant) par l'intermédiaire des liaisons de type Van der Waals ou chimique [109]. Elle est également un phénomène de surface à distinguer de l'absorption qui est un phénomène de profondeur. Le terme surface employé dans ce cas s'étend à la totalité des surfaces externes et internes engendrées par les fissures cavernes ou capillaires [110].

I.8.2. Les différentes phases d'adsorption

Au cours de l'adsorption d'une espèce solide, le transfert de masse des molécules se fait de la phase fluide vers le centre de l'adsorbant. Le processus d'adsorption se produit jusqu'à obtention d'un état d'équilibre auquel correspond une concentration bien déterminée de soluté. Le processus s'opère au sein de l'adsorbant en quatre étapes. La figure 28 présente un matériau adsorbant avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles d'entrer en interaction avec le solide [109].

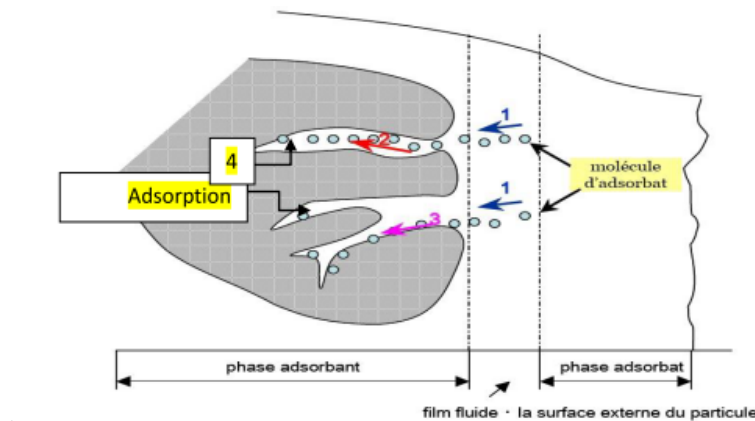


Figure 28 Différentes phases du processus d'adsorption [109]

Ces quatre étapes sont faites ainsi :

Etape 1: Transfert de masse externe (diffusion externe) qui correspond au transfert du soluté (molécules de la phase liquide) du sein de la solution à la surface externe des particules. Le transfert de matière externe dépend des conditions hydrodynamiques de l'écoulement d'un fluide dans un lit d'adsorbant.

Étape 2: Transfert de masse interne dans les pores (diffusion interne) qui a lieu dans le fluide remplissant les pores ; les molécules se propagent de la surface des grains vers leur centre à travers les pores.

Étape 3: Transfert intra-granulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des grains vers les sites actifs).

Étape 4 : Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile [109].

L'adsorption de plusieurs molécules est due à l'augmentation de l'énergie libre de surface des matériaux liée à leurs surfaces extensibles. En accord avec la seconde loi de la thermodynamique, cette énergie se doit être réduite. Pour effectuer donc cette réduction de tension de surface, le solide va procéder à la capture de substances extrinsèques.

I.8.3. Types d'adsorption

L'adsorption à l'interface soluté/solide dépend à la fois de cette interface mais aussi des propriétés physico-chimiques de l'adsorbat. Ce phénomène spontané provient de l'existence à la surface du solide des forces non-compensées qui sont de nature physique ou chimique. On distingue donc deux (02) types d'adsorption : l'adsorption chimique et physique [110].

A) L'adsorption chimique (chimisorption)

Elle met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbat et l'adsorbant. La chimisorption est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent en général pas être accumulées sur plus d'une couche. Seules sont concernées par ce type d'adsorption les molécules directement liées au solide. L'énergie d'adsorption est élevée et comprise entre 40 à 200 kcal/mole [109].

B) L'adsorption physique (physisorption)

C'est un phénomène réversible à l'instar des phénomènes de condensation (figure 29). Les molécules adsorbées peuvent être enlevées de la surface ou désorbées en abaissant la pression par un simple pompage ou par des méthodes chimiques ou physiques. La vitesse de désorption quant à elle dépend de la structure du solide et parfois des propriétés de condensation du gaz. Généralement la physisorption est exothermique avec une chaleur de physisorption inférieure à 40 kJ/mole [111].

La distinction entre les deux types d'adsorption n'est pas toujours facile car les énergies mises en jeu lors des physisorptions fortes rejoignent étroitement celles de faibles chimisorption. Le Tableau VII fait état de la comparaison entre les deux types d'adsorption.

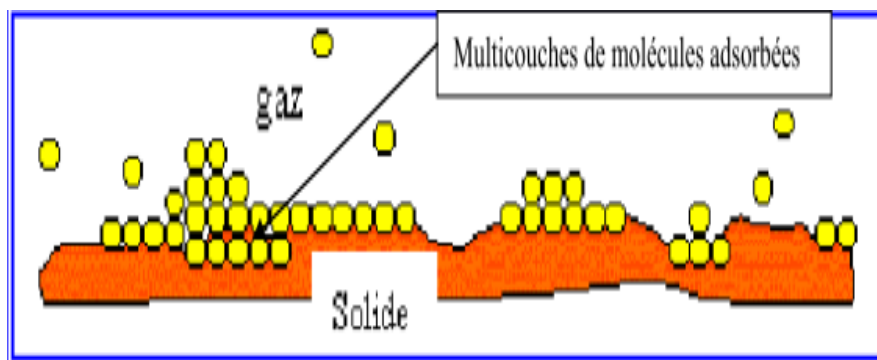


Figure 29 : schémas représentatif de l'adsorption physique en multicouches [109]

Tableau VII : Comparaison entre Chimisorption et Physisorption [109]

Propriétés	Adsorption Chimique	Adsorption physique
Nature de liaison	chimique	Physique (Van der Waals)
Energie d'adsorption	20 à 100 kcal/mole	5 à 10 kcal/mole
La désorption	Difficile	Plus ou moins parfaite
La cinétique	Lente	Très rapide
Etat de surface	A une monocouche au plus	Formation multicouches

I.8.4. Facteurs influençant l'adsorption

L'équilibre d'adsorption entre un adsorbant et un adsorbat dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont les suivants :

a) La surface spécifique

L'adsorption lui est proportionnelle. La dépendance de la cinétique d'adsorption à la dimension de la surface externe des particules est fondamentale pour l'utilisation d'un adsorbant. Cette surface spécifique externe ne représente pourtant qu'une portion minime de la surface totale disponible à l'adsorption [109]. Cette surface totale peut être augmentée par un broyage de la masse solide qui multiplie encore sa porosité totale [112].

b) La porosité

Elle est liée à la répartition de la taille ou diamètre des pores. Elle reflète la structure interne des adsorbants. Pour des tailles < 2 nm l'adsorbant est dit microporeux. Pour une taille de $2 < \text{diamètre des pores} < 50$ nm le matériau possède des mésopores et à partir d'un diamètre > 50 nm on a à faire à des macropores [112].

c) La nature de l'adsorbat

L'arrangement stérique de la structure chimique du soluté joue un rôle aussi important car il serait difficile à des micropores de capter les larges molécules. D'après la règle de Lundenius, moins une molécule est soluble, dans le solvant, mieux elle est adsorbée. D'après la règle de Traube, l'adsorption à partir des solutions aqueuses, croît lorsqu'on parcourt une série d'homologue [113].

d) La polarité

De même, des chercheurs ont montré que l'adsorption des solutés non-polaires sera meilleure sur un adsorbant non-polaire. Mais en cas de compétition entre le soluté et le solvant, le solvant doit être de nature polaire pour que le soluté soit préférentiellement adsorbé.

e) Le pH de la solution

Il a un effet à la fois sur l'adsorbant (groupements fonctionnels) et sur l'adsorbat. Pour les solutés qui ne se trouvent pas sous formes ionisées aux pH étudiés, l'effet du pH sera négligeable [109]. Par contre, pour les composés dont le pKa est voisin du pH étudié, ce paramètre aura un effet sur la capacité d'adsorption de ces solutés.

I.8.5. Les Isothermes d'adsorption

L'isotherme d'adsorption décrit la façon ou la manière avec laquelle les molécules adsorbées sont distribuées entre la phase liquide et la phase solide lorsque le processus atteint l'équilibre. Il peut donner des informations sur la nature de l'interaction soluté-surface de l'adsorbant à température constante [114]. Les courbes d'isothermes sont des relations non-cinétiques $Q_e = f(C_e)$ décrivant la relation existante à l'équilibre d'adsorption entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un adsorbant donné et à température constante. La quantité adsorbée à l'équilibre Q_e est donnée par la relation suivante [114]:

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \dots\dots\dots (12)$$

Où, C_0 est la concentration initiale de l'adsorbat (mg/L), C_e la concentration de l'adsorbat à l'équilibre (mg/L), V le volume de la solution contenant l'adsorbat (L), et m la masse de l'adsorbant (g).

a) L'isotherme de Langmuir

L'équation de Langmuir sur l'adsorption est l'une des plus usuelles pour la modélisation des données à l'équilibre des systèmes solides-liquides. Cette équation est valide pour l'adsorption monocouche sur une surface aux nombres finis de sites identiques qui sont

homogènement distribués sur la surface du matériau [109]. Sa formule générale est de la forme [109]:

$$Q_e = \frac{Q_m k_L C_e}{1 + k_L C_e} \dots \dots \dots (13)$$

Où C_e est la concentration à l'équilibre (mg/L), Q_e est la quantité de soluté à l'équilibre par unité de masse d'adsorbant. k_L est la constante de Langmuir (L/mg) et Q_m est la capacité maximale pour la formation complète d'une monocouche. La forme linéaire est [109] :

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_m} + \frac{1}{Q_m k_L} \times \frac{1}{C_e} \dots \dots \dots (14)$$

Une autre caractéristique de l'isotherme de Langmuir est la détermination d'une constante appelée constante d'équilibre noté R_L .

$$R_L = \frac{1}{1 + k_L C_0} \dots \dots \dots (15)$$

Si $R_L = 0$, l'adsorption est réversible ; $0 < R_L < 1$ l'adsorption est favorable, $R_L = 1$ l'adsorption est linéaire, $R_L > 1$ adsorption non favorable [99].

b) L'isotherme de Freundlich

Cette isotherme a pour isotherme que l'énergie de surface est hétérogène et varie en fonction du remplissage des couches qui se fait en multicouches. Les sites ne sont pas identiques d'un point de vue énergétique [115]. Son équation est la suivante [115] :

$$Q_e = K_F C_e^{1/n} \dots \dots \dots (16)$$

Avec K_F la constante de freundlich relative à la capacité d'adsorption et n une constante qui donne des indications sur l'aspect favorable ou non de l'adsorption. Sa transformée linéaire est de la forme [115]:

$$\log(Q_e) = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \dots \dots \dots (17)$$

La pente $1/n$ comprise entre $]0; 1[$ est une mesure de l'intensité d'adsorption ou de l'hétérogénéité de surface. A mesure qu'elle tend vers 0, le système est plus hétérogène. $1/n > 1$ est conforme à l'isotherme de Langmuir, alors que $1/n < 1$ est indicatrice d'une adsorption coopérative [115].

c) L'isotherme de Dubinin-Kaganer-Raduschkevich

Il est plus général que l'isotherme de Langmuir puisqu'il permet de décrire à la fois les surfaces homogènes et hétérogènes. Son expression générale est [109]:

$$Q_e = Q_{max} \exp(-\beta \epsilon^2) \dots \dots \dots (18)$$

Et la forme linéaire après intégration a pour expression [109]:

$$\ln Q_e = \ln Q_{max} - \beta \epsilon^2 \dots \dots \dots (19)$$

Q_e et Q_{max} ayant au préalable été défini, β est le coefficient d'activité relatif à l'énergie moyenne d'adsorption ($\text{mol}^2 \text{kJ}^{-2}$) et ε le potentiel de Polanyi [116]:

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{c_e} \right) \dots\dots\dots(20)$$

$R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, T est la température absolue en K. E (kJ.mol^{-1}) est défini comme l'énergie libre requise pour transférer 1 mole d'ions à la surface du matériau.[116].

$$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \dots\dots\dots(21)$$

I.8.6. Cinétique d'Adsorption :

La cinétique chimique est l'étude des vitesses et mécanismes des réactions chimiques. Cette étude décrit la résistance du transfert de soluté de la solution vers la couche de liaisons à l'interface solide-liquide. La vitesse de rétention du soluté contrôle le temps de résistance de l'adsorbat à l'interface [110]. La cinétique d'adsorption est contrôlée par différentes étapes :

- Le transfert des molécules de soluté vers le film de liaison
- Le transfert des molécules de l'adsorbat du film vers la surface de l'adsorbant (diffusion externe)
- La diffusion de la surface vers les sites internes
- L'interaction entre les molécules et les sites disponibles dans la surface interne

Le processus est la diffusion de masse (Bulk), ensuite, la résistance au transfert de masse externe, puis vient la résistance au transfert de masse intraparticulaire [110].

Il existe différents modèles cinétiques pour corréler les données liées à la cinétique d'adsorption.

a) Le modèle cinétique du pseudo-premier ordre :

Il a été suggéré par Largregren pour l'adsorption des systèmes solide-liquide. Son expression générale est [117] ;

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_1(Q_e - Q_t) \dots\dots\dots(22)$$

Où Q_e et Q_t sont les quantités adsorbées à l'équilibre et au temps t , respectivement (mg.g^{-1}) et k_1 est la constante du pseudo-premier ordre (L/min) dont la forme intégrée est [117] :

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t \dots\dots\dots(23)$$

Cette équation est vérifiée si le tracé $\ln(Q_e - Q_t) = f(t)$ donne une droite.

b) Le Modèle de pseudo-second ordre : Son expression générale est la suivante [118]

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_2(Q_e - Q_t)^2 \dots\dots\dots(24)$$

Où k_2 (g/mg/min) est la vitesse de pseudo-second ordre après intégration de $Q_t = 0$ à $Q_t = Q_t$ allant de $t=0$ à $t=t$ on obtient la formule [118]:

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \dots \dots \dots (25)$$

Ces constantes sont utilisées pour déterminer la vitesse d'adsorption initiale dont l'équation est suivante [118] :

$$h = k_2 Q_e^2 \dots \dots \dots (26)$$

Le tracé $(\frac{t}{Q_t}) = f(t)$ donnera les valeurs des différentes constantes

c) Modèle d'Elovich :

Son expression générale est [119]:

$$\frac{dQ_t}{dt} = \alpha \exp (-\beta Q_t) \dots \dots \dots (27)$$

α = vitesse initiale d'adsorption (mg/g/min) et β la constante de désorption (g/mg). Pour simplifier l'équation, Chien et Clayton ont assumé que $\alpha\beta t \gg 1$ en impliquant les conditions limites : $Q_t = 0$ et $Q_t = f(\ln t)$ doit être linéaire si les données sont conformes à ce modèle.

d) Modèle de Diffusivité intra-particulaire

Pour examiner le comportement dynamique du système d'adsorption, le modèle de diffusivité intraparticulaire de Weber et Morris dérive de la seconde loi de diffusion de Fick et son expression est [119]:

$$Q_t = K_{pi} t^{0.5} + C_i \dots \dots \dots (28)$$

Où K_{pi} (mg/g. h^{0.5}) est la constante de vitesse de diffusion ; C_i donne une idée sur l'épaisseur de la couche de diffusion. Il représente également la résistance au transfert de masse dans le film liquide externe. La diffusivité intraparticulaire est l'étape limitante si le tracé $Q_t = f(t^{0.5})$ donne une droite passant par l'origine [119]

I.9. La Photocatalyse

I.9.1. Principe de la photocatalyse

La photocatalyse est un POA qui permet de catalyser une réaction chimique grâce à des espèces électroniquement excitées produite par l'absorption de photons. Dans le cas de la photocatalyse hétérogène, le catalyseur est un semi-conducteur [105]. La structure ou la composition du catalyseur peut être altérée pendant la réaction mais il n'y a pas de relation stœchiométrique entre ces altérations et la stœchiométrie de la réaction. La définition correcte de la photocatalyse inclut le procédé de photosensibilisation par lequel une altération photochimique est réalisée par une espèce chimique résultant de l'absorption initiale d'une radiation par d'autres espèces chimiques appelées photo-sensibilisateurs. La photocatalyse hétérogène met en jeu des photo-réactions à la surface du catalyseur [120]:

a) Si le processus de photo-excitation initiale se produit sur une molécule adsorbée, laquelle alors interagit avec le catalyseur, le processus est appelée photo-réaction catalysée

b) Si la photo-excitation initiale a lieu sur le catalyseur et qu'ensuite le catalyseur photo-réagit alors avec une molécule adsorbée, on parle de photo-réaction sensibilisée.

Dans tous les cas, la photocatalyse hétérogène fait référence à un semi-conducteur photocatalyseur ou à un semi-conducteur photosensibilisateur [118]. Cette technique de purification fait appel à une source d'énergie propre comme la lumière. Pour cela, le procédé est appelé photocatalyse et le matériau photocatalyseur.

La photochimie des semi-conducteurs a été initiée par Becquerel en 1839. Il mit en évidence la formation d'un courant électrique lors de l'irradiation solaire d'une électrode de chlorure immergée dans une solution d'électrolyte [121]. Un siècle plus tard, les propriétés photocatalytiques du pigment « pigment blanc » utilisées dans les peintures ont été observées. En 1972, Fusishima et Honda ont réalisé la première décomposition de l'eau sur les électrodes TiO_2 . Depuis, de nombreux travaux de recherche ont été mené dans le domaine la photocatalyse, en particulier dans le cadre de la dépollution [122].

I.9.2. La photocatalyse hétérogène

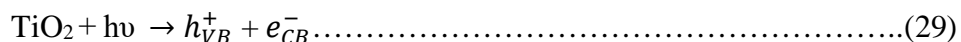
a) Principe

C'est un procédé complexe qui a fait l'objet de nombreuses études de recherche [2]. Comme pour tout procédé incluant des réactions en phase hétérogène, le procédé photocatalytique peut être divisé en plusieurs étapes [2];

1. Diffusion des réactants de la solution vers la surface
2. Adsorption des molécules réactives à la surface
3. Absorption des photons et génération des paires électrons/trous
4. Transfert des électrons et trous à la surface du catalyseur et sur les espèces adsorbées
5. Réaction des espèces adsorbées avec formation des produits
6. Désorption des produits
7. Diffusion des produits de la surface vers le sein de la solution

La réaction photocatalytique se produit lors de l'étape 3. La structure électronique des semi-conducteurs (SC) est caractérisée par une bande de valence entièrement remplie et une bande de conduction complètement vide. Sous l'effet des radiations UV, dont l'énergie des photons est \geq à la différence d'énergie entre les bandes de valence et de conduction (bande interdite = E_g), un électron e^- peut passer de la bande de valence à une orbitale vacante de la bande de conduction. Il y a création d'un trou positif noté h_{VB}^+ au niveau de la bande de valence

et libération d'un électron noté e_{CB}^- dans la bande de conduction comme le montre l'équation suivante avec le TiO_2 [13] :



L'énergie des photons doit être adaptée à l'absorption du semi-conducteur et non à celle des contaminants à oxyder comme c'est le cas dans un procédé de photolyse homogène. La photocatalyse est généralement effectuée en présence de TiO_2 qui est le semi-conducteur le plus utilisé du fait de son faible coût et de sa disponibilité. Cependant, cela ne peut se faire qu'à un rayonnement de $\lambda \leq 400$ nm (Car $E_g = 3,02$ eV) ce qui constitue une limite car les résultats sont très faibles dans le domaine du visible [13]. Simultanément, en présence d'une phase fluide (gaz ou liquide), une adsorption spontanée se produit et selon le potentiel redox (ou le niveau d'énergie de chaque adsorbat), un transfert d'électron a lieu vers les molécules de caractère accepteur (A) tandis que les photo-trous positifs sont transférés vers les molécules de caractère donneur D, comme le justifient les équations suivantes [105] :



Dans la littérature, les mécanismes photocatalytiques les plus étudiés sont ceux avec le TiO_2 . Les travaux de Joachim Eberl ont montré que les problèmes mécanistiques n'interviennent pas avec les oxydes de bismuth, ce qui signifie que les mécanismes valables pour le TiO_2 le sont en général pour les semi-conducteurs. La Figure 30 montre le mécanisme général de photocatalyse hétérogène sur le Bi_2O_3 [123]

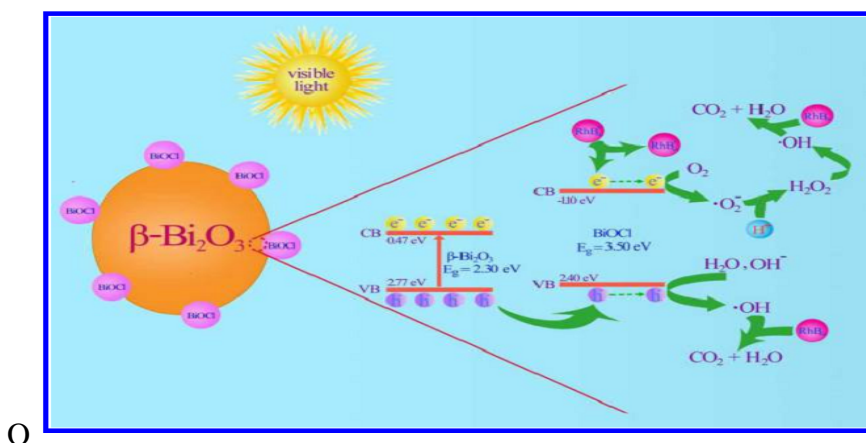


Figure 30 : Schéma représentatif du principe de la photocatalyse [123].

B) Séparation des électrons et lacunes :

La durée de vie des paires h_{VB}^+/e_{CB}^- est de quelques nanosecondes et leurs recombinaisons s'accompagnent de dégagement de chaleur [13] :



La recombinaison des électrons et des trous est le principal facteur limitant des vitesses d'oxydation des substrats organiques. Pour que la photocatalyse soit efficace, il faut que cette recombinaison soit évitée. Ceci est rendu possible par le transfert et le piégeage des charges libres vers les niveaux d'énergie intermédiaires (*irrégularités de structures ou molécules adsorbées ou greffés*) [13]



C) Reactions d'oxydation et de reduction

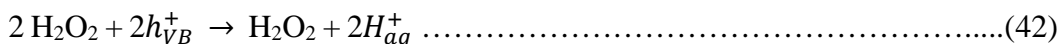
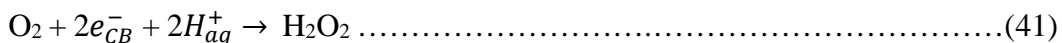
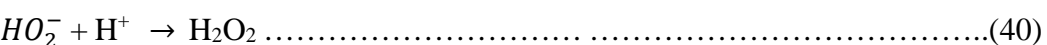
Les charges créées migrent à la surface du catalyseur et réagissent avec des substances adsorbées susceptibles d'accepter des électrons (oxydants) ou de donner des électrons (réducteurs). Ce sont des réactions d'oxydation importantes pour la dépollution [13];



Ainsi en milieu aqueux, la réaction qui génère HO• à partir des groupements HO⁻ présents à la surface du catalyseur est très importante. Des radicaux HO• sont formés à la surface du catalyseur par oxydation des molécules d'eau adsorbées, des ions hydroxyles ou les groupements titanols de surface comme dans le cas du TiO₂. Les principales réactions mises en jeu sont les suivantes [13] ;



De plus du H₂O₂ peut être formé à la suite ou à l'interface solide-liquide grâce aux réactions suivantes [13] ;



De même, le radical HO• peut être formé de nouveau à partir de H₂O₂ généré selon les équations suivantes [13];



De l'explication du mécanisme réactionnel de la photocatalyse, il en résulte que la présence dans le milieu d'oxygène et d'eau est essentielle pour la dégradation photocatalytique

et la minéralisation des polluants organiques car cela favorise la génération des radicaux comme indiqués par les réactions précédentes. Cet effet résulte certainement du piégeage par ces oxydants des électrons de la bande de conduction favorisant une oxydation par les trous de la bande de valence.

I.9.3. Matériaux photocatalyseurs

Les semi-conducteurs sont des matériaux présentant une conductivité électrique intermédiaire entre les métaux et les isolants. Cette conductivité croît sous l'effet de la chaleur, d'une irradiation, d'un champ électrique ou à cause de la présence au sein du semi-conducteur de certains atomes d'impuretés. Un semi-conducteur peut manifester une large variété d'arrangement atomiques, il possède dans la plupart des cas une structure cristalline où chaque atome est tétraédriquement lié à 4 autres atomes [13]. Les matériaux catalyseurs employés sont des semi-conducteurs à large bande interdite ou « gap » (Figure 31) et très souvent ce sont des oxydes ou des sulfites (TiO_2 , ZnO , CeO_2 , ZrO_2 , SnO_2 , CdS , ZnS , etc.). Bien que certains semi-conducteurs tels que le Zn(II) oxyde (ZnO) et le sulfite de cadmium (CdS) ont trouvé un vaste champ d'application dans la photocatalyse ; le dioxyde de titane a montré les meilleures performances que les autres notamment sous la forme cristallographique anatase [13]. De nombreux travaux ont été effectués sur des semi-conducteurs pour la photocatalyse [13]. Jianhua et al ont élaboré des nanosphères en cavité pour en faire des semi-conducteurs robustes qui fonctionnent comme des puissantes antennes pour la conversion de la lumière solaire [124].

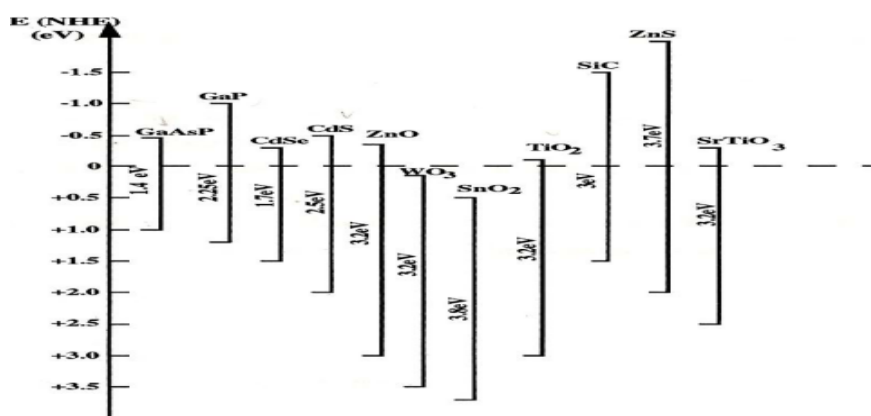


Figure 31 : Position des bandes de valence et de conduction pour de nombreux semi-conducteurs, à pH = 0 sans illumination [13]

D'autres chercheurs réalisent des greffages de co-catalyseurs comme Pt/g- C_3N_4 qui se révèlent très efficaces pour le clivage de l'eau [125]. Preeti et al ont quant à eux montrés l'effet des pH et l'intensité lumineuse sur l'efficacité de catalyseurs à base de ZnO [126]. Dans la

même visée, des recherches ont porté sur l'association de ZnO-oxyde de graphène réduit, ce qui a permis d'obtenir une réduction d'ions métalliques de 96 % en présence de lumière UV [127]. Les travaux de Li-Song ont montré que les nanoparticules d'oxyde de fer présentent une bonne réactivité photocatalytique (en présence de lumière visible) ce qui évite les étapes de greffage comme avec le TiO₂ [128]. L'usage de la lumière solaire s'est fait aussi avec le Ag₃PO₄ qui convertit aisément les rayons solaires et qui est très stable [129].

On constate également que de plus en plus de chercheurs se détournent de l'usage du TiO₂ pour avoir des matériaux autant efficaces en milieu UV et en milieu visible grâce à l'insertion de faibles quantités de catalyseur dans certaines matrices ce qui est une voie très intéressante à explorer [130].

I.9.4. Cinétique chimique de la catalyse

La cinétique chimique est un moyen puissant pour déterminer les mécanismes catalytiques des enzymes, des petites molécules de catalyseurs et la catalyse hétérogène [131]. En examinant les vitesses de réaction lors de la variation des conditions de réaction, on peut appliquer les lois de vitesse de la cinétique chimique pour obtenir une compréhension quantitative de la catalyse. Traditionnellement pour déterminer la vitesse d'une réaction catalytique (v), dans un ensemble d'expériences, on fait l'étude de la variation en fonction du temps des substrats ou alors des catalyseurs. Les équations cinétiques bien établies de l'ensemble des différents mécanismes de réaction pourront être utilisées pour analyser la dépendance en v sur les conditions de réaction comme la concentration du substrat $[S]$. Tout ceci afin de mieux formuler le mécanisme catalytique et quantifier les paramètres cinétiques associés [131].

Il existe différents modèles pour étudier la cinétique en catalyse ; le modèle de Michaelis-Menten est le plus approprié pour les catalyseurs homogènes (comme les enzymes) où on considère qu'il y a principalement un site avec un modèle associé au substrat. Pour la catalyse hétérogène qui nous intéresse dans cette étude, les nanoparticules (catalyseurs) possèdent plusieurs sites de surface pour la catalyse. Il est donc plus adéquat d'utiliser le modèle de Langmuir-Hinshelwood qui prend en considération la multitude de sites de surfaces pour une seule nanoparticule [135].

I.9.5. Différents modèles de corrélation photocatalytique

A) L'équation du pseudo-premier ordre

Les équations de Langmuir peuvent donner lieu à l'utilisation d'une constante de vitesse apparente lorsque d'une constante de vitesse apparente lorsque la concentration des polluants organiques est faible [126] :

$$r = - \frac{dC}{dt} = k_r KC = k'C \dots\dots\dots(46)$$

avec $k' \text{ (min}^{-1}) = k_r K$ un réarrangement donne :

$$C = C_0 e^{-k't} \text{ où } \dots\dots\dots(47)$$

$$\ln \left(\frac{C_0}{C} \right) = - k_r Kt = - k't \dots\dots\dots(48)$$

B) Equation de Langmuir-Hinshelwood

Ces formules sont adaptées pour une approche empirique du modèle L-H à partir du degré de minéralisation de la matière organique exprimé sous forme de carbonique total [132]

$$r_{TOC,0} = \frac{\beta_1 [TOC]}{\beta_2 + \beta_3 [TOC]} \dots\dots\dots(49)$$

Cette équation permet de prédire la TOC dégradée en fonction du temps d'irradiation du semi-conducteur, pour déterminer les constantes empiriques $\beta_1, \beta_2, \beta_3$ on trace :

$$\frac{1}{r} = f\left(\frac{1}{[TOC]}\right) \dots\dots\dots(50)$$

C) Equation de zéro ordre

Elle a pour équation [133] :

$$C - C_0 = - kt \dots\dots\dots(51)$$

D) Le modèle de diffusion parabolique

Elle permet d'élucider la dégradation photocatalytique contrôlée par la diffusion.

L'équation est la suivante[133] :

$$\left(1 - \frac{C_t}{C_0}\right) = kt^{(0,5)} + a \dots\dots\dots(52)$$

E) Le modèle de Freundlich modifié

Elle explique les données expérimentales sur l'échange d'ions moléculaires et le processus contrôlé par diffusion avec l'équation suivante [133]:

$$\ln(1 - C_t/C_0) = \ln k + b \ln t \dots\dots\dots(53)$$

Dans ces équations, C_0 et C_t sont les concentrations de colorants au temps d'irradiation 0 et t, respectivement, k est la constante de vitesse correspondante.

CHAPITRE II :
MATERIEL ET METHODES

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

Dans ce chapitre nous présentons en premier lieu, les caractéristiques physico-chimiques des composés modèles choisis à savoir la rhodamine B et le diclofénac ainsi que les différents réactifs utilisés lors des différentes manipulations. En deuxième lieu, nous décrirons les protocoles expérimentaux utilisés pour l'activation des nanotubes de Carbone, la synthèse des composés binaires BiOCl/Bi₂O₃, les composites ternaires BiOCl/Bi₂O₃/NTC.

Les techniques d'analyse des solutions aqueuses de rhodamine B et de diclofénac pour l'obtention de la courbe d'étalonnage et la détermination des concentrations résiduelles sont ensuite détaillées. Nous présentons à la suite le protocole effectué lors des processus d'adsorption et de photocatalyse respectivement pour la Rhodamine B et le diclofénac.

Nous donnons également un aperçu sur les techniques analytiques des matériaux utilisés telles que : la détermination des phases cristallines par diffraction aux rayons X ; la mesure de la surface spécifique par la méthode de BET, la détermination des groupements fonctionnels par la spectroscopie infrarouge ; la microscopie électronique à balayage et la cartographie élémentaire ; les mesures d'impédancemétrie ; la spectrométrie de réflexion diffuse UV-Visible ; Spectroscopie de photoélectrons X (XPS), la spectrométrie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX).

II.2. Réactifs utilisés

Les réactifs utilisés tout au long de notre travail ainsi que leur pureté et origine sont regroupés dans le Tableau VIII suivant :

Tous les réactifs utilisés sont de qualité analytique et ont été utilisés sans purification supplémentaire :

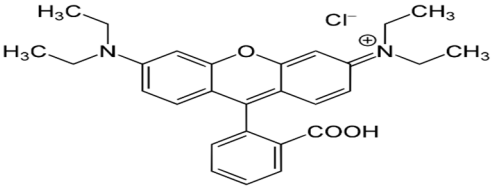
Les réactifs chimiques utilisés dans cette étude sont les suivants :

Borohydrure de sodium (99 %, Sigma-Aldrich), acide nitrique (pureté ≥ 65 %, Sigma-Aldrich), H₂SO₄ (prolabo, 98 %) HCl (Prolabo, 37 %), chlorure de bismuth (III) (98 %, Alpha-Aesar), NaOH (société MERCK), éthanol (Sigma-Aldrich, 99,5 %), Rhodamine B (pure, Sigma-Aldrich) ; diclofénac de Sodium (Sigma-Aldrich, 98 %) et nanotubes de carbone multiparois commerciaux vierges (Sigma-Aldrich). Toutes les solutions préparées ont été réalisées avec de l'eau distillée comme solvant.

a) Caractéristiques de la Rhodamine B

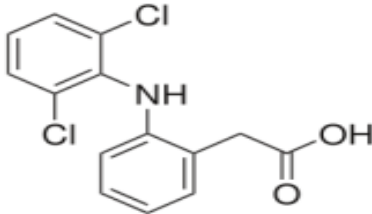
Le tableau VIII ci-dessous présente de façon non exhaustive quelques caractéristiques de la Rhodamine B

Tableau VIII : Caractéristiques principales de la Rhodamine B

Nom	Rhodamine B
Structure	
NOM IUPAC	[9-(2-carboxyphényl)-6-diéthylamino-3-xanthénylidène]-diéthylammonium Chlorure
Synonymes	Rhodamine 610, C.I. Pigment Violet 1, Basic Violet 10, C.I. 45170
Formule brute	$C_{28}H_{31}ClN_2O_3$
Masse molaire et composition	479,01 ± 0,028 g/mol C 70,21 %, H 6,52 %, Cl 7,4 %, N 5,85 %, O 10,02 %
T° fusion	210-211 °C décompositions
Solubilité	50 g·L ⁻¹ à 20 °C dans l'eau
Masse volumique	0,79 g·cm ⁻³
N° CAS	81-88-9
Apparence	Poudre rouge à violet

b) Caractéristiques du Diclofénac

Tableau IX : Caractéristiques principales du Diclofénac

Nom	Diclofénac
Structure	
NOM IUPAC	acide 2-[2-(2,6-dichlorophenyl)aminophényl]éthanoïque
pka	4,15
Formule brute	C ₁₄ H ₁₁ Cl ₂ NO ₂
Masse molaire et composition	296,149 ± 0,017 g/mol C 56,78 %, H 3,74 %, Cl 23,94 %, N 4,73 %, O 10,8 %
T° fusion	283 à 285 °C
Solubilité	2,37 mg·l ⁻¹ (eau, 25 °C)
Masse volumique	0,79 g·cm ⁻³
N° CAS	15307-86-5
DL50	6,11 ± 2.48 mg/L (D. rerio embryo) (144h)
Apparence	Solide blanc
Biodisponibilité	100 %
Excrétion	Biliaire 99% ; Rénale 1%
Voie d'administration	Orale, injectable (IM), rectale ou application cutanée

II.3. Fonctionnalisation des nanotubes de Carbone, synthèse des composites binaires et ternaires

II.3.1. Protocole de la fonctionnalisation des NTC

Les nanotubes de carbone commerciaux de haute pureté sont de qualité analytique et proviennent de la société Sigma-Aldrich. Ils ont été traités avec de l'acide nitrique à reflux selon le protocole suivant : 5g de NTCs et 150 mL d'acide nitrique à 69-72 % ont été mélangés dans un ballon en verre. Le mélange a été placé dans un montage de chauffage à reflux équipé d'un bain d'huile préchauffé à 120 °C et d'une colonne réfrigérée. La température du milieu a été vérifiée chaque fois à l'aide d'un thermomètre gradué allant de 0 à 300 °C. Ce dispositif a été placé sous un hôte afin d'éviter l'inhalation des vapeurs rousses résultant de l'action du HNO_3 sur les NTCs. Durant 5 h de temps, le mélange NTCs/ HNO_3 a été porté à ébullition. Une fois l'attaque chimique effectuée, le mélange NTCs/ HNO_3 a été rincé à l'eau distillée à plusieurs reprises. Dès que le pH de la suspension de nanotubes a voisiné 7, les nanotubes ont été stockés dans une solution d'eau distillée de pH sensiblement égal à 7. Ainsi, un grand nombre de groupements hydroxyles, lactones, phénol, carbonyles et surtout carboxyliques pourraient se greffer à la surface des nanotubes. Le produit final a été placé dans un dessiccateur et étiqueté NTC en vue d'une étude ultérieure.

II.3.2. Synthèse des composites binaires $\text{BiOCl}/\text{Bi}_2\text{O}_3$

La première étape consiste en une réduction partielle du Bismuth en des états d'oxydation plus faibles du Bi^{3+} dans la matrice du BiOCl . Le bismuth une fois réduit pourra être oxydé dans une deuxième étape d'oxydation pour la formation du Bi_2O_3 . Le chlorure de bismuth (III) commercial (98 %, $M = 260,43$ g/mol) a été utilisé comme matériau précurseur sans aucune modification.

* *Réduction du Bismuth*

La procédure de synthèse des hétérojonctions $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{BiOCl}$ était la suivante: 1,02 g de sel BiOCl (représentant 1 g de BiOCl) a été versé dans un bécher pyrex de 200 mL, puis 80 mL de NaBH_4 (à différentes concentrations) ont été ajoutés sous agitation vigoureuse pendant 30 minutes sur un agitateur magnétique.

Les ratios seront variés sur la base de la concentration d'agent réducteur et par conséquent les solutions contenant le bismuth réduit seront obtenues selon les codes suivants : BiOCl/BiO A; BiOCl/BiO B; BiOCl/BiO C; BiOCl/BiO D respectivement pour (0,005 M ; 0,01 M ; 0,015 M ; 0,02 M de NaBH_4). Pour une masse = 1 g de BiOCl 98 % il faut prélever 1,02 g du sel de BiOCl de la boîte).

*** Oxydation du Bismuth en Bi_2O_3**

Aux quatre solutions précédentes, ajouter 80 mL de 0,2 Mol/L de NaOH et agiter pendant 10 minutes, puis laver à l'eau distillée par décantation pour éviter l'excès de base.

Mettre les quatre échantillons à l'étuve à 105 °C pendant 4 h.

Les quatre échantillons BiOCl/ Bi_2O_3 -A ; BiOCl/ Bi_2O_3 -B; BiOCl/ Bi_2O_3 -C; BiOCl/ Bi_2O_3 -D ont subis des tests photocatalytiques en vue de déceler le ratio le plus efficace fixant la concentration d'agent réducteur la plus performante.

*** Variation de la température de calcination du BiOCl/ Bi_2O_3**

Le protocole du meilleur ratio obtenu sera identique au précédent mais en modifiant la température finale de calcination après l'introduction de la base au meilleur ratio préalablement obtenu. On obtiendra les échantillons aux codes suivants :BiOCl/ Bi_2O_3 -1 (105 °C) ; BiOCl/ Bi_2O_3 -2 (200 °C) ; BiOCl/ Bi_2O_3 -3 (300 °C) ; BiOCl/ Bi_2O_3 -4 (400 °C), BiOCl/ Bi_2O_3 -5 (500 °C) 4 h de calcination pour chacun des composés. A raison d'une vitesse de chauffe de 5 °C/min. (1 h pour atteindre les 300 °C et 4 h de calcination à cette température).

II.3.3. Synthèse des composites ternaires BiOCl/ Bi_2O_3 /NTC

*** variation du ratio de nanotubes de carbone insérés**

Dans une procédure typique, différentes masses de nanotubes de carbone fonctionnalisés à l'acide (0,03 g ; 0,05 g ; 0,07 g ; 0,1 g de NTC) ont été dispersées dans 50 mL d'éthanol 95 %, agité pendant 1 heure dans un bécher pyrex de 250 mL afin d'assurer une excellente dispersion ; temps pour lequel nous avons obtenu une solution homogène de couleur noire (solution A).

Ensuite, nous avons continué le processus de synthèse similaire au binaire dans lequel exactement 1,02 g de sel BiOCl ont été prélevés et ajoutées à la solution A sous agitation magnétique pendant 30 min, au cours desquelles les nanotubes de carbone ont été déposés chimiquement sur le BiOCl obtenant ainsi la solution B de couleur noir clair. Ensuite, une étape de réduction est suivie en ajoutant 80 ml de NaBH_4 à la solution B à une concentration de 0,015 mol/L sous agitation vigoureuse pendant 30 min pour réduire le Bismuth (III) (solution C). Cette étape est rapidement suivie d'une étape d'oxydation pour convertir le bismuth (III) partiellement réduit en Bi_2O_3 . Pour ce faire, le produit de la solution C a été placé sous agitation magnétique pendant 10 min avec 80 mL de NaOH 0,2 mol/L et on obtient la solution D (étape d'oxydation pour la formation de Bi_2O_3 dans la matrice) Après avoir été filtrés puis lavés avec de l'eau distillée, les différents précipités obtenus ont été chauffés pendant 4h à 105 °C et étiquetés BiOCl/ Bi_2O_3 /NTC-X (où X= 3 , 5, 7, 10 %), X représentant le pourcentage massique

théorique de CNT par rapport au BiOCl (masse de NTC/1 g de BiOCl). Les composés sont ensuite broyés pour leur utilisation en poudre.

*** Variation de la température de calcination du ternaire**

Ce paramètre était primordial dans l'étude car la température de calcination, peut non seulement jouer sur la stabilité du matériau, la nature des liaisons formées mais aussi sur le type de phase cristalline obtenues, notamment les différentes phases d'oxyde Bismuth.

La procédure d'obtention des composites ternaires est la même sauf que ici, à un ratio de nanotubes de carbone insérés donné, à la dernière étape, les précipités obtenus sont respectivement portés pendant 4h à différentes températures et on obtient les ternaires BiOCl/Bi₂O₃/NTC-T (T= 105, 200, 300, 400, 500 °C). Les composés sont ensuite broyés pour leur utilisation en poudre et placés à l'étuve avant usage.

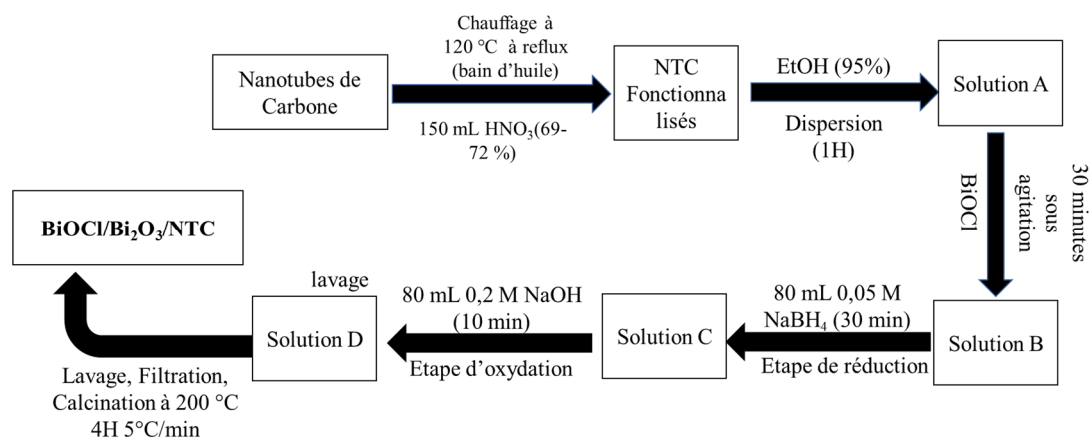


Schéma de synthèse du ternaire BiOCl/Bi₂O₃/NTC

II.4. Méthodes de caractérisations des matériaux

II.4.1. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IR-TF)

La spectroscopie Infrarouge est une technique basée sur les interactions rayonnement-matière, qui permettent la détermination des groupements fonctionnels présents dans l'échantillon à analyser. Le principe repose sur l'irradiation d'un échantillon par un rayonnement infrarouge. Le signal enregistré représente la somme des intensités des franges pour chaque fréquence, ce qui aboutit à une courbe appelée interférogramme. Le spectre d'absorption se déduit de l'interférogramme au moyen de la transformée de Fourier. Le domaine des ondes infrarouges est situé entre le visible et les micro-ondes (entre 12800 et 10 cm⁻¹). Dans notre étude, on s'intéresse à la région (400–4000 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 32), 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 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. La transmission T est définie comme étant la fraction d'énergie lumineuse traversant l'échantillon. A l'entrée de l'échantillon, l'intensité de la lumière est notée I_0 . Elle est égale à I après avoir traversée l'échantillon. On a donc $T = I/I_0$. On définit le pourcentage de transmission (Transmittance) $\%T = 100 (I/I_0)$. L'absorbance est alors $A = \log (I_0/I) = \log (1/T)$. L'enregistrement du spectre du pourcentage de transmission en fonction du nombre d'onde ($\%T=f(1/\lambda)$) a permis de mettre en évidence la présence des bandes caractéristiques des groupements fonctionnels des différents matériaux synthésés.



Figure 32 : Spectromètre infrarouge à transformée de Fourier

II.4.2. Diffraction des rayons-X (DRX)

Le principe de cette méthode consiste à bombarder l'échantillon avec des rayons X et à mesurer l'intensité des rayons X qui sont diffractés selon l'orientation de l'espace (figure 33).

Les rayons X sont des rayonnements électromagnétiques d'une longueur d'onde d'environ 1 Å. Ils sont produits lorsque des électrons à haute énergie, généralement de 30 kV, sont bombardés sur une cible métallique qui est généralement faite de cuivre. Le spectre des rayons X qui en résultent se compose d'un rayonnement blanc, qui est un large spectre de longueurs d'onde, d'un spectre de longueurs d'onde plus courtes, et d'un certain nombre de longueurs d'onde fixes et monochromatiques. Le rayonnement blanc apparaît lorsque les collisions avec les atomes de cuivre ralentissent ou même arrêtent les électrons. L'énergie excédentaire est émise sous forme de rayonnement X. Normalement, la diffraction des rayons X nécessite un rayonnement monochromatique. Lorsque le faisceau d'électrons frappe la cible métallique, les électrons incidents ont suffisamment d'énergie pour ioniser un électron Cu 1s, laissant un trou. Ce trou est à son tour comblé par un électron descendant de la coquille supérieure (2p ou 3p), l'énergie libérée apparaissant sous la forme d'un rayonnement X monochromatique. Les électrons descendant de l'enveloppe 2p et 3p produisent respectivement un rayonnement Cu K α ($\lambda = 1,5418$ Å) et un rayonnement Cu K β ($\lambda = 1,3922$ Å) moins intense.

Le Cu K α , plus intense, est utilisé dans les expériences de diffraction. Comme la transition 2p \rightarrow 1s a une énergie légèrement différente pour les 2 états de spin de 2p, le K α est utilisé pour les expériences de diffraction légèrement différente pour les 2 états de spin de 2p, la ligne K α est divisée en un doublet avec Cu K α 1 ($\lambda = 1,5406$ Å) et Cu K α 2 ($\lambda = 1,5443$ Å). Le rayonnement Cu K α 1, plus intense, peut être sélectionné pour les expériences de diffraction à l'aide d'un monochromateur, tel que Ge, qui filtre les radiations indésirables. Lorsqu'un échantillon de poudre cristalline finement broyée, orientée au hasard dans un porte-échantillon, est placé sur le trajet d'un faisceau de rayons X monochromatique, la diffraction se produit des plans de réseau dans les cristallites qui sont ordonnés dans l'orientation correcte pour satisfaire à la condition de [48]

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 Cu α avec une longueur d'onde d'excitation (λ) de 0,15406 nm a été utilisé comme source de rayons X. Un filtre à nickel de 0,02 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 degrés (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. Les pics de diffraction peuvent être déterminés par la loi de Bragg dont l'équation est donnée par la formule suivante :

$$2d\sin\theta = n\lambda \dots\dots\dots(54)$$

Où, d est la distance entre deux plans cristallographiques ; θ est l'angle de réflexion ou angle de Bragg ; n est l'ordre de réflexion (nombre entier) et λ est la longueur d'onde des rayons X.

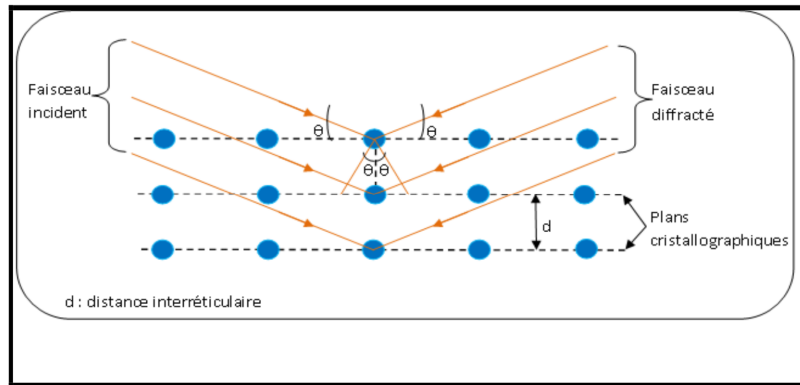


Figure 33 Schéma du principe de la technique DRX

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

$$D = \left[\frac{(k\lambda)}{(\beta\cos\theta)} \right] \times 100 \dots\dots\dots(55)$$

La densité de dislocation (δ) a pour formule :

$$\delta = \frac{1}{D^2} \dots\dots\dots(56)$$

La micro déformation (ϵ) a pour formule :

$$\epsilon = \frac{\beta}{(4 \tan\theta)} \dots\dots\dots(57)$$

Où λ est la longueur d'onde des rayons X, θ est l'angle spécifique de Bragg, β est la largeur à mi-hauteur, et k est la constante dépendant de la forme des cristallites (k est de 0,9 lorsque les particules sont sphériques).

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

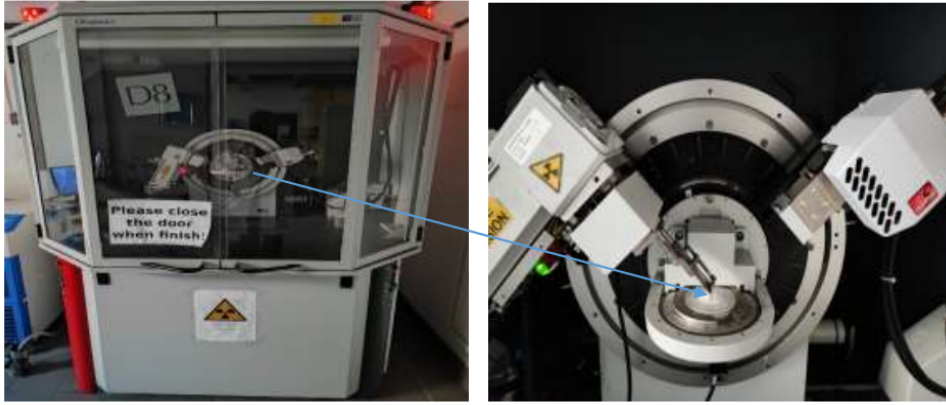


Figure 34 : Diffractomètre des rayons X

II.4.3. Spectrométrie de réflexion diffuse UV-Visible

La discussion sur la photocatalyse est fortement liée à l'énergie de la bande interdite des semi-conducteurs appliqués, puisque l'absorption de la lumière est l'étape initiale de la génération de paires électron-trou. Pour exciter les électrons de la bande de valence occupée vers la bande de conduction vide, il est nécessaire d'absorber une énergie égale ou supérieure à celle de la bande de conduction. À E_g la détermination de l'énergie de la bande interdite dans les systèmes homogènes peut simplement être effectuée par spectroscopie UV-Vis où E_g est indiqué par une forte augmentation de l'absorptivité. L'énergie de la bande interdite est reliée à la longueur d'onde par l'équation ;

$$\lambda \text{ (nm)} = \frac{1240}{E_g \text{ (eV)}} \dots\dots\dots(58)$$

Dans le cas des matériaux à base d'oxydes métalliques, la spectroscopie par transmission n'est pas utilisable, car la préparation d'échantillons transparents est très difficile, voire impossible.

La spectroscopie de réflectance diffuse est donc la méthode de choix, qui est basée sur la mesure de la lumière réfléchiée par les poudres solides. La réflectance diffuse peut être décrite par deux composantes : i) la réflectance spéculaire diffuse et ii) la réflectance diffuse contribue différemment à la quantité globale de lumière réfléchiée. Le spectromètre mesure la lumière diffusée par l'échantillon par rapport au BaSO_4 en fonction de la longueur d'onde. Le BaSO_4 est utilisé comme matériau de référence non absorbant. Le rayonnement diffusé est recueilli par une sphère d'intégration d'Ulbricht et dirigé vers le détecteur. La théorie qui sous-tend la spectroscopie par réflectance diffuse est basée sur des considérations de Schuster et développée par Kubelka et Munk. La fonction de Kubelka-Munk obtenue $F(R_\infty)$ est donnée par :

$$F(R_\infty) = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2 R_\infty} = \frac{\alpha}{S} \dots\dots\dots(59)$$

où α est le coefficient d'absorption et S le coefficient de diffusion de la substance. R_{∞} est la réflectance diffuse d'une couche d'échantillon infiniment épaisse et est définie comme suit :

$$R_{\infty} = \frac{R_{\text{échantillon}}}{R_{BaSO_4}} \dots\dots\dots(60)$$

Il faut souligner que la fonction Kubelka-Munk n'est valable que dans des circonstances particulières : i) l'irradiation appliquée doit être monochromatique, ii) l'épaisseur des couches doit être infinie, ce qui peut être supposé être le cas à environ 5 mm pour la plupart des matériaux. iii) la concentration de l'échantillon doit être faible, iv) une distribution uniforme de l'échantillon doit être assurée. et v) l'échantillon ne doit pas présenter de fluorescence.

Comme α est lié à la longueur d'onde et à l'énergie des photons, respectivement, on obtient des valeurs différentes pour les semi-conducteurs à gap direct et indirect, La dépendance du coefficient d'absorption par rapport à l'énergie du photon près du bord d'absorption est décrite par la formule suivante :

$$\alpha \propto \frac{(h\nu - E_g)^j}{h\nu} \dots\dots\dots(61)$$

L'exposant j dépend de la transition actuelle et est défini pour les semi-conducteurs cristallins comme suit ;

$$j = \frac{1}{2} \text{ pour les transitions directes autorisées (k=0)}$$

$$j = \frac{3}{2} \text{ pour les transitions directes interdites (k \neq 0)}$$

$$j = 2 \text{ pour les transitions indirectes autorisées}$$

$$j = 3 \text{ pour les transitions indirectes interdites.}$$

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).

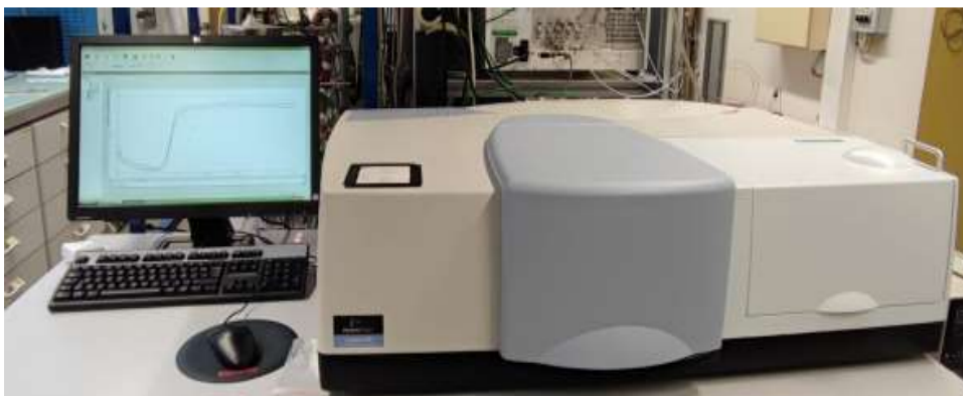


Figure 35 : Spectromètre UV-Visible (200-700) nm

II.4.4. Mesures texturales, détermination de la surface spécifique

La surface spécifique d'un solide représente l'aire totale par unité de masse accessible aux atomes et aux molécules. La connaissance de l'aire massique d'un échantillon appelée couramment surface spécifique, présente une grande importance en physicochimie, notamment dans les domaines de la catalyse, de l'adsorption et de la séparation des phases gazeuses ou liquides. La surface spécifique est une donnée essentielle de la caractérisation des solides finement divisés et des matériaux poreux.

Plusieurs méthodes faisant appel à l'adsorption ont été conçues pour la détermination de la surface spécifique. Le choix du mode de mesure de la surface spécifique, dépend de certaines caractéristiques de l'échantillon : aspect (poudre ou corps solide), la géométrie, la valeur de la surface (faible ou élevée). Pour déterminer la surface spécifique, il est nécessaire de connaître la capacité de la monocouche qui peut être estimée par la méthode de BET.

Plusieurs méthodes faisant appel à l'adsorption ont été conçues pour la détermination de la surface spécifique. Le choix du mode de mesure de la surface spécifique, dépend de certaines caractéristiques de l'échantillon : aspect (poudre ou corps solide), la géométrie, la valeur de la surface (faible ou élevée). Pour déterminer la surface spécifique, il est nécessaire de connaître la capacité de la monocouche qui peut être estimée par la méthode de [134]

Le modèle BET est appliquée pour déterminer la surface spécifique des solides répondants aux hypothèses suivantes :

- L'adsorption est localisée sur des sites définis.
- La molécule d'adsorbat est suffisamment petite pour bien recouvrir la surface du solide.
- Les interactions entre les molécules adsorbées sont négligeables.
- A partir de la deuxième couche, l'énergie d'adsorption est constante et égale à la Chaleur de liquéfaction.

L'application du modèle BET conduit à la relation suivante qui représente en général Assez bien les isothermes de type II.

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \times \frac{P}{P_0} \dots\dots\dots(62)$$

Avec : V (cm³/g) : Représente le volume adsorbé à la pression relative P/P₀ V_m (cm³/g) : Le volume gazeux nécessaire pour recouvrir toute la surface d'une couche monomoléculaire. C : La constante BET qui dépend de la température et de la différence entre l'énergie d'adsorption de la première couche (E₁) et l'énergie de liquéfaction de l'adsorbat (E_L), donnée (approximativement) par l'équation suivante :

$$C \approx \exp\left(\frac{E_1 - E_L}{RT}\right) \dots\dots\dots(63)$$

R et T étant respectivement la constante des gaz parfaits et T la température

On utilise en pratique l'expression linéaire précédente de formation de la monocouche dont le domaine de validité est : $0,05 < \frac{P}{P_0} < 0,35$. La surface S_{BET} et le paramètre C peuvent se déduire des isothermes d'adsorption, en traçant :

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = f\left(\frac{P}{P_0}\right) \dots \dots \dots (64)$$

A partir de la pente et l'ordonnée à l'origine de la droite BET on peut alors calculer C et V_m

La surface BET est déterminée à partir de V_m par l'équation :

$$S_{BET} = \frac{(V_m \times N_A \times a_m)}{m \times V_m} \dots \dots \dots (65)$$

Où :

S_{BET} : La surface spécifique (m^2/g),

N_A : Constante (nombre d'Avogadro),

a_m : La surface occupée par la molécule de N_2 ($0,1627 \text{ nm}^2/\text{molécule d'azote}$) à 77 °K ($- 196 \text{ °C}$)

m : La masse de l'échantillon (g)

V_m : Le volume molaire de N_2 à TPN ($22414 \text{ cm}^3/\text{mole}$)

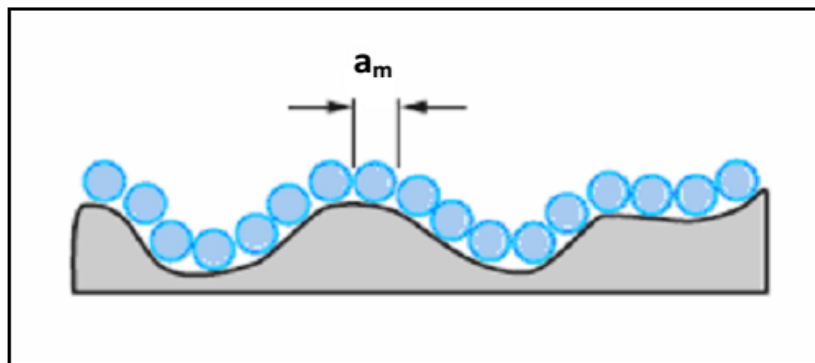


Figure 36 : Principe de la mesure de l'aire spécifique d'un adsorbant

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).

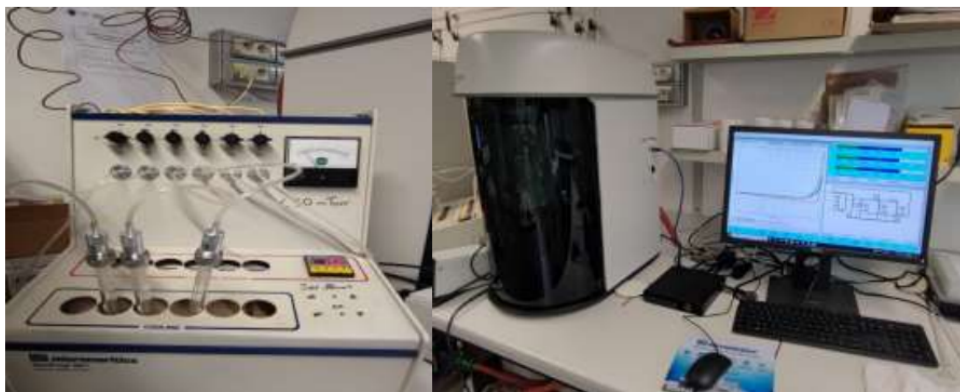


Figure 37 : Analyseur de surface spécifique et de porosité

II.4.5. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique est un moyen de produire une image avec n'importe quel signal détectable résultant de l'interaction entre un faisceau d'électrons et un échantillon cible. Le principe du balayage consiste à explorer la surface de l'échantillon par lignes successives et à transmettre le signal du détecteur à un écran cathodique dont le balayage est exactement synchronisé avec celui du faisceau incident. Les microscopes à balayage utilisent un faisceau très fin qui balaie point par point la surface de l'échantillon.

La microscopie électronique à balayage donne des informations sur les caractéristiques microstructurales d'un matériau. Elle permet ainsi de visualiser les minéraux à des agrandissements variables. La caractérisation morphologique et microstructurale des matériaux a été réalisée avec spectromètre de rayons X à dispersion d'énergie (microscope électronique à balayage PHILIPS XL30S-FEG). En Allemagne.

II.4.6. Spectroscopie de photoélectrons X (XPS ; UPS)

L'XPS est l'un des meilleurs outils pour l'étude de la modification chimique des surfaces, et en particulier de la distribution et la configuration des agents dopants hétéroatomiques dans les nanomatériaux de carbone tels que les nanotubes de carbone et graphène.

La spectroscopie de photoélectrons X est une méthode d'analyse permettant de déterminer la composition atomique de la surface d'un échantillon. Le principe de cette mesure repose sur l'éjection d'électrons de niveau de cœur des atomes par effet photoélectrique sous irradiation d'un faisceau monochromatique de rayons X. La mesure de l'énergie cinétique des photoélectrons émis permet de remonter à l'énergie de liaisons de l'électron dans son état initial Cette énergie de liaison est déduite de la mesure de l'énergie cinétique du photoélectron éjecté qui est telle que :

$$E_B = h\nu - E_C \dots\dots\dots(66)$$

$h\nu$ l'énergie des photons X incidents, E_C l'énergie cinétique du photoélectron éjecté, E_B l'énergie de liaison de l'électron au noyau

L'énergie de liaison de cet électron est caractéristique d'un niveau de cœur de l'atome dont il est issu, et le spectre en énergie permet ainsi de remonter à la composition atomique (excepté l'hydrogène qui n'est pas détecté). Seuls les photoélectrons n'ayant pas effectué de collisions inélastiques permettent de remonter à l'énergie de liaison de l'électron dans l'atome. L'épaisseur analysée est donc déterminée par le libre parcours moyen élastique des photoélectrons, qui est de l'ordre de quelques nanomètres. Pour cette raison, l'XPS est une technique d'analyse d'extrême surface et l'épaisseur sondée est limitée à 10 nm au maximum. Cette faible épaisseur d'analyse est un désavantage dans le cas où la composition de surface est différente de celle du volume en raison d'interactions avec l'environnement (oxydation notamment) après la synthèse du film.

Afin de diminuer la contribution de l'oxygène due à l'oxydation postérieure au dépôt ainsi que celle du carbone de pollution, on peut bombarder le matériau avec des ions à hautes énergies pour pulvériser les premières couches atomiques.

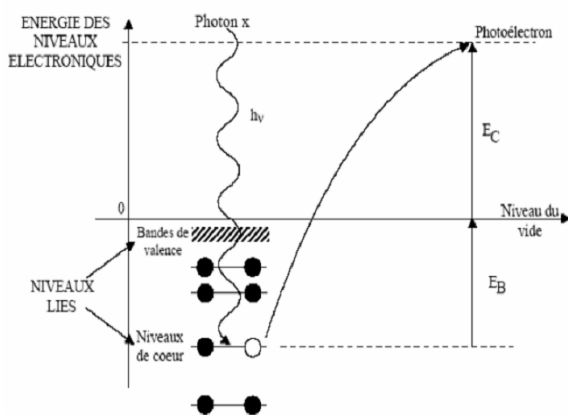


Figure 38 : Diagramme énergétique de l'émission photoélectronique

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 sp² 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 1020 atomes/cm³) 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).

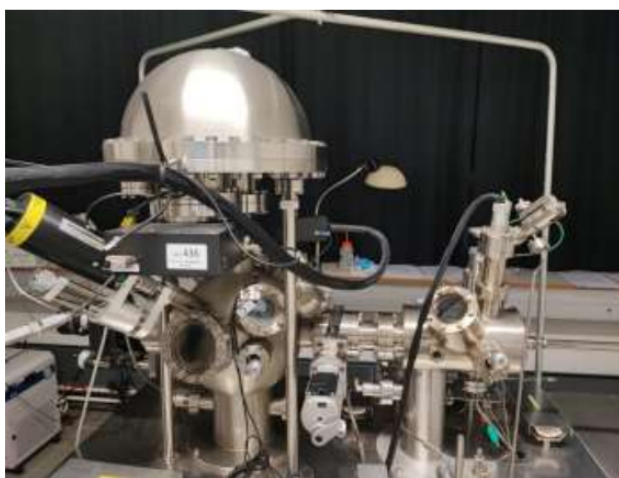


Figure 39 : Spectromètre de photoélectrons X (XPS)

II.4.7. Analyseur de Carbone Organique Total

Le carbone organique total (COT) est une mesure indirecte des molécules organiques présentes dans un échantillon et mesurées en tant que carbone. La mesure de COT consiste à oxyder du carbone organique, à détecter le carbone oxydé (souvent détecté sous forme de CO₂ par conductivité ou NDIR), et à exprimer le résultat sous forme de concentration de carbone.

Les analyseurs de carbone organique total (COT) effectuent deux fonctions : ils oxydent le carbone organique d'un échantillon, le transforment en CO₂ et mesurent le CO₂ produit. Ce qui différencie les analyseurs COT des autres détecteurs de carbone organique, c'est la méthode qu'ils utilisent pour oxyder les matières organiques et les méthodes utilisées pour détecter le CO₂ qui en résulte.

Les trois méthodes principales de détection du CO₂ utilisée de manière commerciale sont les suivantes :

- Infrarouge non dispersif (NDIR)
- Conductimétrie directe (conductimétrie non-sélective)
- Détection conductimétrique de la membrane (conductimétrie sélective)

Les détecteurs de COT NDIR mesurent le CO₂ en phase gazeuse tandis que les détecteurs de COT conductimétriques mesurent le CO₂ en phase liquide.

Le COT est la différence entre le carbone total (CT) et le carbone inorganique total (CI) d'un échantillon.

$$\text{COT} = \text{CT} - \text{IC} \dots \dots \dots (67)$$

C'est généralement effectué en mesurant le carbone total, en oxydant le carbone organique en CO₂, puis en détectant le CO₂ par conductivité ou NDIR.

Concrètement, la mesure du CI est effectuée en acidifiant l'échantillon pour déplacer l'équilibre carbonate/bicarbonate vers la production du CO₂ qui est ensuite détecté par un analyseur à infrarouge non-dispersif. Le détecteur mesure la surface du pic du CO₂. 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 °C, ainsi toute la matière organique est transformée en CO₂ 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'institut universitaire des technologies de l'université de Douala.



Figure 40 : Analyseur de Carbone Organique Total (COT) Spectrophotométrie UV-Visible

II.4.8. Spectrophotométrie UV-Visible

La spectrophotométrie UV-visible a été utilisée car c'est une méthode rapide, fiable et moins coûteuse par rapport aux autres méthodes (dosage volumétrique et spectrophotométrie d'Absorption Atomique) qui auraient également pu être utilisées.

La spectrophotométrie UV/Visible est basée sur l'interaction des radiations lumineuses et de la matière dans le domaine du proche ultraviolet (UV) au très proche infrarouge (IR), soit entre 180 et 1100 nm. Cette partie du spectre apporte peu d'informations structurales, mais a beaucoup d'importance en analyse quantitative. Les calculs d'absorbance des composés dans le proche UV et le visible par application de la loi de Beer-Lambert constituent la base de la méthode connue sous le terme général de *colorimétrie* pour tout spectre enregistré dans le visible.

Un spectrophotomètre est constitué de la réunion de trois parties distinctes : la source, le système dispersif et le détecteur. L'échantillon est intercalé sur le trajet optique avant ou après le système dispersif.

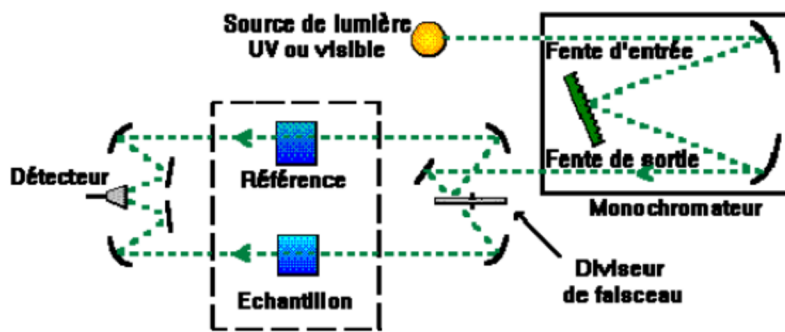


Figure 41 : Schéma d'un spectrophotomètre

Le domaine spectral de l'UV/Visible est largement exploité en analyse quantitative. Les mesures reposent sur la loi de Beer-Lambert qui relie, moyennant certaines conditions, l'absorption de la lumière par un composé à sa concentration.

Loi de Beer-Lambert

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \sum_{i=1}^n \xi_{\lambda,i} \cdot l \cdot C_i \dots\dots\dots(68)$$

- Où, A désigne l'absorbance ;
- I_0 - L'intensité du rayon incident ;
- I - L'intensité du rayon transmis ;
- l - L'épaisseur de la solution traversée (cm) ;
- C_i - La concentration molaire du composé i ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) ;
- $\xi_{\lambda,i}$ - Le coefficient d'extinction molaire à la longueur d'onde à laquelle on fait la mesure ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) ;
- λ - La longueur d'onde du rayon lumineux traversant la solution (nm).

La longueur d'onde de travail est choisie suite à un balayage spectral de l'échantillon : cette longueur d'onde correspond à un maximum d'absorbance. Le coefficient $\xi_{\lambda,i}$ est un

coefficient intrinsèque du composé et dépend de la longueur d'onde, de la température et du solvant.

La loi de Beer-Lambert est une loi additive qui s'applique aux différentes molécules présentes en solution ou pour une même molécule aux différentes formes qu'elle peut prendre.

La loi de Beer-Lambert, qui ne concerne que la fraction absorbée, n'est vérifiée que dans les conditions suivantes :

- La lumière utilisée doit être monochromatique ;
- Les concentrations doivent être faibles ;
- La solution ne doit être ni fluorescente ni hétérogène ;
- Le soluté ne doit pas donner lieu à des transformations photochimiques.

Dans notre cas, nous avons utilisé un spectrophotomètre UV-Visible PerkinElmer UV WinLab Data Processor and Viewer version 1.01.00 spectrophotometer, 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 « λ_{max} » qui est de 276 nm. L'analyse a été effectuée au laboratoire de LANACOME à Yaoundé au Cameroun, ceci pour les mesures photocatalytiques pour le diclofénac.

Pour les expériences d'adsorption, on a utilisé un spectrophotomètre UV visible spectrumlab S23A



Figure 42 : Spectrophotomètres utilisés dans cette étude

II.4.9. La spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS)

Comme l'activité photocatalytique est limitée par la cinétique du transport des charges sur le semi-conducteur et par les réactions d'oxydoréduction qui se produisent à sa surface, il est essentiel d'approfondir la compréhension de ces phénomènes à sa surface. La spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) est une technique utile pour étudier le comportement électrique des systèmes photocatalytiques en général et en particulier pour évaluer les

phénomènes se produisant au niveau du semi-conducteur/électrolyte. Dans une expérience EIS, une petite perturbation potentielle sinusoïdale est appliquée au système et à l'électrolyte et le déphasage de la réponse en courant qui en résulte sont enregistrés. La technique EIS est facile à utiliser mais parfois difficile à interpréter.

II-5. Préparation des solutions de Diclofénac de sodium

Nous avons préparé une solution mère (S_0) de diclofénac de sodium de concentration 100 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, 15, 20, 30, 40 et 50 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 29 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:

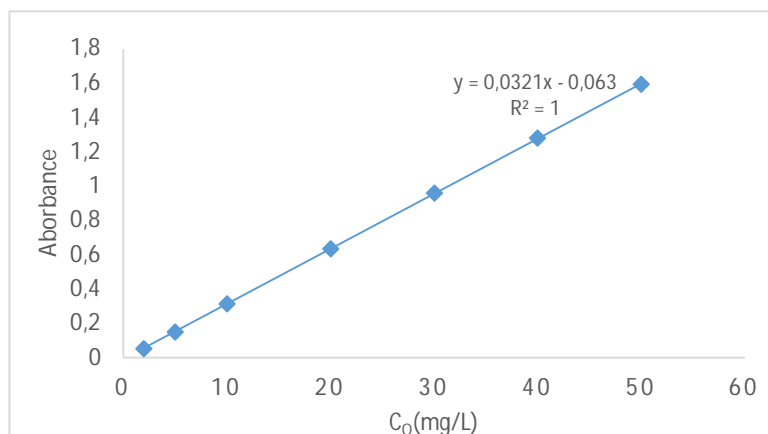


Figure 43 : Etalonnage diclofénac

II.6. Photocatalyse

Tout d'abord, 100 mg de photocatalyseur (0,5 g/L) ont été ajoutés à une solution de diclofénac sodique (200 mL, 15 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. La solution a ensuite été irradiée à l'aide d'un Tube TC-L LED 36 W ($\lambda_{\text{max}} = 300\text{-}800 \text{ nm}$). La distance entre la source lumineuse et la suspension était de 20 cm. À intervalles réguliers, des échantillons ont été prélevés à l'aide d'une seringue, puis filtrés avec un filtre Millipore de $0,22 \mu\text{m}$, puis analysés à l'aide d'un spectrophotomètre Perkin Elmer UV WinLab Data Processor and Viewer version 1.01.00 à 276 nm. La concentration en carbone organique total (COT) a été évaluée à l'aide d'un Shimadzu TOC-L (Shimadzu Corporation, Kyoto, Japon). Pour démontrer l'efficacité du catalyseur, la

photolyse directe du diclofénac sodique dans l'eau a été réalisée sous irradiation solaire. Cette opération a été réalisée avant toute expérience photocatalytique afin d'évaluer sa contribution à la dégradation du médicament choisi dans les conditions opératoires recommandées pour la photocatalyse.



Figure 44 : Enceinte photocatalytique

II.7. Préparation des solutions de rhodamine B

Nous avons préparé une solution mère (S_0) de Rhodamine B de concentration 100 mg.L^{-1} dans une fiole jaugée de 1000 mL à partir du sel $\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{ClN}_2\text{O}_3$. A partir de la solution S_0 nous avons préparé par dilution des solutions filles de 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 mg.L^{-1} . Nous avons par la suite dosé les solutions filles obtenues par spectrophotométrie au pH de la solution ($\text{pH} = 6$) à la longueur d'onde de 560 nm après balayage au spectrophotomètre. La figure 47 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:

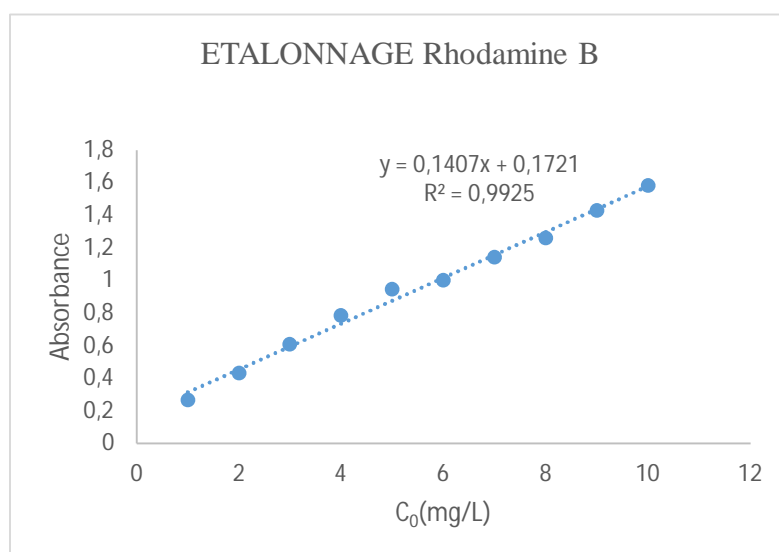


Figure 45 : Courbe d'étalonnage de la Rhodamine

II.8. Adsorption de la rhodamine B en solution aqueuse (mode batch) :

L'adsorption des solutions de Rhodamine B se déroule à température ambiante 25 °C et avec 0,05 g de chaque adsorbant ayant séjourné 24 h dans l'étuve à 110 °C puis refroidi dans le dessiccateur. Après chaque agitation, les mélanges ont été tamisés avec un filtre seringue à membrane de 0,45 microns et les filtrats ont été dosés au spectrophotomètre UV-visible.

La quantité adsorbée par unité de masse d'adsorbant (Q_e) à l'équilibre est donnée par l'équation (1) et le pourcentage d'adsorption (% P), est donnée par la relation suivante :

$$\% P = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100 \dots\dots\dots(69)$$

Où, C_0 est la concentration initiale de l'adsorbat (mg/L), C_t la concentration de l'adsorbat au temps t (mg/L).



Figure 46: Table d'agitation avec différentes solutions de Rhodamine B

II.8.1. Influence du temps de contact :

Pour cette partie, on introduit 20 mL de solution de Rhodamine B 10 mg/L dans un réacteur contenant 0,05 g d'adsorbant qu'on agite sur une table d'agitation pendant des intervalles de temps de (5,10, 20, 30, 40, 50, 60 min) pour le BiOCl, le binaire et le ternaire.

II.8.2. Influence de la masse d'adsorbant :

Dans cinq erlen meyers on introduit pour chaque adsorbant des masses de 0,01 ; 0,02 ; 0,03 ; 0,04 et 0,05 g. On y ajoute 20 mL de la solution de solution de Rhodamine B 10 mg/L. Les mélanges sont agités pendant le temps d'équilibre déterminé précédemment pour chaque adsorbant puis filtrés et les filtrats recueillis sont dosés par spectrophotométrie UV-visible. L'évolution de chaque graphe permettra de déduire la masse minimale d'adsorption maximale. C'est cette quantité d'adsorbant qui sera utilisée pour la suite des expériences.

II.8.3. Influence de la concentration initiale d'adsorbat :

Dans cette partie, les expériences ont été réalisées pour des concentrations de 2,5 ; 5, 7,5, 10, 15, 18 mg/L à la masse déterminée par l'étude précédente. 20 mL de chaque solution de rhodamine B est introduite dans un réacteur contenant la masse d'adsorption maximale de chaque adsorbant et l'agitation se fera à des temps d'équilibre obtenus pour chaque matériau.

II.8.4. Influence du pH :

Pour chaque adsorbant, on introduit dans 5 erlen meyers la masse d'adsorbant arrêtée lors de la précédente étude, 20 mL de solution aqueuse de rhodamine B de la concentration optimale de pH respectifs 2, 4, 6, 8 et 9. Après agitation pendant le temps d'équilibre, les solutions sont filtrées et les filtrats dosés. On en déduit le pH auquel l'adsorption est la plus favorable.

II.8.5. Expérience de recyclabilité après photocatalyse

Tout d'abord, 300 mg de photocatalyseur (0,5 g/L) ont été ajoutés à une solution de diclofénac sodique (600 mL, 15 mg/L) dans un bécher en pyrex de 1000 mL. La suspension a été agitée dans l'obscurité pendant 30 minutes pour atteindre l'équilibre d'adsorption-désorption. La solution a ensuite été irradiée à l'aide d'un Tube TC-L LED 36 W ($\lambda_{\max} = 300-800$ nm). À intervalles réguliers, des échantillons ont été prélevés à l'aide d'une seringue, puis filtrés avec un filtre Millipore de 0,22 μm , puis analysés à l'aide d'un spectrophotomètre Perkin Elmer UV WinLab Data Processor and Viewer version 1.01.00 à 276 nm. Ensuite, les suspensions sont centrifugées pour récupérer le matériau, et peser afin d'ajuster la concentration et respecter le titre de la solution à savoir 0,5 g/L et l'expérience est répétée à différents cycles.

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'adsorption et l'activité photocatalytique des matériaux ont également été détaillés.

CHAPITRE III :
RESULTATS ET DISCUSSION

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION

Le chapitre 3 porte en premier sur la caractérisation des matériaux synthétisés par plusieurs techniques mentionnées dans la section II-4 du précédent chapitre. Nous avons procédé à l'évaluation de la cristallinité, de la structure géométrique, 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 nouvelle méthode de synthèse des matériaux notamment l'insertion d'un type d'oxyde dans le matériau. La seconde partie de ce chapitre jette un pan de voile sur les comportements d'adsorption des différents matériaux. Il est mis en emphase l'importance des étapes de fonctionnalisation des NTC et le type de formation en oxyde de bismuth en vue d'accroître considérablement leur capacité d'adsorption. Le mécanisme d'adsorption est mis en évidence par l'étude des différentes modélisations mathématiques des modèles d'isotherme et des modèles cinétiques. La dernière partie de ce chapitre porte sur l'étude de l'activité photocatalytique des différents photocatalyseurs synthétisés sous irradiation d'un simulateur solaire, avec un commentaire détaillé sur l'amélioration de la photo réponse des matériaux binaire et ternaire vis-à-vis de l'absorption de la lumière visible et de leur activité photocatalytique élevée en milieu visible.

III.1. Caractérisation du BIOCl et des matériaux Binaires (BiOCl/Bi₂O₃)

III.1.1. Infra-rouge à transformée de Fourier

L'analyse infrarouge à transformée de Fourier a été effectuée dans la plage de 400-4000 cm⁻¹ pour déterminer les différents groupes fonctionnels présents à la surface des matériaux. Les spectres FT-IR obtenus (figure 47) présentent des profils bien distincts confirmant que les différents matériaux n'ont pas les mêmes groupes fonctionnels de surface.

L'analyse des groupes fonctionnels de surface, du BiOCl, des composites binaires BiOCl/Bi₂O₃-A, BiOCl/Bi₂O₃-B, BiOCl/Bi₂O₃-C, BiOCl/Bi₂O₃-D a été évaluée par FT-IR comme le montre la figure 53 A.

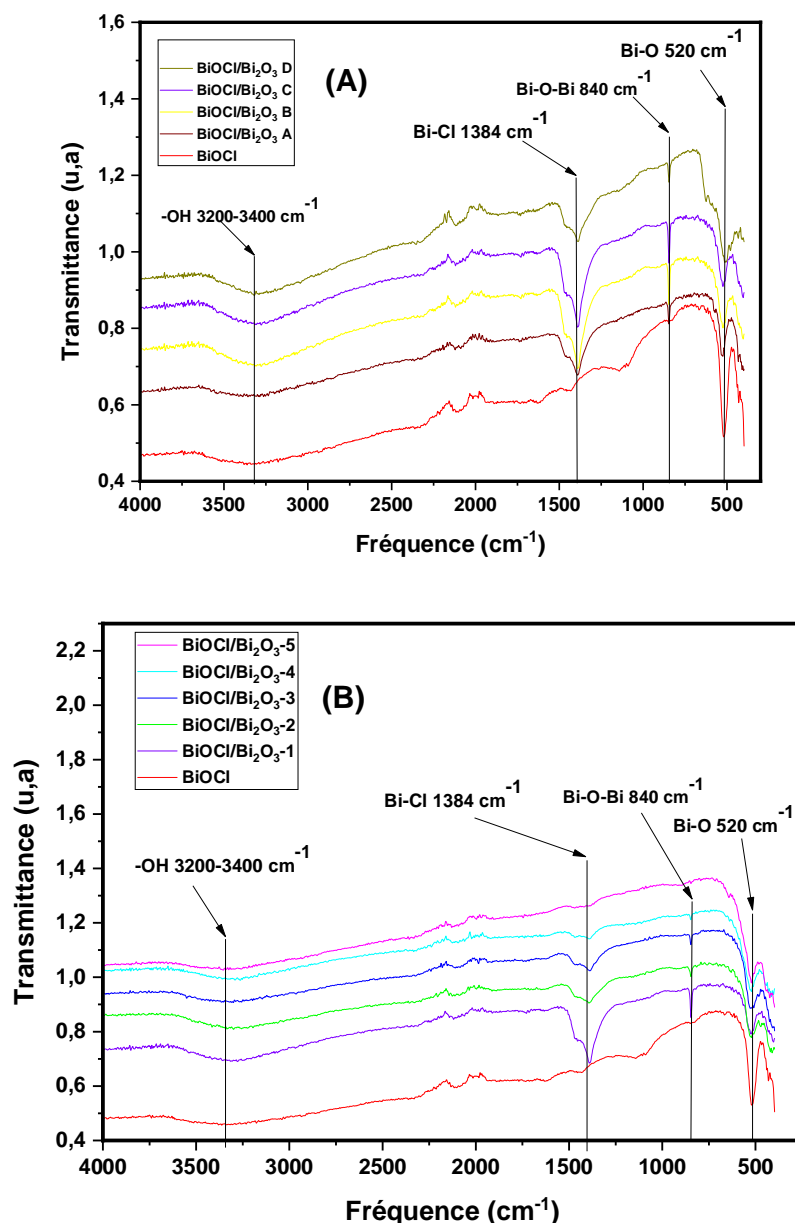


Figure 47 : A) Spectres de Transmittance IRTF du BiOCl et des matériaux binaires à différents ratios d'agent réducteurs à 105°C B) Spectres d'absorption IRTF du BiOCl et des matériaux binaires BiOCl/Bi₂O₃-C à différentes températures de calcination (pour 0,015M de NaBH₄)

Il ressort de cette figure 47 A que tous les composés présentent une bande autour de 520 cm⁻¹, qui correspond à la vibration d'élongation symétrique de la liaison Bi-O [135] présente dans le BiOCl et les composites BiOCl/Bi₂O₃. On observe que l'apparition de la faible bande autour de 840 cm⁻¹ est attribuée à la vibration de la liaison Bi-O-Bi [136] caractéristique de Bi₂O₃ ce qui doit être confirmé par d'autres analyses. Ce pic est plus intense sur le composite binaire BiOCl/Bi₂O₃-C qui équivaut à une concentration de 0,015 M de NaBH₄, agent réducteur dont le rôle est de permettre la réduction des ions Bi³⁺ et par voie de conséquence augmenter le taux de Bi₂O₃ formé dans le composé binaire.

La bande autour de 1384 cm^{-1} est attribuée à la vibration d'élongation de la liaison Bi-Cl qui est présente dans les composites binaires et ternaires. La large bande entre $3200\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$ est attribuable à la liaison -OH de l'eau de constitution pouvant provenir des réactions en milieu fortement aqueux lors des réactions de réduction et d'oxydation en milieu basique.

La figure 47 B nous montre les spectres infrarouges des composites binaires pour une concentration de $0,015\text{ M}$ et à différentes températures ($105, 200, 300, 400, 500\text{ }^{\circ}\text{C}$). De cette figure on n'observe pas une apparition de nouveaux pics, ce qui peut s'expliquer par le fait que l'augmentation de la température de calcination pourrait entraîner des réarrangements mais non observables sur l'analyse à infrarouge. Cependant le composite $\text{BiOCl}/\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-1}$ à $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ présente des pics plus intenses ; ce qui laisse présager que les conditions de synthèse avec une concentration de $0,015\text{M}$ d'agent réducteur et une basse température permettent d'avoir des liaisons caractéristiques du binaire attendu.

III.1.2. Diffractogrammes des rayons-X sur poudre

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 clés ici étant la phase de réduction dont la concentration en agent réducteur peut avoir un impact prépondérant sur le type de matériaux obtenus ; et l'étape de calcination, dont la température peut entraîner un réarrangement et par conséquent un changement des phases cristallines notamment sur l'oxyde de bismuth. La figure 48 ci-dessous montre les résultats des spectres obtenus pour les différents matériaux.

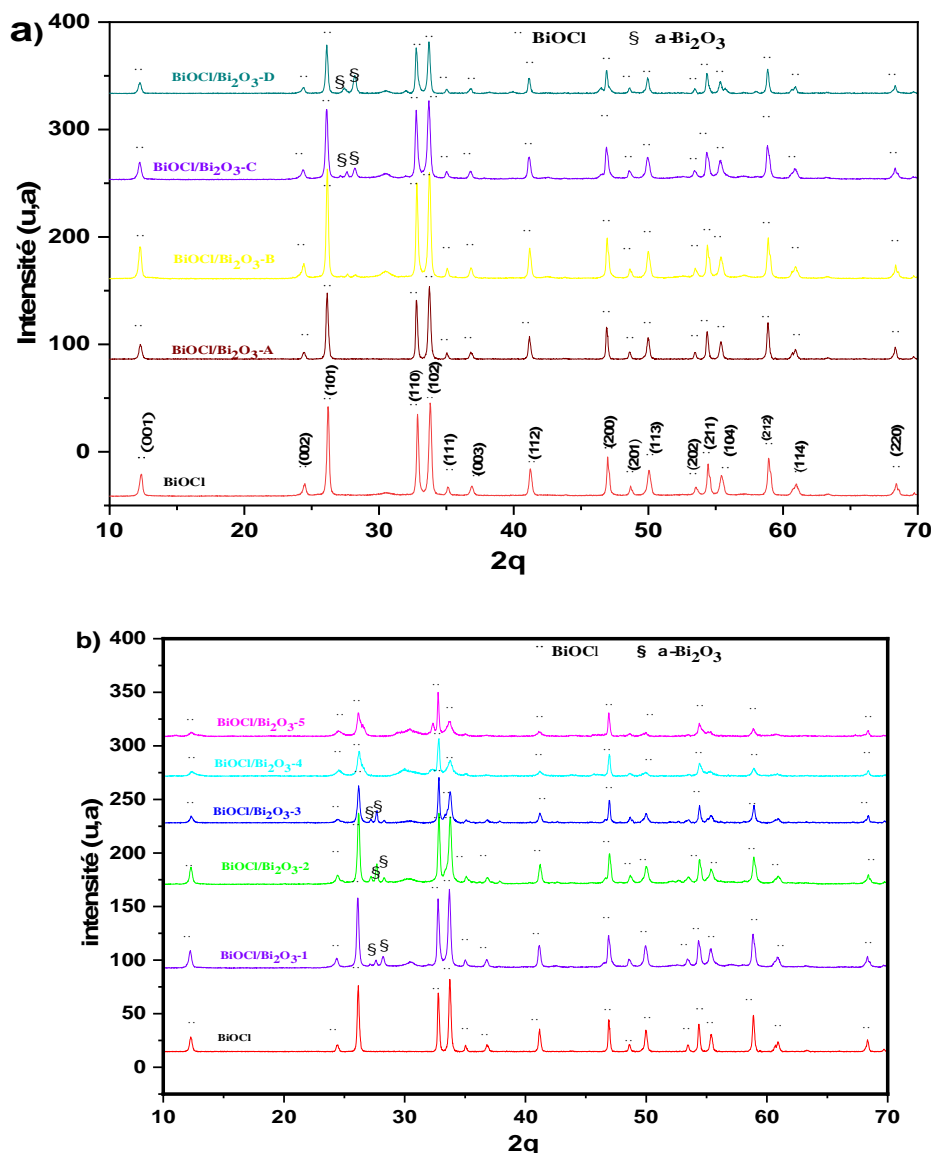


Figure 48 : (a) Diffractogrammes XRD du, BiOCl, BiOCl/Bi₂O₃-X, (X= A, B, C, D) à 105 °C (b) Spectres XRD du BiOCl, BiOCl/Bi₂O₃-T (T=105, 200, 300, 400, 500 °C) (pour 0,015M de NaBH₄)

La figure 48 (a) montre que les pics de diffraction à 12,23°, 24,36°, 26,00°, 32,76°, 33,69°, 33,80°, 35,05°, 36,91°, 41,17°, 41,38°, 46,98°, 48,63°, 49,97°, 53,51°, 54,44°, 55,37°, 58,90°, 60,87°, 68,44° correspondent aux plans réticulaires (001), (002), (101), (110), (102), (111), (003), (112), (200), (201), (113), (202), (211), (104), (212), (114), (220), respectivement, de BiOCl en accord avec la phase de diffraction de Bragg tétragonale (Fichier JCPDS No.06–0249)[137].

Le BiOCl étant le matériau de base, ses pics caractéristiques se retrouvent sur les matériaux binaires à différents ratios d'agent réducteur comme le montre la figure 48 (a). A l'observation, les binaires BiOCl/Bi₂O₃-A, BiOCl/Bi₂O₃-B ont des pics quasiment identiques à ceux du BiOCl. Ceci implique que la quantité de NaBH₄ utilisé n'engendre pas une réduction

significative du Bi^{3+} dans la matrice du BiOCl susceptible de produire la formation du Bi_2O_3 après oxydation avec la soude. Cependant, dans les composites $\text{BiOCl}/\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-C}$, $\text{BiOCl}/\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-D}$ on détecte la formation de la phase $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Nous observons également l'apparition de nouveaux pics à $2\theta = 27.6^\circ$ et $2\theta = 28.3^\circ$ des plans (012) et (120) respectivement, qui correspondent à la phase monoclinique $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ [21] (Fichier JCPDS N° 41-1449). La méthode utilisée montre qu'à peine 0,015 M d'agent réducteur est suffisante pour avoir l'apparition de la phase $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$; ceci à une température « basse » de 105°C . Ce qui montre l'efficacité de la méthode choisie comparée à la littérature où des températures de 300°C à 600°C doivent être atteintes pour l'apparition de cette phase. Contrairement à des recherches précédentes où l'on procède à une oxydation directe sans réduction à la base, ou à une réduction suivie de l'oxydation à l'eau oxygénée, cette méthode permet l'obtention plus contrôlée et en quantité raisonnable d'oxyde de Bismuth ce qui permet de conserver la stabilité du BiOCl couplé au $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ qui peut avoir une activité dans le visible ; Ce qui est le but de ce travail en photocatalyse.

La figure 48 (b) montre les différentes phases cristallines à différentes températures de calcination. L'augmentation de la température a entraîné une diminution de l'intensité des pics du BiOCl observés sur les binaires. Les composites $\text{BiOCl}/\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-1}$, $\text{BiOCl}/\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-2}$, $\text{BiOCl}/\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-3}$ qui ont été respectivement calcinés à 105 , 200 et 300°C possèdent seuls les phases $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$. De surcroît, ces pics sont beaucoup plus marqués sur le composite $\text{BiOCl}/\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-1}$, démontrant que l'apparition à cette phase nécessite de faibles températures de calcination ; ce qui est un gain énergétique. D'autre part, sachant qu'il existe 6 phases de l'oxyde de Bismuth, la méthode utilisée permet une certaine sélectivité de l'oxyde de Bismuth obtenu.

III.1.3. Analyse texturale des matériaux

La connaissance de la surface spécifique et du volume des pores est une des caractéristiques importantes pour l'orientation dans les applications d'adsorption et de photocatalyse. Voilà pourquoi la texture poreuse du BiOCl et certains composés $\text{BiOCl}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ a été étudiée de façon plus précise en utilisant les isothermes d'adsorption-désorption de l'azote. Le tracé des isothermes d'adsorption (figure 49) nous a fourni des informations qualitatives importantes sur la structure de ces matériaux illustrée par la forme de l'isotherme d'adsorption relative à ceux-ci (porosité, diamètre et taille des pores).

* Isotherme d'adsorption du BiOCl

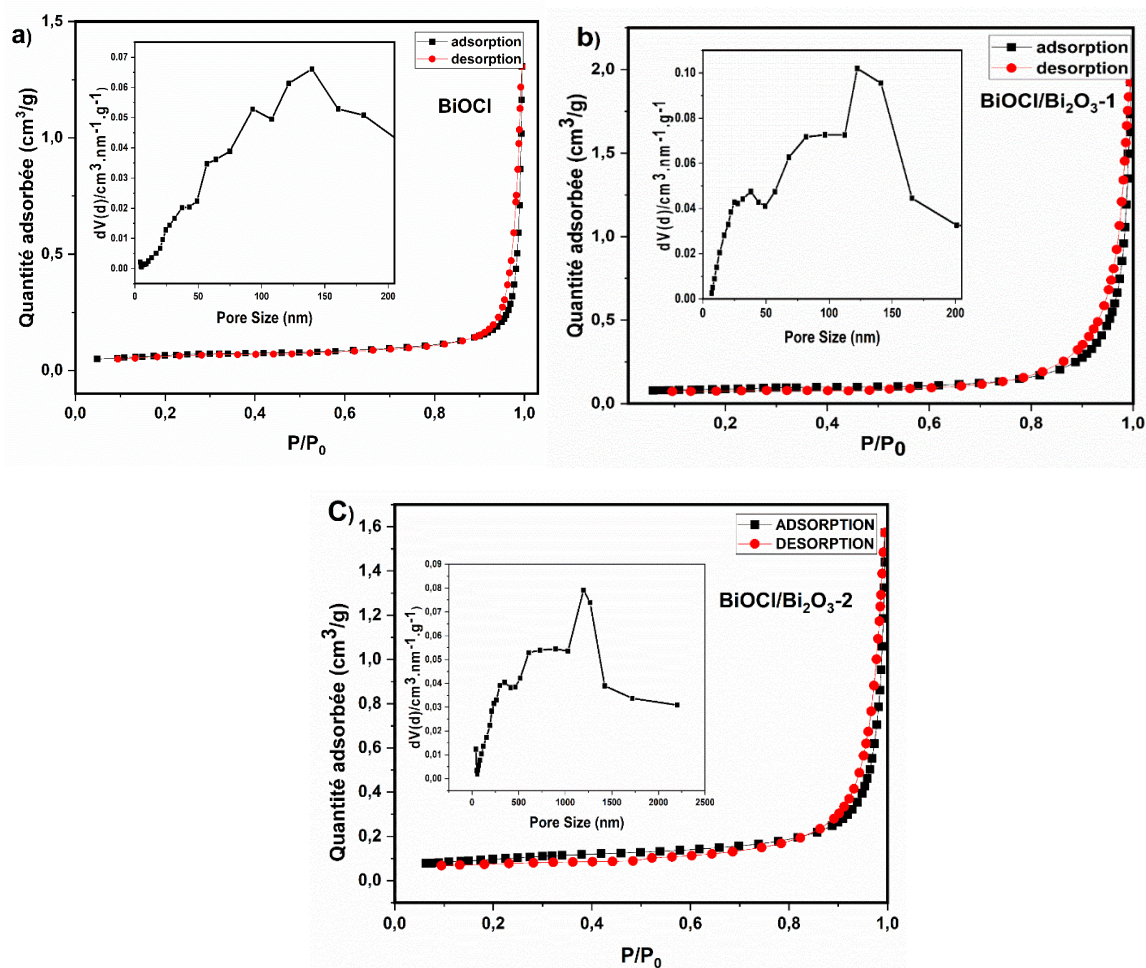


Figure 49: Isothermes d'adsorption/désorption de diazote et distribution des pores de (a) BiOCl, (b) BiOCl/Bi₂O₃-1, (c) BiOCl/Bi₂O₃-2

La figure 49 montre les isothermes d'adsorption-désorption de N₂ et les courbes de distribution de la taille des pores pour les composites, BiOCl, BiOCl/Bi₂O₃-1, et BiOCl/Bi₂O₃-2 calcinés à 105 et 200°C respectivement. Ces images montrent que les deux (02) composites présentent une isotherme d'adsorption de type IV [138] avec une boucle d'hystérésis de type H₃ selon la classification IUPAC, révélant la présence de mésopores dans les matériaux synthétisés. En termes de distribution de la taille des pores, tous les photocatalyseurs présentent des diamètres allant de 2 nm à 50 nm qui sont des caractéristiques typiques des matériaux mésoporeux et sont d'une importance significative pour l'adsorption de molécules organiques.

Le tableau X nous montre une légère augmentation de la surface spécifique dans les matériaux binaires par rapport au BiOCl. L'hétérogénéité de la structure du binaire observé en analyse de microscopie à balayage explique la formation de plusieurs interstices, et donc de sites actifs capables d'accueillir les molécules du polluant par adsorption.

Tableau X : Surface spécifique (BET), volume des pores (Vp) et diamètre moyen des pores (Dp) du, BiOCl, BiOCl/Bi₂O₃-1 et BiOCl/Bi₂O₃-2

Echantillons	Surface spécifique BET (m ² /g)	Volume des pores (cm ³ /g)	Diamètre des pores (nm)
BiOCl	5,1894	0,040033	47,4945
BiOCl/Bi ₂ O ₃ -1	6,5628	0,052181	44,7943
BiOCl/Bi ₂ O ₃ -2	7,7031	0,045792	31,3777

D'autre part on constate une diminution du diamètre des pores qui quitte de 47,4945 ; 44,7943 et 31,3777 nm respectivement pour le BiOCl, le BiOCl/Bi₂O₃-1 et BiOCl/Bi₂O₃-2. Ceci témoigne du fait que la méthode utilisée d'oxydation-réduction permet de quitter d'une certaine macroporosité observée sur le BiOCl (diamètre proche de 50 nm) pour tendre vers une plus forte mésoporosité notamment avec l'effet de la température. Le volume des pores est le plus élevé dans le cas du BiOCl/Bi₂O₃-1. Ces résultats suggèrent une augmentation de la disponibilité en surface du polluant cible, conduisant à une amélioration de la capacité d'adsorption. Ceci laisse sous-entendre que le composé BiOCl/Bi₂O₃-1 aurait des meilleures prédispositions à l'adsorption et à la photocatalyse.

III.1.4. Analyse par Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage donne des informations sur les caractéristiques microstructurales d'un matériau. Elle permet ainsi de visualiser les minéraux à des agrandissements variables.

L'image de la microscopie à balayage des particules de BiOCl est présentée dans la figure 50 (a) ; elles ont un aspect sphérique avec une morphologie en forme de fleur. Il s'agit en fait de minces nanofeuillets densément emballés comme des pétales de fleurs et formant une structure plus large. Le composite binaire BiOCl/Bi₂O₃-1 de la figure 50 (b) montre l'apparition de taches irrégulières de Bi₂O₃ qui s'intercalent dans le BiOCl en formant des structures poreuses et ouvertes. L'apparition de ces bâtonnets de Bi₂O₃ d'environ 1 à 5 µm montre qu'ils s'assemblent comme des satellites, dont la transformation est liée à l'attachement orienté et au mûrissement d'Ostwald.

Ce phénomène est probablement attribué à la faible stabilité de BiOCl en solution alcaline et à la forte cristallinité de Bi₂O₃ [133,139] Pendant le traitement alcalin, aucune impureté supplémentaire n'a été détectée. Les hétérojonctions Bi₂O₃/BiOCl présentent une coexistence de BiOCl et de Bi₂O₃ sans autres réactions chimiques appréciables entre BiOCl et Bi₂O₃ dans la solution alcaline. La composition chimique du BiOCl et du BiOCl/Bi₂O₃-1 a été

déterminée par analyse EDX (figure 50). Les résultats montrent que les principaux éléments sur la surface du BiOCl (figure 50 (c)) sont O, Bi et Cl. La figure 50 (d) montre la composition chimique du BiOCl/Bi₂O₃-1 avec les mêmes éléments que ceux du BiOCl, à la différence qu'il y a augmentation du pic de l'oxygène et les pourcentages massiques qui quittent de 6,4 % à 12,9 % dans le binaire. Ce qui démontre que l'étape d'oxydation a bel et bien augmenté la proportion d'oxyde de Bismuth (III) validant les hypothèses de la DRX. On observe également une diminution du pourcentage atomique du Cl donc la proportion diminue, allant de 15,1 à 11,6 % car n'étant pas présent dans le Bi₂O₃. Celui du Bismuth demeure quasiment le même, soit autour de 75-78 % ; ce qui confirme que l'étape d'oxydation-réduction n'a pas altéré la proportion de Bismuth dans la matrice du matériau.

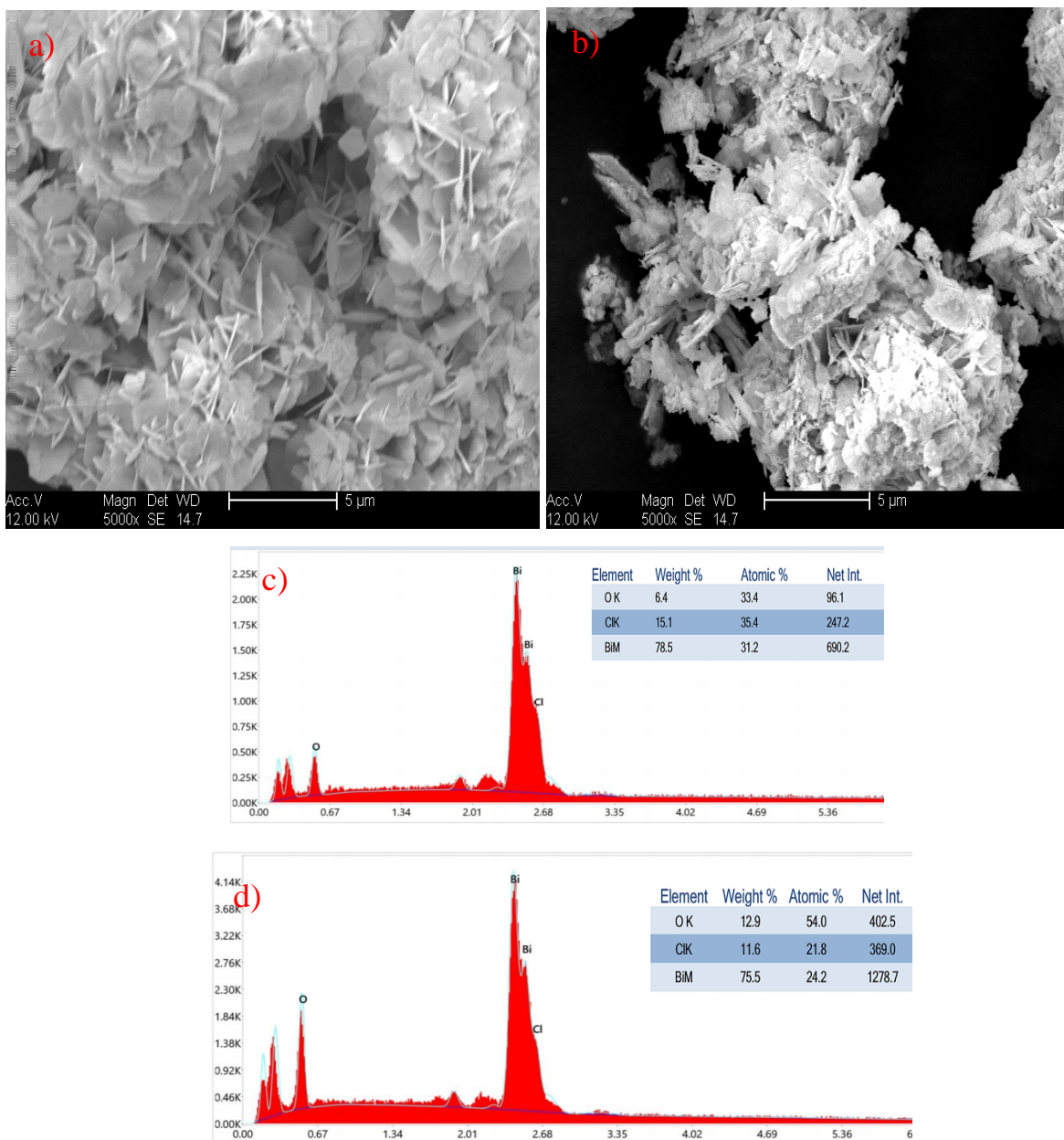


Figure 50 : Microscopie électronique à balayage (MEB) de a) BiOCl, b) BiOCl/Bi₂O₃-1, c) EDX du BiOCl d) EDX du BiOCl/Bi₂O₃-1

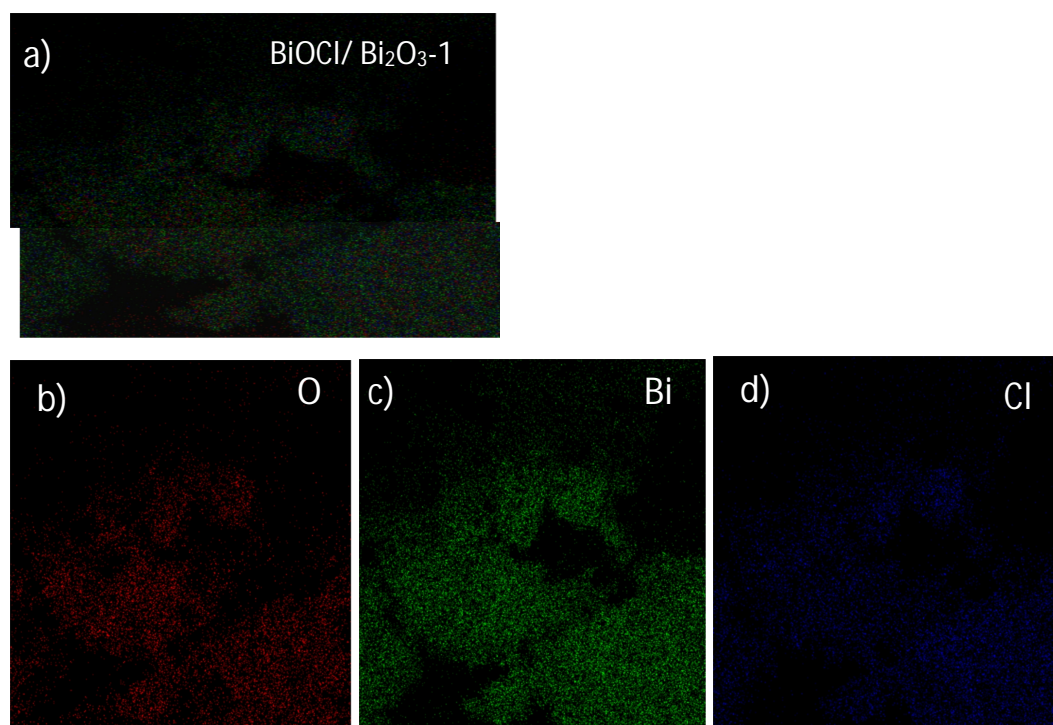


Figure 51 Images de cartographie élémentaire du composite BiOCl/Bi₂O₃-1

Les images de cartographie élémentaire figure 51 (a, b, c, d) nous confirment la présence des 3 éléments Bi, O, Cl dans le composite BiOCl/Bi₂O₃-1 avec la couleur du Bismuth plus prépondérante de par son plus fort pourcentage massique et son rayon atomique qui est nettement supérieur à celui du Cl et de l'Oxygène.

III.1.5. Spectroscopie des photoélectrons aux rayons-X (XPS)

Une analyse XPS a été réalisée pour déterminer la composition de surface et l'état d'oxydation des éléments constitutifs de chaque matériau. L'analyse XPS du composite BiOCl/Bi₂O₃-1 calciné à 105 °C (figure 52 (a)) montre la présence de quatre pics principaux à savoir C1s (284,00 eV), O 1s (529,73 eV), Bi 4f (158,12 eV), et Cl 2p (197,39 eV). Le carbone étant l'élément de référence de mesure, il sera écarté des expériences de déconvolution.

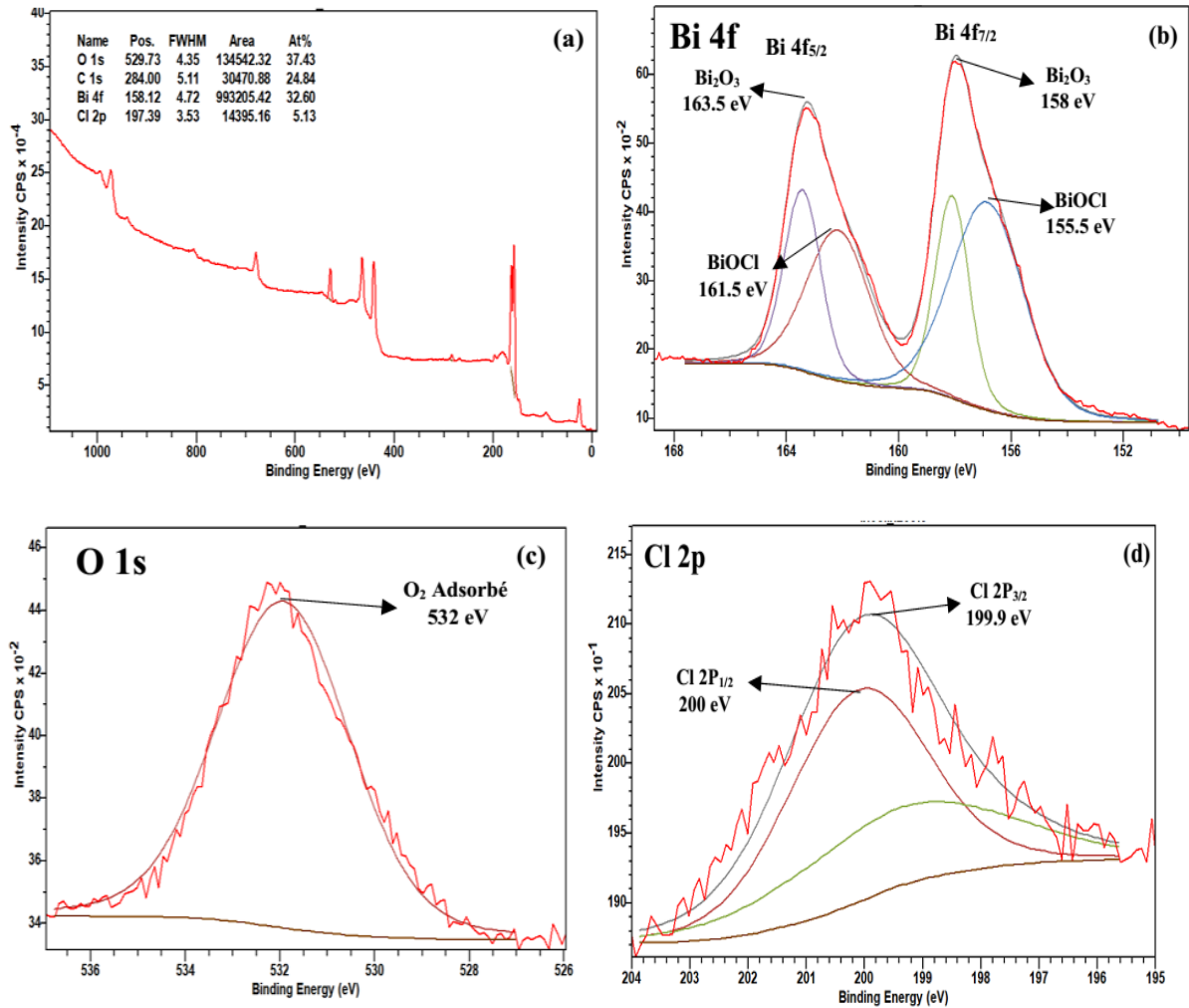


Figure 52 : Spectres XPS de BiOCl/Bi₂O₃-1 (a) spectre de sondage, spectre central pour (b) Bi 4f (c) O 1s (d) Cl 2p

La figure 52 (b) montre la déconvolution de la région Bi 4f avec des bandes centrées à 163,50 et 158,00 eV attribuées à Bi³⁺ 4f_{5/2} et Bi³⁺ 4f_{7/2}, respectivement de Bi₂O₃ [94]. Alors que les pics à 161,50 et 155,50 eV sont attribués à Bi³⁺ 4f_{5/2} et Bi³⁺ 4f_{7/2} de BiOCl respectivement, les résultats obtenus sont similaires à ceux rapportés dans la littérature [140]. Ces résultats confirment bel et bien la coexistence des deux oxydes à l'intérieur du matériau et la conformité des résultats obtenus en diffraction aux rayons X. La figure 52 (c) décrit la déconvolution du pic O 1s qui a son pic principal à 531,80 eV correspondant respectivement à l'oxygène adsorbé (O₂ adsorbé) en surface qui participera activement et facilitera les réactions lors des expériences de photocatalyse. Les spectres de Cl 2p montrés dans la figure 52 d présentent deux pics majeurs avec des énergies de liaison situées à 199,9 et 200 eV qui sont attribués à Cl 2p_{3/2} et Cl 2p_{1/2} respectivement. Cette présence marquée par le Cl 2p est perceptible car la prépondérance du BiOCl est plus marquante comme l'ont démontré les principaux pics de la DRX et le

changement assez faible de surface spécifique obtenus en analyse BET avec une plus grande présence du BiOCl au sein du binaire.

Au terme de cette analyse on peut conclure que la méthode de réduction/oxydation permet de bien avoir l'existence au sein de la matrice des deux oxydes et ceci à une température assez basse de 105 °C ; ce qui est une avancée majeure en termes de bilan énergétique.

III.1.6. Spectroscopie de la réflectance diffuse UV-Vis

Les propriétés optiques des matériaux préparés ont été déterminées par spectroscopie de réflectance diffuse UV-vis (figure 53 a). En fonction de la teneur en agent réducteur (NaBH_4) lors de l'étape de réduction, un décalage rouge distinct des spectres UV-vis a été observé. Le même constat a été fait avec l'étude de la température en figure 53 b. Le tracé T_{auc} de $(ah\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ permet de déterminer la nature de la transition d'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. Les figure 53 c et d présentent les courbes de T_{auc} des différents photocatalyseurs.

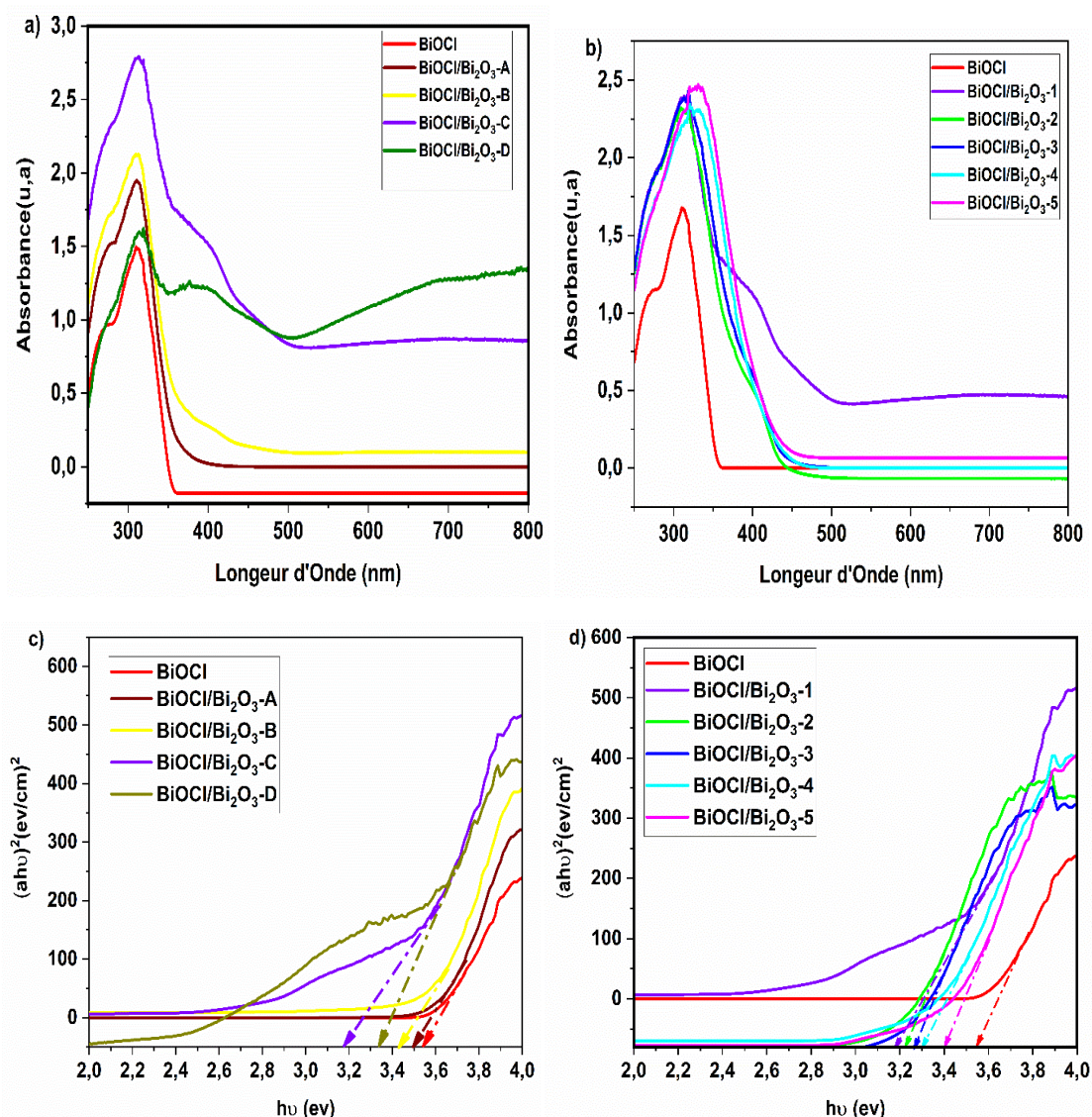


Figure 53 : Spectres de la réflectance diffuse UV–Vis des différents photocatalyseurs a) En fonction de la concentration en agent réducteur et b) En fonction de la température de calcination. Tracé de l'équation de Tauc en fonction de c) concentration en agent réducteur d) de température de calcination

L'énergie de la bande interdite (E_g) des photocatalyseurs synthétisés a été calculée à l'aide de la méthode Tauc basée sur l'hypothèse que la dépendance énergétique du coefficient d'absorption α peut être exprimée par l'équation (58). Les figures 53 a et b nous montrent un décalage vers des régions plus proches du visible que celles du BiOCl pour tous les binaires obtenus aussi bien avec la variation d'agent réducteur que lors de la température de calcination. Ces résultats suggèrent déjà que leurs prédispositions à la récolte de la lumière visible seraient plus élevées que celle du BiOCl.

Les résultats indiqués dans le Tableau XI montrent que l'énergie de bande interdite du BiOCl est de 3,59 eV ; ce qui fait de lui un matériau uniquement fait pour la région ultraviolette et non pour le visible en conformité avec les résultats obtenus en DRX.

Tableau XI : Energie de bande interdite des différents matériaux binaires

Composés	BiOCl	BiOCl/Bi ₂ O ₃ -A	BiOCl/Bi ₂ O ₃ -B	BiOCl/Bi ₂ O ₃ -C	BiOCl/Bi ₂ O ₃ -D
Eg (eV)	3,59	3,50	3,43	3,18	3,34
Composés	BiOCl/Bi ₂ O ₃ -1	BiOCl/Bi ₂ O ₃ -2	BiOCl/Bi ₂ O ₃ -3	BiOCl/Bi ₂ O ₃ -4	BiOCl/Bi ₂ O ₃ -5
Eg (eV)	3,18	3,23	3,27	3,30	3,40

On constate une baisse de l'énergie de bande interdite sur tous les binaires en fonction de la concentration d'agent réducteur (figure 53 c) ; ce qui prouve que ce facteur joue sur le rapprochement vers la capacité des photocatalyseurs à lire dans le visible et qui est un des objectifs majeurs de l'étude. La valeur la plus petite obtenue est celle du BiOCl/Bi₂O₃-C avec une énergie de 3,18 eV. Ceci vient corroborer les résultats de la DRX qui montraient déjà que cet échantillon avait des pics plus marqués de α -Bi₂O₃ ; ce qui pousse le rétrécissement de la bande interdite globale du binaire. Les valeurs obtenues après variations de la température (figure 53 d) montrent une baisse de cette énergie à mesure que la température augmente. Ces résultats montrent que la température aurait un effet antagoniste dans la formation du Bi₂O₃ au sein de la matrice ; ce qui représente un gain en énergie considérable car la température du simple chauffage à l'étude qui est de 105 °C permet d'avoir le composite binaire le plus stable. Quant à la baisse de l'énergie de bande interdite à 400 et 500 °C par rapport au BiOCl de départ, l'explication pourrait venir du fait qu'à ces températures, des composés non stoechiométriques et ne correspondant pas à une phase formelle dans les spectres DRX se soient formés.

Conclusion partielle

Au terme de cette sous partie consacrée à la caractérisation des matériaux composites BiOCl/Bi₂O₃, il ressort que la méthode de réduction/oxydation utilisée lors de cette étude a bel et bien permis l'insertion du Bi₂O₃ notamment la phase monoclinique α -Bi₂O₃. La méthode utilisée se montre sélective sachant les six oxydes de Bismuth (III) existant et ce à des températures basses à savoir 105 et 200 °C. Les résultats des analyses de surface montrent également que les matériaux binaires au vue de leur porosité et surface spécifique ont des propriétés meilleures pour l'adsorption que le BiOCl, étant donné que l'objectif principal de ce travail de thèse est d'étendre la gamme d'absorption du BiOCl vers la région de la lumière visible ou solaire et d'améliorer son rendement photocatalytique. Dans la suite de ce travail, nous allons présenter et discuter les résultats de l'évolution optique, structurale, texturale et morphologique des composites BiOCl/Bi₂O₃/NTC.

III.2. Caractérisation des matériaux ternaires BiOCl/Bi₂O₃/NTC

Cette partie est dédiée à l'étude des composites de BiOCl/Bi₂O₃/NTC dopés aux nanotubes de Carbone à différentes teneurs 3, 5, 7 et 10 %. L'effet de la température est aussi évalué avec des températures de calcination variant de 105, 200, 300, 400, 500 °C. L'avantage des nanotubes de carbone est de pouvoir utiliser leurs structures en nanofils pour conférer une meilleure stabilité au matériau. D'autre part il sera question d'améliorer l'activité photocatalytique du BiOCl par le piégeage des électrons excités à la surface du photocatalyseur, ce qui contribue donc à diminuer la recombinaison des charges photogénérées.

III.2.1. Infra-rouge à transformée de Fourier

L'analyse des groupes fonctionnels de surface des nanotubes de carbone, du BiOCl, du composite binaire BiOCl/Bi₂O₃-1 et des composites BiOCl/Bi₂O₃/NTC-X (X= pourcentage de nanotubes de carbone insérés) a été évaluée par IR-TF comme le montre la Figure 54 a.

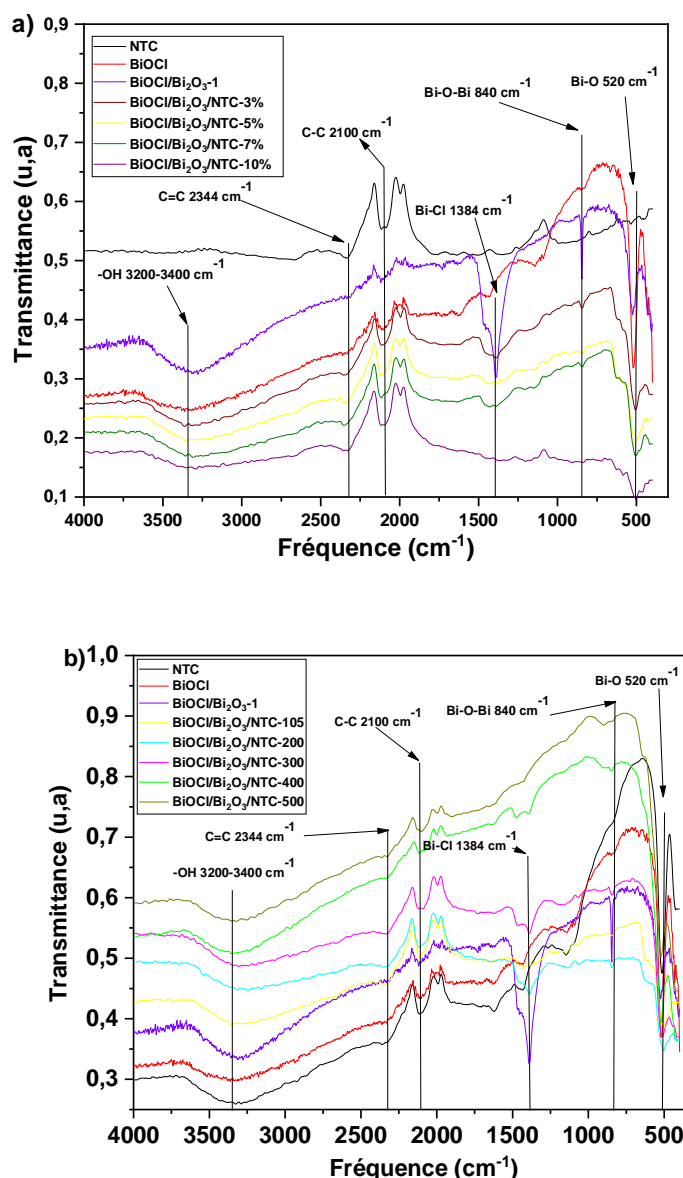


Figure 54 : Spectre Infrarouge des composites BiOCl/Bi₂O₃/NTC avec a) différents ratio de nanotubes de carbone insérés à 105°C b) à différentes des températures de calcination à 5% de nanotubes de carbone

Il ressort de la figure 54 a que tous les composés, à l'exception des nanotubes de carbone, révèlent une bande autour de 520 cm⁻¹, qui correspond à la vibration d'élongation symétrique de la liaison Bi-O [135] présente dans le composite BiOCl/Bi₂O₃. La faible bande autour de 840 cm⁻¹ est attribuée à la vibration de la liaison Bi-O-Bi [136] caractéristique de Bi₂O₃. Ce pic n'est pas observable sur le BiOCl mais est présent dans tous les composites ternaires, diminuant à mesure que le pourcentage de nanotubes de carbone augmente dans le matériau, montrant que les nanoparticules de BiOCl et de Bi₂O₃ coexistent avec les nanotubes de carbone. La bande autour de 1384 cm⁻¹ est attribuée à la vibration d'élongation de la liaison Bi-Cl présente dans les composites binaires et ternaires. La bande à 2344 cm⁻¹, trouvée

uniquement sur les nanotubes de carbone activés et les composites ternaires, correspond à la liaison C=C [34]. La bande autour de 2100 cm^{-1} peut être attribuée à des vibrations d'étirement aliphatique -C-C- [35]. La figure 54 b montre des spectres qui sont de même allure avec l'évolution de la température et ces résultats dévoilent que l'ajout de nanotubes de carbone n'altère pas la stabilité du composite.

III.2.2. Diffractogramme des rayons-X

La figure 55 (a) montre le diagramme DRX des NTC, BiOCl, BiOCl/Bi₂O₃-1, et BiOCl/Bi₂O₃/NTC-X (à différents pourcentages de X = 3, 5, 7, et 10 % NTC calciné à 105 °C).

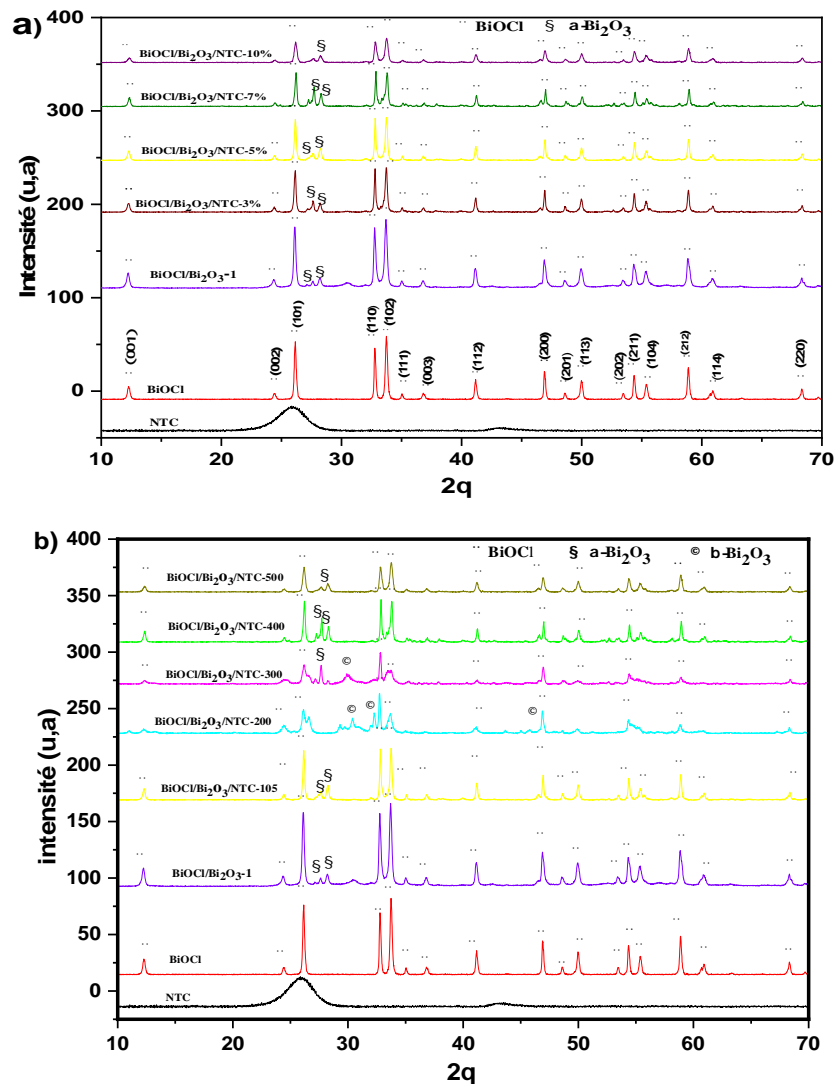


Figure 55 : Diagramme DRX des NTC, BiOCl, BiOCl/Bi₂O₃, BiOCl/Bi₂O₃/NTC-X (X= 3, 5, 7, 10 %) à 105°C (a) Spectres DRX des NTC, BiOCl, BiOCl /Bi₂O₃, BiOCl/Bi₂O₃/NTC-T (T=105, 200, 300, 400, 500 °C) à 5% nanotubes de Carbone (b).

Le diffractogramme des nanotubes de carbone montre un seul pic amorphe à $2\theta = 26,10^\circ$ dans le plan (002), confirmant leur activation réussie avec l'acide nitrique. Lorsque le pourcentage de nanotubes augmente dans les composites ternaires, les plans réticulaires du

BiOCl sont maintenus, mais avec une légère diminution de la cristallisation et de l'intensité du pic en raison de la contribution de la phase nanotube amorphe. Ceci est mieux illustré par l'observation que le pic de base du BiOCl ($2\theta = 26,0^\circ$ du plan (101) coïncide avec le pic des NTC ($2\theta = 26,10^\circ$ du plan (002) ; ce qui conduit à un élargissement du pic des NTC à mesure que la teneur en nanotubes de la matrice augmente. Ces pics coïncidant peuvent encore impliquer des interactions très fortes entre les oxydes de Bismuth et les nanotubes de carbone, comme l'ont observé les chercheurs [23] qui ont obtenu un déplacement du pic de $25,9$ à 26° avec l'insertion de nanotubes de carbone dans la matrice BiOCl.

On observe également l'apparition de nouveaux pics à $2\theta = 27,6^\circ$ et $2\theta = 28,3^\circ$ des plans (012) et (120) respectivement, qui correspondent à la phase monoclinique α -Bi₂O₃ [21] (Fichier JCPDS 41-1449). Les deux étapes de réduction/oxydation en présence de nanotubes de carbone conduisent à la formation stable de Bi₂O₃ dans la matrice avec des spectres proches du composite binaire en raison de la très bonne dispersion des nanotubes de carbone. Cependant, d'après la figure 55 b), la taille des cristallites diminue lorsque la température augmente jusqu'à 200°C avec l'apparition d'une nouvelle phase située à $2\theta = 30,37^\circ$, $32,40^\circ$, $46,01^\circ$ β - Bi₂O₃ tétragonale (Fichier JCPDS 27-0050) [137].

Cette diminution des pics peut être due à la présence des NTC et à l'insertion du β -Bi₂O₃ dans le composite, qui disparaît progressivement à plus de 300°C . Ceci implique un réarrangement à cette température comme cela a déjà été obtenu à une température d'environ 270°C en utilisant une méthode hydrothermale et un autoclave [137], ce qui n'a pas été nécessaire dans ce travail. En effet, l'insertion de β -Bi₂O₃, connue pour être la structure cristalline la plus efficace des six polymorphes de Bi₂O₃ en photocatalyse « sous lumière visible », pourrait améliorer les performances de minéralisation photocatalytique de nos matériaux. La phase β -Bi₂O₃ étant métastable, cela montre que le protocole utilisé dans ce travail permet aux nanotubes de carbone de jouer un rôle dans la formation de cette dernière mais aussi durant sa stabilisation dans la matrice. La taille des cristaux (D), la densité de dislocation (δ) et la microdéformation (ε) des composites BiOCl/Bi₂O₃/CNT-X/T obtenues à partir des équations (55), (56) et (57) sont représentées dans le Tableau XII. L'indice (hkl) utilisé est celui du plan (101) et l'angle de BRAGG utilisé est de $2\theta = 26^\circ$.

Tableau XII: Paramètres structurels des composites BiOCl, BiOCl/Bi₂O₃ et BiOCl/Bi₂O₃/NTC

Paramètres	BiOCl	BiOCl /Bi ₂ O ₃ -1	BiOCl/Bi ₂ O ₃ /NTC-3%	BiOCl/Bi ₂ O ₃ / NTC-5%	BiOCl/Bi ₂ O ₃ / NTC-7%	BiOCl/Bi ₂ O ₃ /NTC-10 %
Taille des Cristallites (D, nm)	40,31	37,37	36,67	34,11	33,40	31,47
densité de Dislocation ($\delta \cdot 10^{-4} \text{nm}^{-2}$)	6,15	7,16	7,44	8,59	8,96	10,10
Microdéformation (ϵ) (10^{-3})	3,80	4,10	4,18	4,49	4,58	4,86
Paramètres	BiOCl/Bi ₂ O ₃ / NTC-200	BiOCl/Bi ₂ O ₃ /NTC- 300	BiOCl/Bi ₂ O ₃ /NTC-400	BiOCl/Bi ₂ O ₃ / NTC-500		
Taille des Cristallites (D, nm)	33,96	14,90	11,43	11,04		
densité de Dislocation ($\delta \cdot 10^{-4} \text{nm}^{-2}$)	8,67	45,02	76,52	82,07		
Microdéformation (ϵ) (10^{-3})	4,51	10,24	13,31	13,81		

Ces résultats montrent clairement que la taille moyenne des cristaux diminue avec l'augmentation de la température et diminue avec l'augmentation de la teneur en NTC. Ceci indique que la présence de NTC permet une bonne dispersion des particules de BiOCl à la surface, ce qui donne des nanomatériaux photocatalytiques avec une grande surface spécifique. Ce phénomène a déjà été observé lors de la synthèse de catalyseurs CdSe/TiO₂, ce qui a conduit à une limitation de la recombinaison des charges photogénérées [141]. D'autre part, la densité de dislocations (δ) et la microcontrainte (ϵ) augmentent avec l'insertion d' α -Bi₂O₃ et de β -Bi₂O₃ dans la structure des matériaux, ce qui renforce les défauts structuraux et l'hétérogénéité qui peuvent contribuer à un bon photocatalyseur et générer une meilleure activité photocatalytique [141].

III.2.3. Analyse texturale des matériaux

La figure 56 montre les isothermes d'adsorption-désorption de N₂ et les courbes de distribution de la taille des pores pour les composites NTC, BiOCl/Bi₂O₃, et BiOCl/Bi₂O₃/NTC-5 % calcinés à différentes températures. Ces images montrent que tous les composites présentent une isotherme d'adsorption de type IV [138] avec une boucle d'hystérésis de type H₃ selon la classification IUPAC.

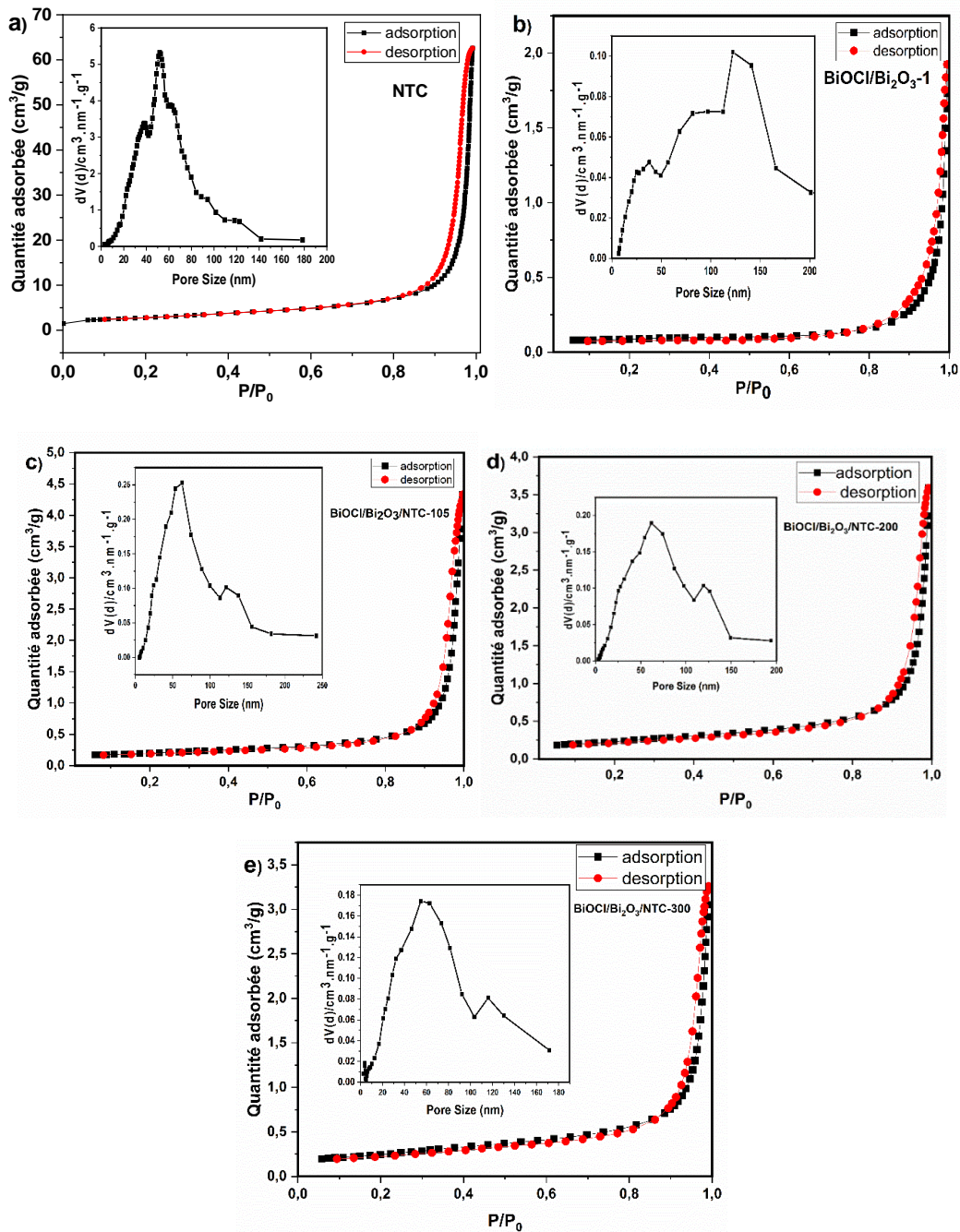


Figure 56 : Isothermes d'adsorption/désorption d'azote et distribution de la taille des pores pour (a) NTC, (b) BiOCl/Bi₂O₃-1 et (c) BiOCl/Bi₂O₃/NTC-105, (d) BiOCl/Bi₂O₃/NTC-200 et (e) BiOCl/Bi₂O₃/NTC-300 à 5% de NTC

Les composites ternaires présentent des distributions similaires de mésopores allant de 2 nm à 50 nm qui sont des caractéristiques typiques des matériaux mésoporeux et d'une importance significative pour l'adsorption de molécules organiques. En outre, ces résultats suggèrent que les NTC peuvent effectivement préserver la mésostructure des composites ternaires, en particulier lorsque la teneur en nanotubes de carbone atteint 5 % en accord avec les analyses SEM et XPS [141].

Les propriétés texturales de la surface de tous les échantillons préparés sont résumées dans le tableau XIII.

Tableau XIII : Surface spécifique (BET), volume des pores (Vp) et diamètre moyen des pores (Dp) des NTC, BiOCl, BiOCl/Bi₂O₃ et BiOCl/Bi₂O₃/NTC-T à T= 105, 200 et 300 °C.

Composés	NTC	BiOCl	BiOCl/Bi ₂ O ₃	BiOCl/Bi ₂ O ₃ /NTC- 105	BiOCl/Bi ₂ O ₃ /NTC- 200	BiOCl/Bi ₂ O ₃ /NTC- 300
Surface spécifique BET (m ² /g)	223,62	5,19	6,56	15,48	18,64	19,78
Volume des pores (cm ³ /g)	2,191526	0,040033	0,052181	0,131777	0,126277	0,113701
Diamètre moyen des pores (nm)	37,8843	47,4945	44,7943	39,5651	28,7218	24,5369

Ce dernier montre une grande surface spécifique pour tous les composites ternaires par rapport au BiOCl et au BiOCl/Bi₂O₃. En outre, le volume des pores diminue avec la température dans les composites, tandis que le diamètre des pores diminue. Ces résultats suggèrent une augmentation de la surface disponible pour le polluant cible, conduisant à une amélioration de la capacité d'adsorption dus à la méxoporosité car elle est intimement liée à la fixation de petites molécules en solution.

III.2.4. Analyse par Microscopie électronique à balayage

L'analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) a été utilisée pour étudier la morphologie des matériaux de synthèse. La figure 57 montre des images MEB de nanotubes de carbone fonctionnalisés. On peut voir un réseau interconnecté de NTC composé de tubes reliés en faisceau par des liaisons de type Van der Waals, ce qui est la caractéristique de la fonctionnalisation avec des acides [142]. L'image par microscopie électronique à balayage des fils de nanotube de carbone dévoile non seulement leurs formes tubulaires, mais aussi des cavités dont l'enroulement laisserait des interstices appropriés pour les expériences d'adsorption. D'autre part les bouts des fils sont comme ponctués par des nœuds ; ceci dû à la fonctionnalisation en milieu acide nitrique. Ces résultats que pourrait mieux illustrer l'analyse

de microscopie électronique de transmission montrent cependant que l'activation des nanotubes de carbone pour faciliter leurs dispersions en milieux aqueux fut effective. Les images figure 58 (a-c) montrent de l'analyse de cartographie élémentaire que les nanotubes de carbone sont constitués majoritairement de carbone et oxygène provenant de l'activation en milieu acide. L'analyse EDX en figure 58 d nous montre que le carbone est présent à près de 91 % avec environ 9 % d'oxygène, ce qui est un indicateur de la fonctionnalisation des NTC.

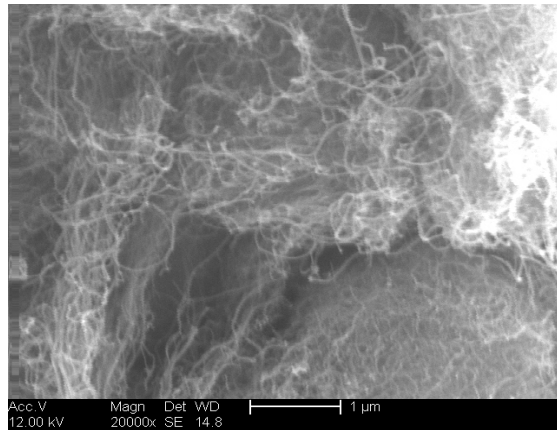


Figure 57 : Analyse par microscopie électronique à balayage des Nanotubes de Carbone activés

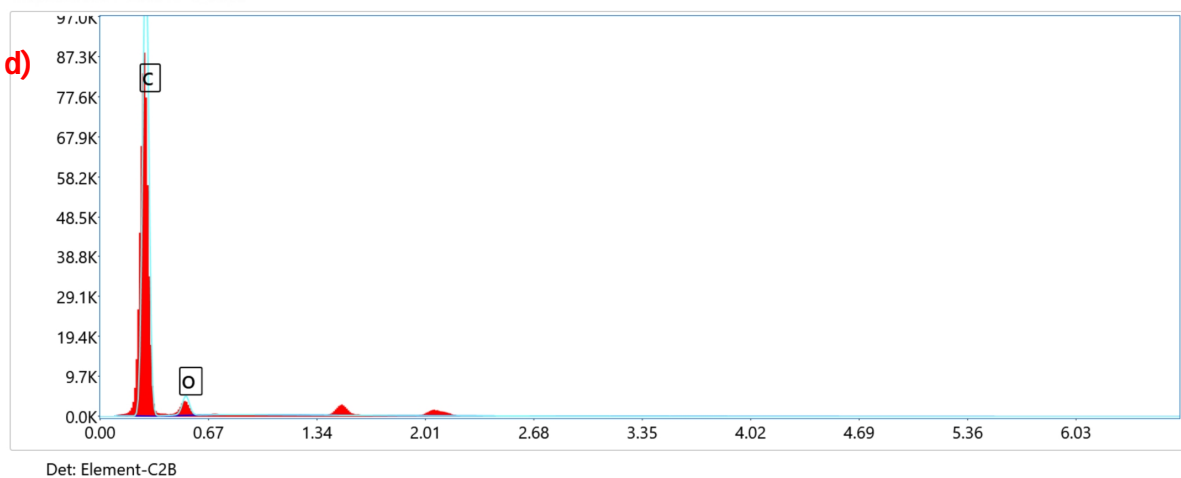
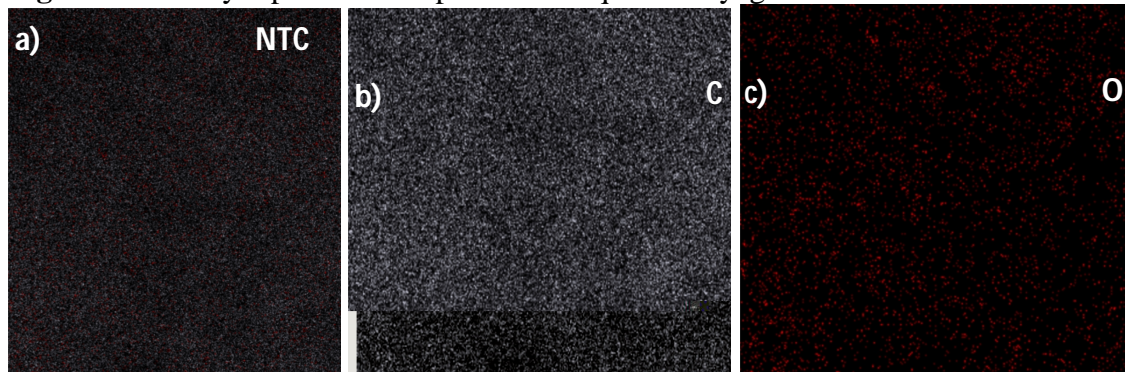


Figure 58 : cartographie élémentaire EDX (a-c) de NTC et Analyse EDX (d) de NTC

La figure 59 (a) décrit les composites ternaires $\text{BiOCl}/\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{NTC}$ -5 % où l'on peut clairement voir l'existence de nanotubes de carbone sous forme de fils enchevêtrés sur des

sphères de BiOCl et des nanobâtons d'oxyde de Bismuth. Les films de NTC forment une sorte de filet ou de nid qui facilite l'adsorption du polluant à la surface du photocatalyseur. Ce résultat est confirmé par l'analyse BET qui montre que la surface spécifique de BiOCl/Bi₂O₃ augmente avec l'ajout de NTC ; ce qui accroît le nombre de sites actifs à la surface et favorise l'activité de BiOCl/Bi₂O₃ dans le spectre visible. L'augmentation de 10 % des nanotubes de carbone dans la figure 59 (b) conduit à une saturation de l'amas de nanotubes, créant des irrégularités et une agglomération, ce qui justifie l'augmentation de la phase amorphe observée dans l'analyse XRD. Pour les analyses ultérieures, nous étudions le composite BiOCl/Bi₂O₃/NTC-5 % afin d'éviter cette agglomération. Au vu de ces observations, nous pouvons suggérer que le BiOCl subit une déformation après réarrangement en Bi₂O₃, le tout tapissé par les nanotubes de carbone qui casse l'agrégat du matériau binaire formé.

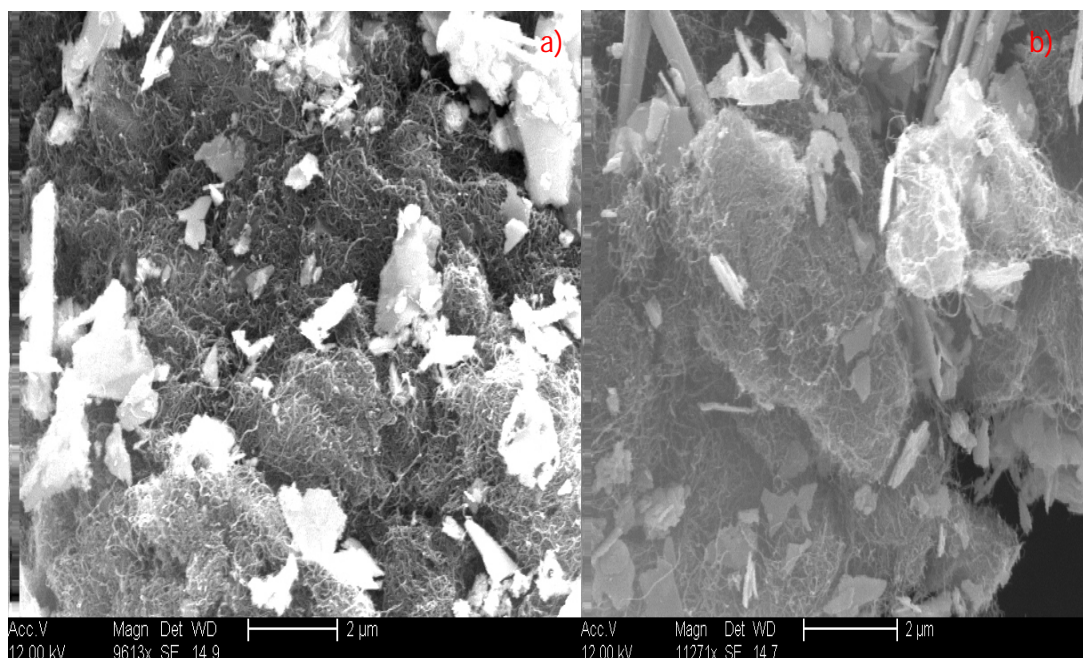


Figure 59 : Analyse par microscopie électronique à balayage du a) BiOCl/Bi₂O₃/NTC-5 % et b) BiOCl/Bi₂O₃/NTC-10%

La composition chimique du composite BiOCl/Bi₂O₃/NTC-5 % a été déterminée par analyse EDX (figure. 60 (a)). Les résultats montrent que les principaux éléments présents à la surface sont Bi, C, O et Cl. Les pourcentages atomiques des différents éléments sont respectivement de 53,5 %, 34,3 %, 7,5 % et 4,7 % pour Bi, C, O et Cl. Ceci est clairement visible dans l'analyse de cartographie élémentaire de la figure 60 (b-f), qui confirme la présence de ces éléments dans la structure du composite.

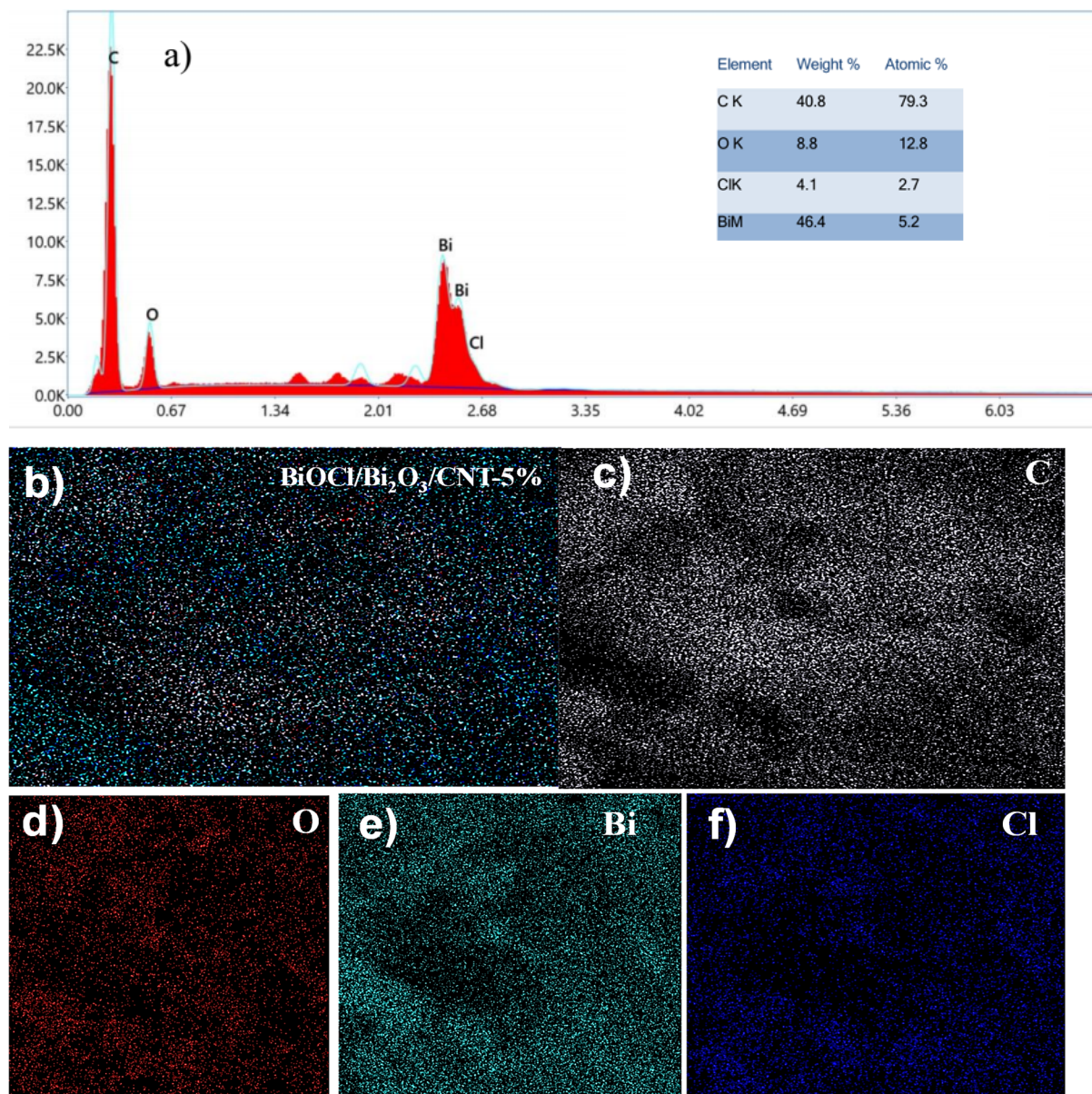


Figure 60 : Analyse EDX (a) et cartographie élémentaire EDX (b-f) de BiOCl/Bi₂O₃/CNT-5 %.

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

L'analyse XPS a été réalisée pour déterminer la composition de surface et l'état d'oxydation des éléments constitutifs de chaque matériau. L'analyse XPS des nanotubes de carbone (figure 61 a) montre la présence de deux pics principaux à savoir C1s (284,00 eV) ; O 1s (531,74 eV).

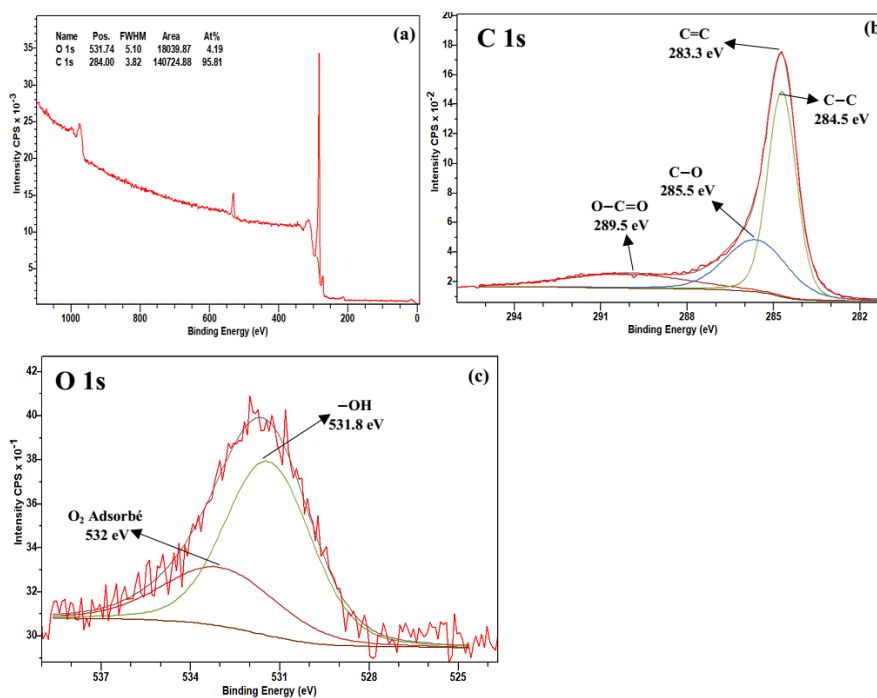


Figure 61 : Spectres XPS des NTC (a) spectre de sondage, spectre central pour (b) C 1s (c) O 1s.

La région d'énergie de liaison de C1s obtenue par déconvolution présente quatre pics (voir figure 61 b). Les pics caractéristiques du carbone graphitique à 284,5 eV (carbone adventice et sp³ carbone) et 283,3 eV (sp² carbone) représentent l'énergie de liaison du C1 s des NTC. En outre, le pic à 285,5 eV correspond à l'énergie de liaison du C-O notamment. Le pic à 289,5 eV correspond à l'énergie de liaison O–C = O, ce qui confirme la présence d'un groupe acide carboxylique à la surface des NTC, formé au cours de l'étape d'oxydation des NTC. La figure 61 (c) décrit la déconvolution du pic O 1s qui peut être divisé en deux pics à 531,80 et 532 eV, correspondant respectivement à l'oxygène adsorbé (O₂ adsorbé). Ces résultats confirment la bonne étape de fonctionnalisation des nanotubes de carbone.

L'analyse XPS du composite BiOCl/Bi₂O₃/NTC-5% calciné à 200 °C (Figure 62 a) montre la présence de quatre pics principaux à savoir : C1s (284,00 eV), O 1s (530,72 eV), Bi 4f (160,14 eV), et Cl 2p (199,41 eV), confirmant que les NTC sont bien enrobés à la surface des particules de BiOCl/Bi₂O₃.

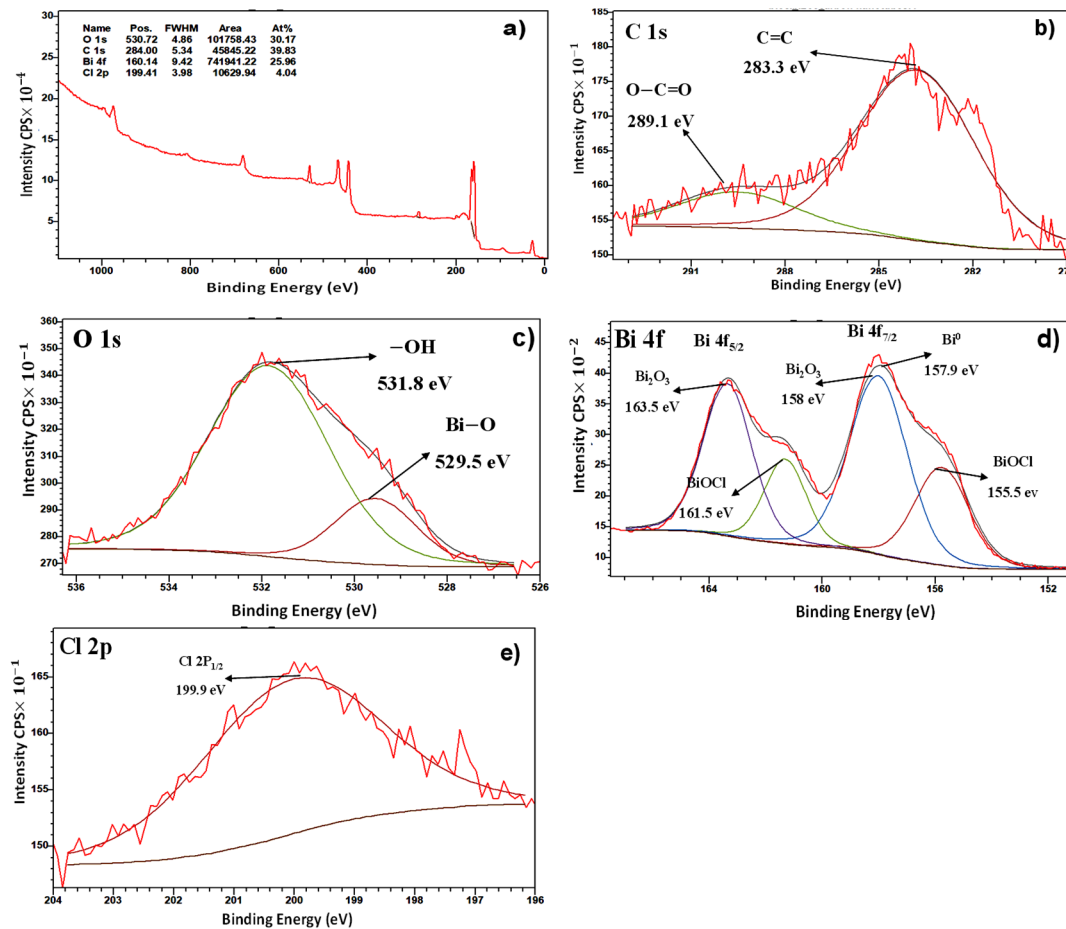


Figure 62 : Spectres XPS de BiOCl/Bi₂O₃/NTC-200 à 5% (a) spectre de sondage, spectre central pour (b) C 1s (c) O 1s (d) Bi 4f et (e) Cl 2p.

La figure 62 (b) met en évidence la déconvolution du pic C1s, qui peut être divisé en deux pics centrés à 289,10 eV et 283,30 eV, attribués à la liaison C=C du Csp² des parois des nanotubes de carbone et à la liaison O-C=O des groupes d'acide carboxylique formés à la surface des nanotubes de carbone suite à leur activation par l'acide nitrique [143]. La figure 62 (c) décrit la déconvolution du pic O 1s qui peut être divisé en deux pics à 531,80 et 529,50 eV, correspondant respectivement à la liaison -OH et à la liaison Bi-O qui se forme sur le matériau. De plus, les deux pics d'oxygène proviennent d'un oxydant très puissant (NaOH) qui favorise la formation d' α -Bi₂O₃ et de β -Bi₂O₃ observés en DRX [23] Tout ceci pourrait booster l'activité photocatalytique dans le but de maintenir la réaction photocatalytique. La figure 62 (d) montre la déconvolution de la région Bi 4f avec des bandes centrées à 163,50 et 158,00 eV attribuées à Bi³⁺ 4f_{5/2} et Bi³⁺ 4f_{7/2}, respectivement de Bi₂O₃ [94]. Alors que les pics à 161,50 et 155,50 eV sont attribués à Bi³⁺ 4f_{5/2} et Bi³⁺ 4f_{7/2} de BiOCl respectivement, les résultats obtenus sont similaires à ceux rapportés dans la littérature [140]. Il existe également un pic à 157,9 eV [140] attribuable à Bi⁰ 4f_{7/2} qui peut illustrer la présence de particules métalliques de Bi dans le BiOCl/Bi₂O₃/NTC-200 en raison de la réduction superficielle du BiOCl dans le composite. La

persistance de Bi^0 serait due à la présence de nanotubes de carbone qui agissent comme des réservoirs d'électrons pour augmenter la réduction de Bi^{3+} de BiOCl en Bismuth métallique, empêchant ainsi son oxydation totale en Bi_2O_3 . Cette observation souligne l'importance de l'analyse XPS qui permet de voir qu'il y a quelques particules de Bi^0 , au détriment des autres méthodes qui ne le révèlent pas. Combinées aux nanotubes de carbone, quelques particules de Bismuth métallique augmentent la mobilité des charges ; et les électrons surchauffés du Bi^0 peuvent être transférés vers les bandes de conduction des semi-conducteurs pour augmenter l'efficacité photocatalytique [144]. La figure 62 (e) montre le pic Cl $2p_{1/2}$ observé à 199,90 eV, indiquant l'existence de la liaison Bi-Cl dans le composite.

III.2.6. Spectroscopie de la réflectance diffuse UV-Vis

Les résultats de la figure 63 (a) indiquent que les énergies de bande interdite du BiOCl et du $\text{BiOCl}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ -1 sont respectivement de 3,59 et 3,18 eV, tandis que la bande interdite des composites ternaires est inférieure à 2,80 eV au fur et à mesure que les ratios de nanotubes augmentent dans le matériau. Le tableau XIV nous donne les différentes énergies limites des échantillons.

Tableau XIV : Des énergies limites des composites ternaires à différents pourcentage de nanotubes carbone à (105°C de calcination) et différentes températures (à 5% de NTC)

Echantillons	E(eV)
BiOCl/Bi₂O₃/NTC-3%	2,75
BiOCl/Bi₂O₃/NTC-5%	2,49
BiOCl/Bi₂O₃/NTC-7%	2,48
BiOCl/Bi₂O₃/NTC-10%	3,18
BiOCl/Bi₂O₃/NTC-105	2,49
BiOCl/Bi₂O₃/NTC-200	2,64
BiOCl/Bi₂O₃/NTC-300	2,86
BiOCl/Bi₂O₃/NTC-400	3,12
BiOCl/Bi₂O₃/NTC-500	3,28

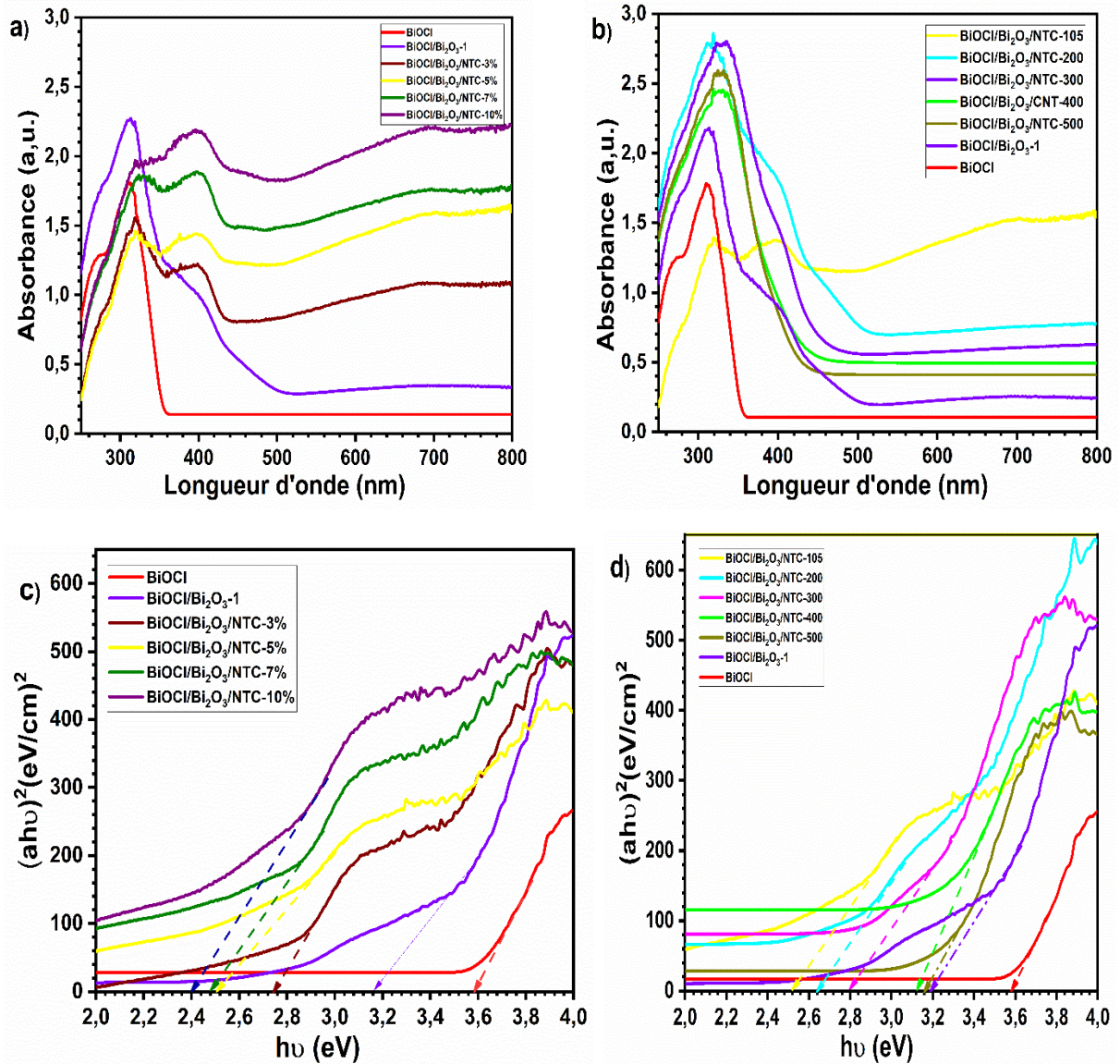


Figure 63: Spectres de réflectance diffuse UV-vis de (a) plusieurs échantillons à différents ratios de NTC à 105°C et (b) à différentes températures à 5% de NTC respectivement. Tracé de TAUC $(ah\nu)^2$ en fonction de l'énergie photonique ($h\nu$) pour (c) différents rapports à 105°C et (d) différentes températures respectivement à 5%.

On observe un net décalage vers le rouge dans la région visible au-delà de 500 nm. Le rétrécissement de la bande interdite est étroitement lié à la présence de nanotubes de carbone et à la présence de Bi₂O₃, les résultats sont similaires à ceux rapportés dans la littérature [145]. La figure 63 (d) montre l'évolution des bandes d'énergie interdites (E_g) à mesure que les échantillons ternaires s'éloignent de la région visible en augmentant la température de calcination. Cela s'explique par la disparition du carbone (transformé en CO₂) des nanotubes de carbone à mesure que les températures augmentent, un phénomène déjà observé dans des recherches antérieures [145]. Il convient toutefois de noter que l'échantillon BiOCl/Bi₂O₃/CNT-200 avec une bande interdite de 2,64 eV contient la phase β -Bi₂O₃, qui a

montré une plus grande efficacité dans le domaine visible, avec l'ajout de quelques particules métalliques de Bi. La présence de particules de Bi⁰ augmente la réponse photocourante, diminue l'impédance de transfert de charge et croît la densité des porteurs de charge.

III.2.7. La spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS)

En fait, la technique EIS est largement utilisée dans l'étude des systèmes photoélectrochimiques et électrochimiques. Car elle permet de discriminer les différents phénomènes se déroulant à une vitesse tels que : les résistances de série ; les résistances de transport et la recombinaison électron-trou. La figure 64 nous montre que le transfert de charge est plus favorable pour les composés ternaires.

La présence de Bi⁰ augmente la réponse du photocourant, diminue l'impédance de transfert de charge et augmente la densité des porteurs de charge. Ces résultats indiquent également que les catalyseurs ternaires peuvent étendre la pente d'absorption à de plus grandes longueurs d'onde. Par conséquent, ces matériaux peuvent être photoactivés sous la lumière du soleil, ce qui est très bénéfique pour la réduction des émissions de gaz à effet de serre la lumière du soleil, ce qui est très bénéfique pour l'amélioration de la photocatalyse. Le composite ternaire BiOCl/Bi₂O₃/NTC-200 semble être prédisposé à avoir une meilleure séparation des charges photogénérées lors des expériences de photocatalyse.

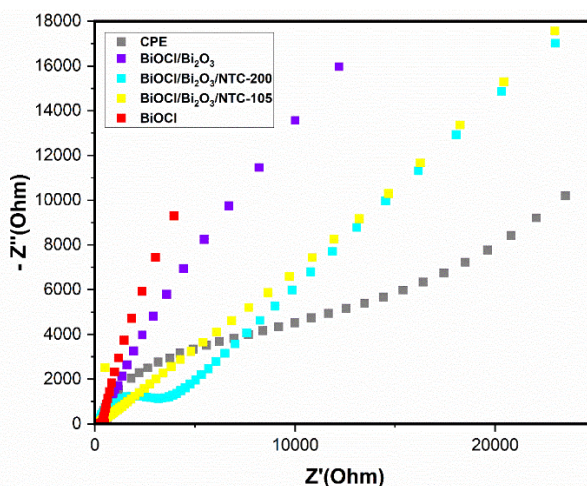


Figure 64: Tracés EIS de BiOCl, BiOCl/Bi₂O₃-1, BiOCl/Bi₂O₃/NTC-105 à 5%, BiOCl/Bi₂O₃/NTC-200 à 5%.

Conclusion partielle

Au terme de cette sous partie consacrée à la caractérisation des matériaux composites ternaires BiOCl/Bi₂O₃/NTC, il ressort que la méthode de réduction/oxydation utilisée lors de cette étude a bel et bien permis le développement du Bi₂O₃ en présence des fils de nanotube de carbone. Outre la phase monoclinique α -Bi₂O₃ déjà observée dans le binaire, il y a apparition

de la phase métastable β - Bi_2O_3 à une température de 200 °C ; ce qui est d'un impact majeur quand on sait que cette phase est visible à des températures souvent plus élevées et sujettes à des réarrangements. L'analyse XPS a permis de détecter l'apparition des particules de Bi^0 métallique qui peuvent avoir un rôle non négligeable dans les différents processus de dépollution. Les résultats à la vue des analyses de surface montrent également que les matériaux ternaires au vue de leur porosité et surface spécifique ont des propriétés meilleures pour l'adsorption que le BiOCl et le binaire. Pour la suite de ce travail, nous allons présenter et discuter les résultats des composés synthétisés sur l'adsorption d'un colorant récalcitrant la rhodamine B ; et la photocatalyse d'un composé pharmaceutique hyper récalcitrant comme le diclofénac.

III.3. Etude du comportement d'adsorption des matériaux

Le procédé de catalyse hétérogène est grandement utilisé par les industries textiles pour le traitement de leurs effluents. Cependant la connaissance du comportement d'adsorption des matériaux avant leur utilisation reste cruciale, car l'adsorption est une étape clé dans le processus catalytique. En effet, l'action catalytique a généralement lieu sur la surface du matériau ; il est donc important de connaître les caractéristiques du système adsorbant/adsorbat à un temps donné pour pouvoir aisément proposer un mécanisme. Nous avons choisi pour cela, la rhodamine B qui est une des molécules référence des polluants de taille moyenne de par le nombre important d'études de son adsorption sur les solides.

Le but est d'évaluer la capacité d'adsorption de nos matériaux avant de les évaluer dans la dégradation et minéralisation photocatalytique. Les expériences d'adsorption comparatives ont été faites sur la Rhodamine B effectuant des tests préalables pour déterminer le meilleur binaire et ternaire sur la molécule cible, ce qui sera référé en annexe. Nous avons dans le cadre de nos travaux fait une étude comparative afin de mettre en emphase l'importance des étapes de la méthode de réduction oxydation et l'apport des nanotubes de carbone pour l'amélioration de leurs propriétés adsorbantes et donc, de leur capacité catalytique. Nous porterons donc un accent particulier sur l'importance cruciale de ces facteurs pour faire une étude d'adsorption comparative entre le BiOCl matériau de base, un binaire après des tests sélectifs et un composite ternaire.

III.3.1. Effet du temps de contact sur l'adsorption

L'adsorption de la rhodamine B en solution aqueuse de concentration 10 mg/L a été réalisée sur une masse de 0,05 g pour chacun des adsorbants, à pH 4 qui était le pH de la solution. Les résultats obtenus pour les temps d'agitation croissants sont représentés par la

figure 65, avec la quantité de polluant adsorbée aux différents temps t , avec t le temps de contact.

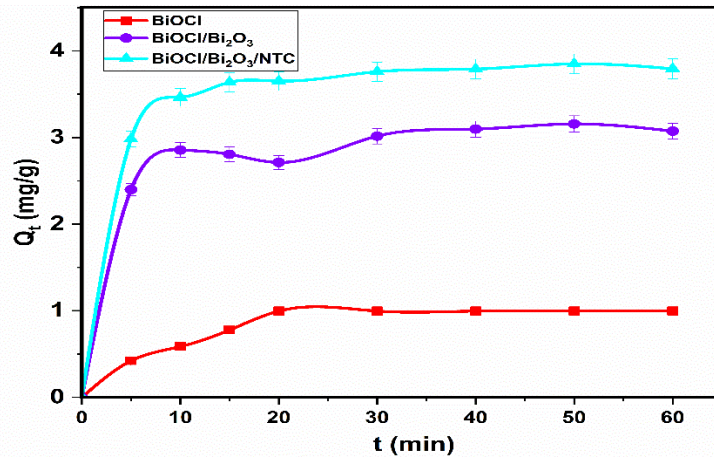


Figure 65 : Courbes de l'influence du temps d'agitation

De cette figure, il ressort que l'adsorption est bel et bien effective sur la rhodamine B par les différents matériaux. Il en ressort des temps d'équilibre de 15, 20 et 30 minutes respectivement pour le BiOCl/Bi₂O₃/NTC, le BiOCl/Bi₂O₃ et le BiOCl. Nous pouvons donc distinguer 2 phases : une phase très rapide qui est de 10 minutes pour les matériaux et une phase un peu plus lente jusqu'à obtention de l'équilibre. La vitesse d'adsorption de la première phase peut s'expliquer par le fait qu'au début du phénomène, il y a un grand nombre de sites d'adsorption vacants disponibles à la surface des matériaux et donc facilement accessibles au début du processus [146]. D'autre part, les vitesses d'adsorption étaient généralement élevées en raison de l'amélioration de la collision des molécules de colorant dans les solutions aqueuses. Lorsqu'une quantité raisonnable de colorant a été adsorbée, les collisions entre les molécules ont diminué en raison de la réduction du nombre de sites actifs. À ce stade, le taux d'adsorption devient lent et constant [6]. Une fois que les molécules de Rhodamine B se fixent sur les sites d'adsorption, ils obstruent les pores, ce qui conduit à un ralentissement de la vitesse d'adsorption, d'où l'établissement de l'équilibre. Les quantités adsorbées sont respectivement de 0,995 ; 3,072 et 3,792 mg/g pour le BiOCl, le BiOCl/Bi₂O₃ et le BiOCl/Bi₂O₃/NTC. Les surfaces spécifiques BET peuvent être responsables de ces résultats avec respectivement des valeurs de 5,19 ; 6,56 ; 18,64 m²/g. Ces valeurs montrent que la méthode de réduction/oxydation et l'apport des nanotubes dans le ternaire accroît leur capacité adsorbante.

III.3.2. Influence de la masse de l'adsorbant

Afin de déterminer l'influence de la masse de l'adsorbant sur l'adsorption de la rhodamine B, nous avons effectué des études par agitation des solutions de RhB de

concentration 10 mg/g pendant les temps d'équilibre respectifs à pH 4,5 de la solution pour différentes doses de matériaux, compris dans l'intervalle 0,01-0,05 g. Les résultats obtenus pour chaque matériau sont donnés par la figure 66 ci-après :

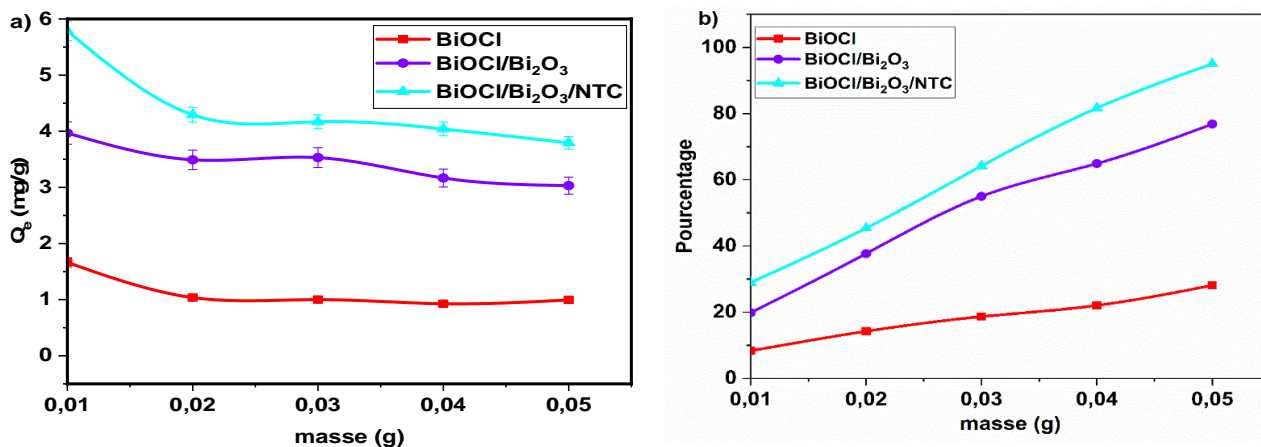


Figure 66 : Effet de la masse des adsorbants sur l'adsorption de la Rhodamine B a) en fonction de la quantité adsorbée b) en fonction du pourcentage d'adsorption.

La figure 66 (a) montre que la quantité adsorbée de la rhodamine B diminue avec la masse et ce, pour tous les trois adsorbants. On observe également que la masse optimale pour la rétention de la rhodamine B est de 0,01 g. Ceci est dû au fait que l'augmentation de la masse des matériaux entraîne une croissance des interactions électrostatiques entre les particules de l'adsorbant qui conduit à la désorption des molécules du polluant des sites étroits de l'adsorbant, entraînant ainsi une agglomération ou encore un chevauchement des particules de l'adsorbant (formation des agrégats) [147] : Il y a donc diminution de la surface de contact (par le fait que des sites actifs du matériau deviennent masqués) et augmentation du chemin de diffusion des molécules de rhodamine B vis-à-vis des sites actifs. D'autre part, l'agglomération des particules d'adsorbant qui conduit à un accroissement du chemin de diffusion des particules d'adsorbant : L'adsorbant diffuse plus difficilement dans le matériau.

L'étude du dosage de l'adsorbant est essentielle pour éviter le gaspillage du matériau une fois que la phase d'équilibre est atteinte. Les résultats obtenus à partir de l'analyse du dosage de l'adsorbant pour l'élimination de la rhodamine B en fonction du pourcentage sont observés en figure 66 b. Le pourcentage d'élimination de la RhB est passé de 29 % à 95 % lorsque le dosage du BiOCl/Bi₂O₃/NTC est passé de 0,01 g à 0,05 g. Le composite ternaire est clairement le meilleur matériau avec presque 100 % de polluant retiré en 15 minutes seulement ; ce qui fait de ce matériau un composite efficace pour le traitement d'un colorant et ce, en de très faibles concentrations à savoir 10 ppm. En général, une augmentation du dosage d'adsorbant implique davantage de sites actifs ou de surface pour l'interaction entre les

colorants et les adsorbants [148]. La disponibilité de ces sites augmente le pourcentage de colorants éliminés pour les adsorbants avec de bons résultats, même avec un faible dosage d'adsorbant.

III.3.3. Effet de la concentration initiale en RhB

Afin de déterminer l'influence de la concentration initiale de RhB sur l'adsorption de la Rhodamine B, nous avons effectué des études par agitation des solutions de RhB de concentration allant de 2,5 à 18 ppm pendant les temps d'équilibre de chaque adsorbant préalablement déterminés. Les résultats obtenus pour chaque matériau sont donnés par la figure 67 ci-après :

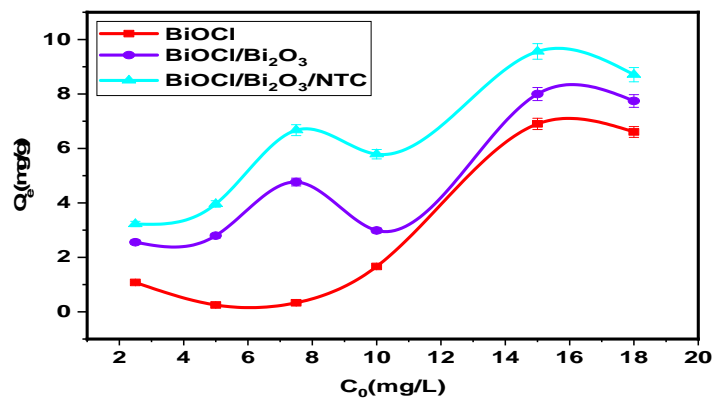


Figure 67 : Courbes de l'effet de la concentration initiale en RhB

L'étude de l'influence de la RhB à différentes concentrations initiales montre que la quantité adsorbée par gramme d'adsorbant croît avec l'augmentation de la concentration initiale entre 2,5 et 15 ppm. La quantité adsorbée en RhB va de 1,08 à 6,90 mg.g⁻¹, 2,56 à 6,99 mg.g⁻¹, 3,22 à 9,56 mg.g⁻¹ respectivement pour le BiOCl, le BiOCl/Bi₂O₃ et le BiOCl/Bi₂O₃/NTC. Ce phénomène est attribué au fait que l'augmentation de la concentration initiale en adsorbat induit une augmentation de la force motrice (connue sous le nom de « driving force » en anglais) à cause du gradient de concentration élevée qui permet de vaincre la résistance du transfert de masse des molécules de RhB de la solution à la surface du matériau [149]. L'augmentation de concentration initiale en adsorbat fait également accroître le nombre de collisions entre les particules des adsorbants et les molécules de RhB ; et donc facilite la diffusion de l'adsorbat dans les pores des matériaux.

Après 15 ppm pour tous les adsorbants, on observe que la quantité d'élimination diminue à mesure que la concentration du colorant augmente. La baisse du pourcentage d'adsorption des colorants est due au nombre excessif de polluants qui a dépassé le nombre de sites d'adsorption disponibles. Les résultats ont montré que les adsorbants possédaient tous un

nombre spécifique de sites actifs pour l'adsorption du colorant RhB. Cela indique qu'il y a beaucoup de sites actifs inutilisés car le nombre de sites actifs pour l'adsorption des molécules de colorant est plus élevé que le nombre de molécules de colorant. Cela a conduit à une réduction de la capacité d'adsorption.

III.3.4. Effet de la concentration à l'équilibre en RhB

Parmi les informations fondamentales à recueillir pour estimer les bonnes conditions de rétention, la connaissance du type d'isotherme est cruciale. En effet, à l'état d'équilibre, il existe une relation qui lie la concentration des ions présents en solution et ceux adsorbés à la surface du matériau, ce qui permet d'évaluer le type d'interaction intervenant dans le processus d'adsorption. La figure 68 ci-dessous présente les différents types d'isothermes obtenues pour chaque matériau par le tracé de la quantité adsorbée en fonction de la concentration en RhB à l'équilibre :

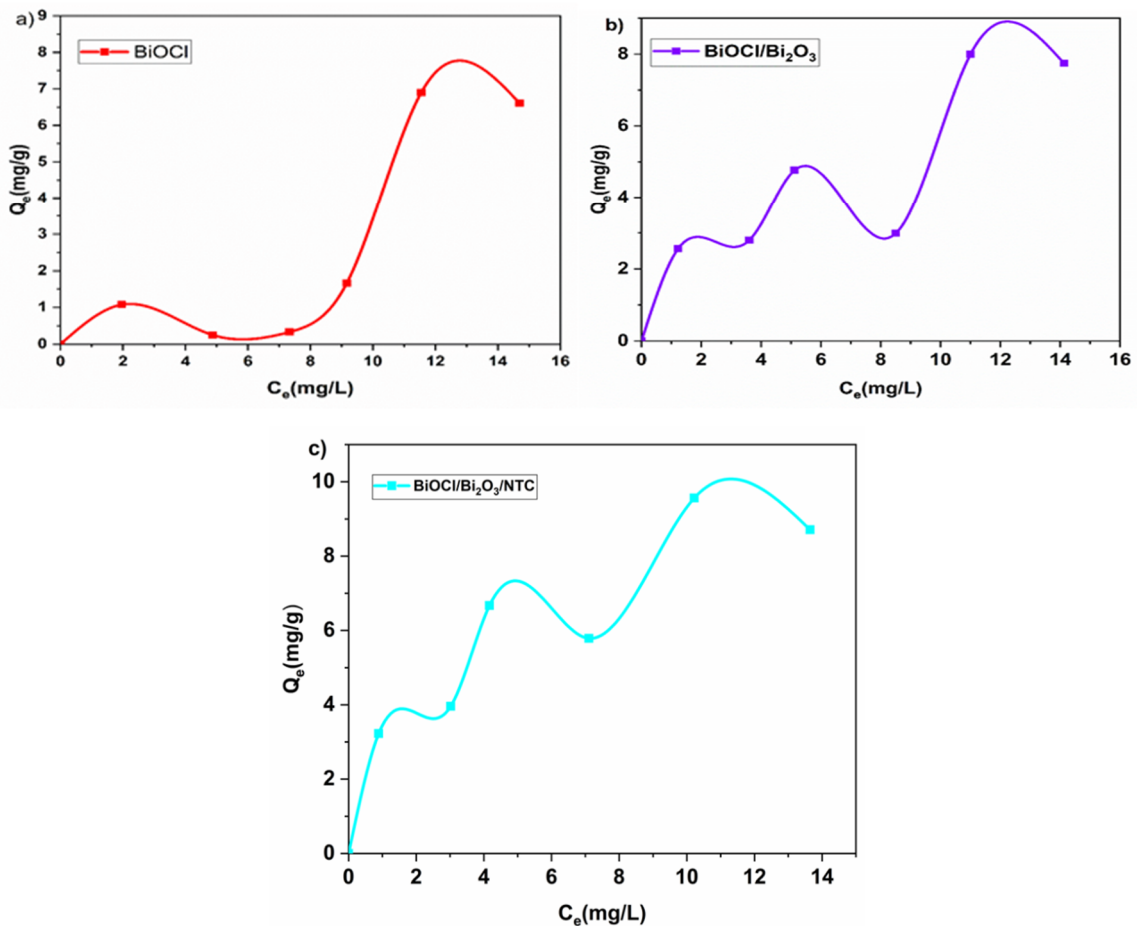


Figure 68 : Isothermes d'adsorption de la RhB sur a) BiOCl b) BiOCl/Bi₂O₃ et c) BiOCl/Bi₂O₃/NTC

Selon la classification proposée par Giles [150], l'allure de la courbe des isothermes représentées dans la figure 68 (a) ci-dessus montre des formes similaires au modèle 4 du type

L pour le BiOCl. Le rapport entre la concentration résiduelle en solution et celle adsorbée diminue lorsque la concentration du soluté augmente, elle donne ainsi une courbe concave et suggère une saturation progressive des pores du solide. La pente initiale est élevée à cause de la forte affinité qui s'établit entre le solide et le soluté.

Pour les deux matériaux adsorbants BiOCl/Bi₂O₃, BiOCl/Bi₂O₃/NTC on observe des isothermes semblables au type S, car nous voyons l'existence d'un point d'inflexion ; ce qui pourrait être révélateur d'au moins deux mécanismes d'adsorption s'effectuant d'abord par l'adsorption d'une première couche (couche d'adsorption proprement dite), qui favorise ensuite l'adsorption d'une ou plusieurs autres couches de soluté (couches de condensation) par la formation des sites secondaires.

III.3.5. Effet du pH du milieu sur l'adsorption

L'adsorption de la RhB en solution aqueuse de concentration 15 mg/L a été réalisée sur 0,01g pour chaque matériau. Les résultats obtenus pour différents pH sont présentés par la figure 69, où Q_e représente la quantité de polluant adsorbée pour les temps d'équilibre respectifs de chaque matériau.

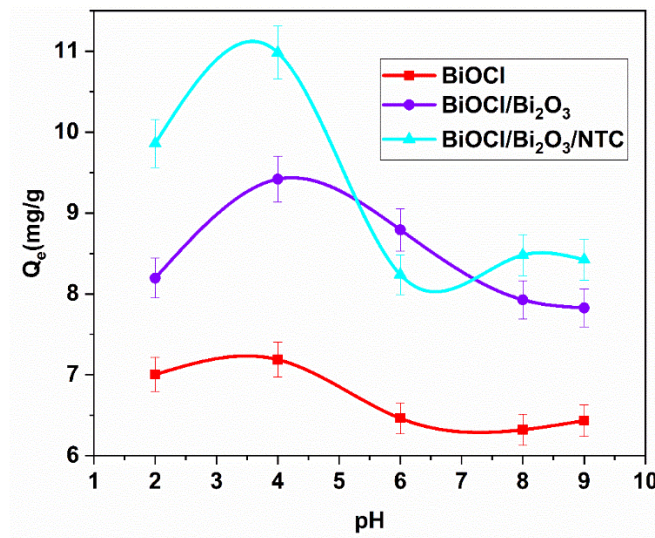


Figure 69 : Courbe de l'influence du pH

Les courbes obtenues montrent clairement que la quantité adsorbée est considérablement affectée par le pH initial de la solution. En effet, les quantités adsorbées ont leurs maximums pour les pH acides notamment à pH 4 avec des valeurs de 10,98 mg/g ; 9,41 mg/g et 7,18 mg/g respectivement pour le BiOCl/Bi₂O₃/NTC, BiOCl/Bi₂O₃, BiOCl, Lorsque le pH augmente, les quantités adsorbées diminuent fortement. La forte rétention de la RhB à pH faible est due au fait qu'à ce pH < pKa (4,5), il y a possibilité de formation de beaucoup de liaisons hydrogènes entre les groupements oxygénés des matériaux à savoir BiOCl et Bi₂O₃ et

ceux de la RhB. De plus, pour le composite ternaire, il pourrait avoir interaction π - π entre les cycles aromatiques des NTC qui tapissent le matériau ternaire comme l'ont montré les images de la microscopie électronique à balayage qui sont riches en électrons avec les liaisons C=C démontré par l'analyse XPS des cycles benzéniques de la rhodamine B, mais aussi l'existence d'interactions hydrophobes entre ces différents cycles [151]. Ces deux dernières interactions sont présentes uniquement sur le composite ternaire ; ce pourquoi les quantités adsorbées sur ce matériau sont plus élevées.

A contrario lorsque le pH augmente, la quantité adsorbée diminue et ce, pour tous les matériaux. Ce phénomène peut être attribué à une répulsion électrostatique entre les groupements oxygénés de surface des matériaux et ceux de la RhB [151]. L'augmentation du pH entraîne l'augmentation des groupements négatifs sur la surface des matériaux tels que : COO⁻ et BiO⁻. D'autre part comme l'ont montré d'autres travaux il existe un facteur stérique impactant la diffusion car les molécules de RhB restent sous leur forme monomérique à un pH inférieur, de sorte qu'elles peuvent pénétrer dans les pores de l'adsorbant d'où une efficacité d'adsorption élevée. Mais avec l'augmentation du pH, la réduction de l'efficacité est aussi due à la formation de la forme zwitterion de la RhB qui en fait une molécule plus grosse, difficile à pénétrer dans les pores de l'adsorbant [152].

III.4. Etude de la modélisation des isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont importantes pour désigner le mécanisme d'adsorption et pour la détermination de la capacité d'adsorption des adsorbats sur l'adsorbant. Pour trouver le modèle qui décrit notre système, nous avons testé les modèles suivants : Langmuir, Freundlich et Temkin.

III.4.1. Etude de l'Isotherme Langmuir

Les résultats expérimentaux des isothermes d'adsorption du BiOCl, BiOCl/Bi₂O₃ et BiOCl/Bi₂O₃/NTC modélisés par l'équation de Langmuir de forme I, sont représentés dans la figure 70, et les valeurs des paramètres de Langmuir sont représentées dans le tableau XIV

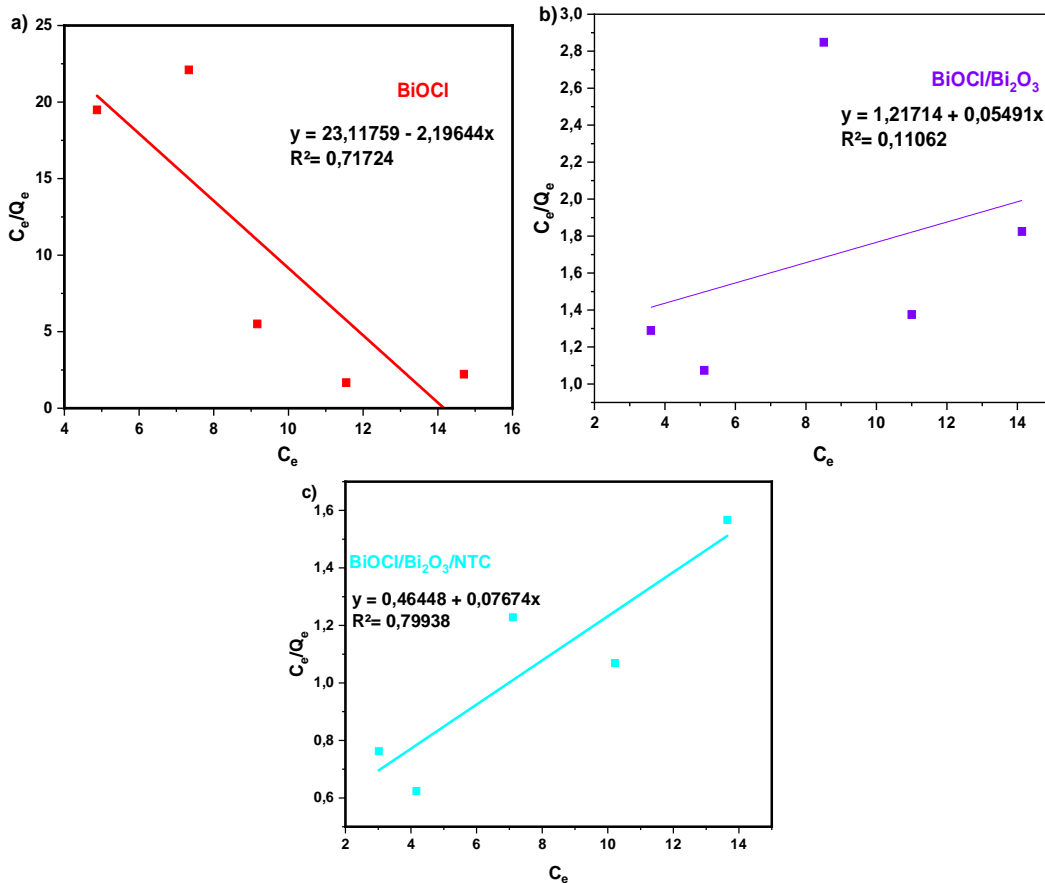


Figure 70 : Représentation graphique du modèle de Langmuir linéarisé I pour l’adsorption de la RhB par a) BiOCl, b) BiOCl/Bi₂O₃ et c) BiOCl/Bi₂O₃/NTC

Langmuir I est la forme linéaire de l’équation la plus adaptée [153] et d’après les résultats obtenus qui montrent bien que les coefficients de corrélation ne sont pas bons dans tous les cas ($R^2 < 0,80$) pour les trois matériaux prouvant que ce modèle n’est pas approprié.

III.4.2. Etude de l’Isotherme de Langmuir

Le modèle d’adsorption de Freundlich est utilisé dans le cas de formation possible de plus d’une monocouche d’adsorption sur la surface et les sites sont hétérogènes avec des énergies de fixation différentes [154]. Le tracé de $\log q_e$ en fonction de $\log C_e$ donne une droite d’ordonnée à l’origine le constant $\log K_f$ qui est un indicateur de la capacité d’adsorption et est égale à la valeur de q_e lorsque la concentration à l’équilibre est égale à 1 ($\log C_e = 0$), et de pente $1/n$ représentant l’intensité de l’adsorption.

Les résultats expérimentaux des isothermes d’adsorption sur les trois matériaux sont modélisés par l’équation de Freundlich linéarisée et représenté dans la figure 71.

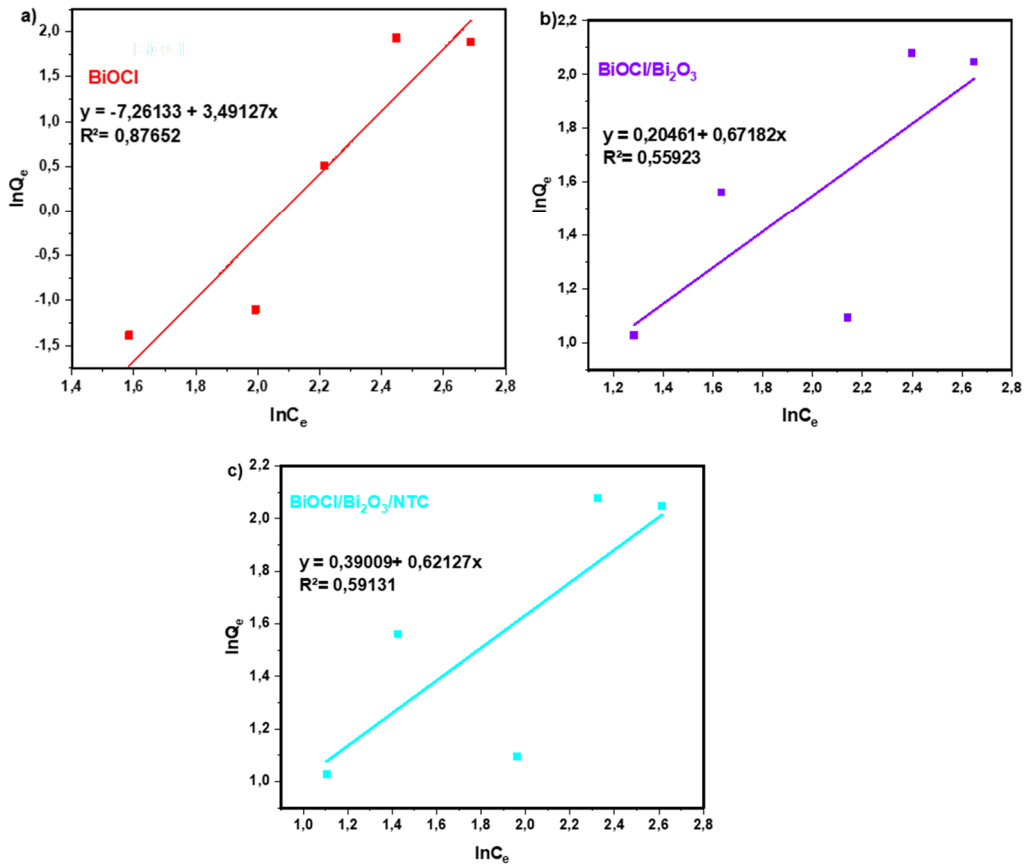


Figure 71 : Représentation linéaire du modèle du Freundlich pour l'adsorption de la RhB par a) BiOCl, b) BiOCl/Bi₂O₃ et c) BiOCl/Bi₂O₃/NTC

Bien que les coefficients de corrélation soient meilleurs qu'avec l'isotherme de Langmuir, les valeurs restent toujours insuffisantes pour une bonne exploitation des résultats.

III.4.3. Etude de l'Isotherme de Temkin

La dérivation de l'isotherme de Temkin suppose que l'abaissement de la chaleur d'adsorption est linéaire plutôt que logarithmique, comme appliqué dans l'équation de Freundlich. Les résultats expérimentaux des isothermes d'adsorption sont représentés sur la figure 72.

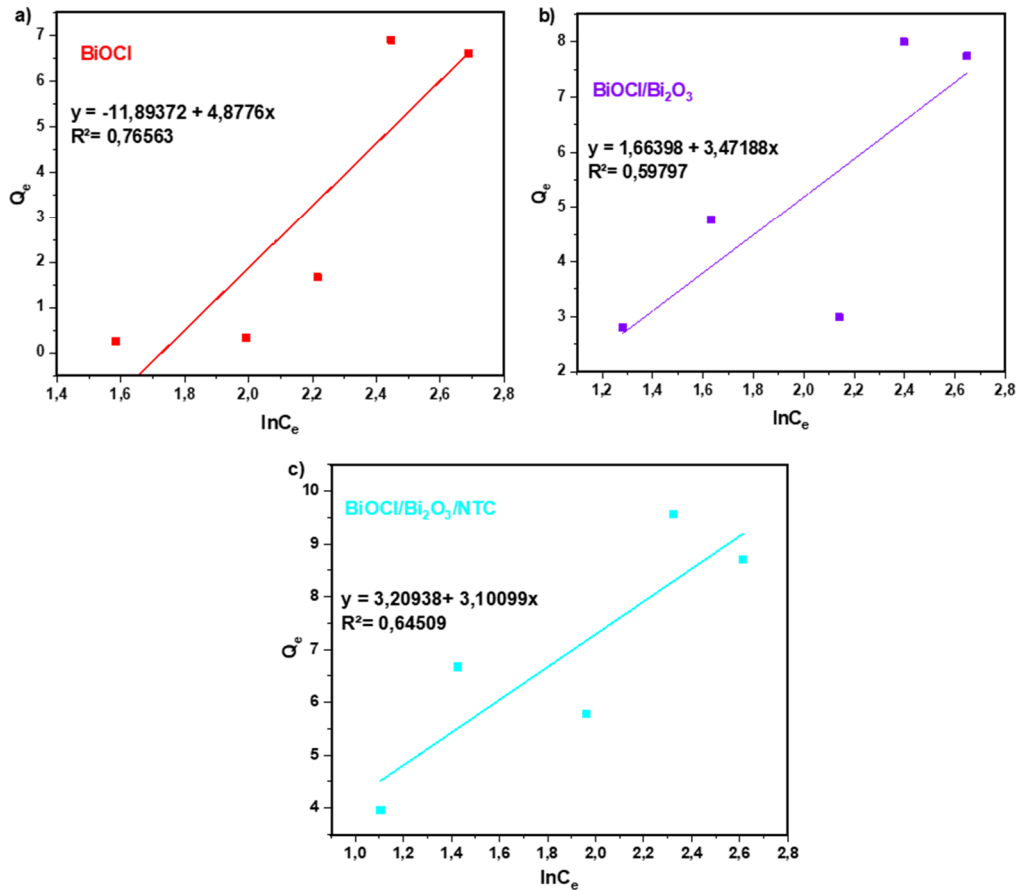


Figure 72 : Représentation linéaire du modèle de Temkin pour l’adsorption de la RhB par a) BiOCl, b) BiOCl/Bi₂O₃ et c) BiOCl/Bi₂O₃/NTC

Au vu des tracés linéaires on peut conclure que ce type d’isotherme ne convient pas de manière satisfaisante aux données expérimentales.

III.4.4. Modèle de Dubinin-Kangner-Radushkevich (D-K-R)

Le modèle de Dubinin-Radushkevich (D-R) repose sur le fait que le potentiel d’adsorption est variable et que l’enthalpie libre d’adsorption est reliée au taux de recouvrement [155]. En traçant $\ln Q_e$ en fonction de ε_n^2 on obtient des droites de pente $-\beta$ et l’ordonnée à l’origine $\ln Q_m DR$. L’isotherme de Dubinin-Radushkevich est une parabole dans l’espace logarithmique ($\log Q_e$ vs $\log C_e$). Elle représente bien les équilibres expérimentaux dans une plage de concentrations intermédiaires. Les résultats expérimentaux des équilibres d’adsorption sont représentés dans la figure 73.

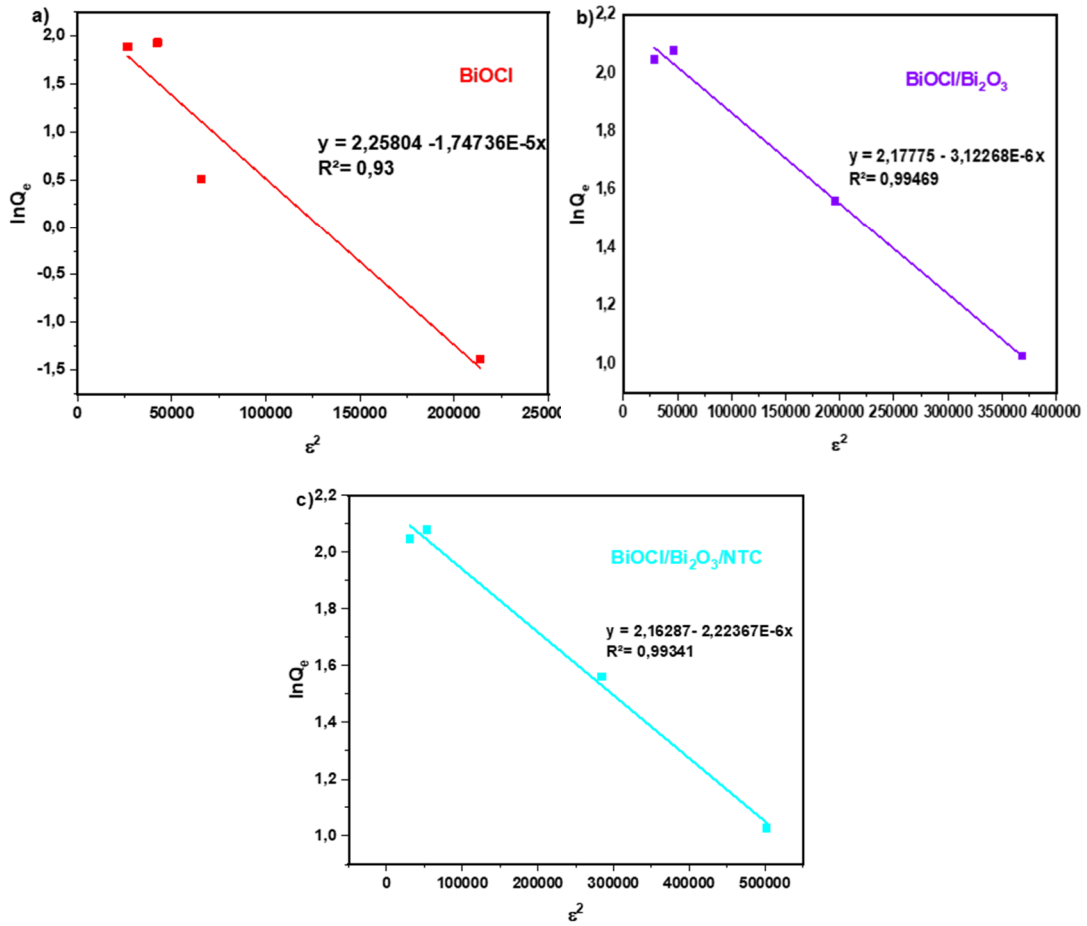


Figure 73 : Le modèle de D-K-R semble être le plus adapté aux valeurs expérimentales avec des coefficients de corrélation tous supérieurs à 0,9.

Tableau XV : Constantes de Langmuir, Freundlich, Dubinin-Kaganer-Radushkevich et Temkin

Modèle	Langmuir			Freundlich				D-K-R			Temkin		
	K_L	$Q_m(\text{mg/g})$	R^2	K_F	$1/n$	R^2	β	$Q_m(\text{mg/g})$	$E(\text{kJ/mol})$	R^2	$B(\text{J/mol})$	$A(\text{l/g})$	R^2
BiOCl	$95,01 \times 10^{-3}$	-	0,7	6,83	4,877	0,77	$1,75E-5$	8,826	169,16	0,9	4,877	0,125	0,77
		0,45	2	x						3			
		5		10^{-6}									
BiOCl/Bi ₂ O ₃	$45,11 \times 10^{-3}$	18,2	0,1	0,17	3,491	0,60	$3,12E-6$	8,696	400,15	0,9	3,472	1,615	0,60
O ₃		1	1	3						9			
BiOCl/Bi ₂ O ₃ /NTC	0,165	13,0	0,8	2,97	3,100	0,65	$2,22E-6$	9,564	474,18	0,9	3,100	2,815	0,64
O ₃ /NTC		3	0	1						9			

À la vue des résultats du Tableau XV et des différentes constantes, il apparaît clairement que seul le modèle de D-K-R donne une corrélation satisfaisante pour les trois matériaux. Les valeurs des quantités maximales d'adsorption et celles expérimentalement obtenues dans l'intervalle d'étude effectuée sont voisines ; on a respectivement pour le BiOCl $Q_{mcal} = 8,826$ et $Q_{mexp} = 7,187$ mg/g ; pour le BiOCl/Bi₂O₃ $Q_{mcal} = 8,696$ et $Q_{mexp} = 9,419$ mg/g ; BiOCl/Bi₂O₃/NTC $Q_{mcal} = 9,564$ et $Q_{mexp} = 10,982$ mg/g. Ce modèle implique que si $8 < E < 16$

(KJ/mol), le processus d'adsorption est chimique et $E < 8$ KJ/mol, le processus d'adsorption est physique. Au vu des résultats, l'adsorption chimique intervient fortement dans le processus des trois matériaux, ce qui est attribuable à leur hétérogénéité de surface comme le montrent les analyses par microscopie à balayage des trois matériaux [156]. On observe également que l'énergie est maximale pour le matériau ternaire qui étant plus hétérogène, avec une surface spécifique plus grande que celle du matériau binaire et du BiOCl, il existerait une tension de surface plus favorable à l'adsorption que sur les deux autres matériaux, renforcée par la présence des nanotubes de carbone. Tout ceci épouse une des hypothèses fondamentales du modèle d'isotherme de D-K-R qui exprime le mécanisme d'adsorption avec une distribution gaussienne d'énergie sur une surface hétérogène [157].

Le phénomène d'adsorption est souvent contrôlé par quatre paramètres [158] :

- i) le nombre de molécules par site (n) qui représente le nombre de molécules qui seraient liées dans la solution juste avant l'adsorption et qui seraient adsorbées sur le site récepteur sous forme d'un agrégat, soit en une molécule par site ou deux molécules par site;
- ii) la densité des sites récepteurs qui a une relation avec l'accessibilité aux sites par les molécules pendant l'agrégation;
- iii) le nombre total de couches qui a une relation avec l'agitation thermique qui influe sur le nombre de couches adsorbées, créant une augmentation du désordre autour des sites;
- iv) la quantité adsorbée après saturation totale des sites, qui dépend de la température dont l'augmentation conduit à l'augmentation de la quantité adsorbée.

Les formes non linéaires des équations des quatre modèles ayant été appliquées et ne passant pas par la majorité des points expérimentaux pour confirmer ceux des modèles linéaires moins précis, cela laisse supposer que le mécanisme d'adsorption nécessite une meilleure investigation pour élucidation, ce que peut nous fournir la modélisation cinétique.

Les modèles d'isotherme étudiés nous montrent l'apport synergétique de l'hétérogénéité de surface sur l'ensemble des trois matériaux pour la fixation de la RhB et avec un pourcentage d'adsorption qui est de 95 % avec du BiOCl/Bi₂O₃/NTC qui prouve sur son efficacité en adsorption sur la RhB.

III.5. Etude de la Modélisation de la cinétique d'adsorption

L'étude de la cinétique a été réalisée pour une concentration initiale de 10 mg.L⁻¹ et pour une masse de 0,05 g de chaque adsorbant. Les résultats expérimentaux sont représentés par les figures suivantes dont les valeurs sont tirées de la courbe de l'influence du temps d'agitation sur l'adsorption. Ces valeurs sont appliquées par la suite à plusieurs modèles cinétiques qui sont

en fait des modèles mathématiques à savoir : Pseudo premier ordre, Pseudo second ordre, Elovich et Diffusivité intra-particulaire respectivement sur les figures 74, 75, 76 et 77. Le Tableau XVI mettra en exergue les différentes constantes issues des tracés linéaires des modèles cinétiques.

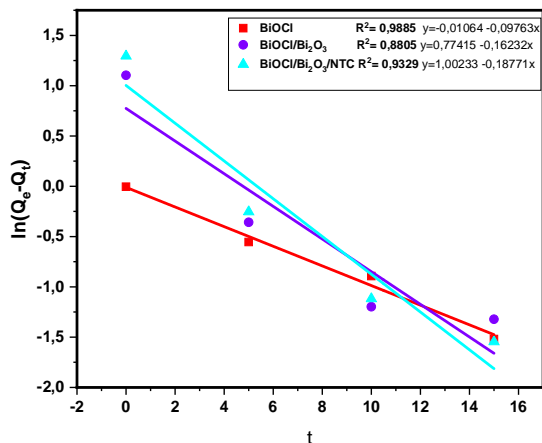


Figure 74 : Transformée linéaire du Modèle du pseudo-premier ordre du BiOCl, BiOCl/Bi₂O₃ BiOCl/Bi₂O₃/NTC

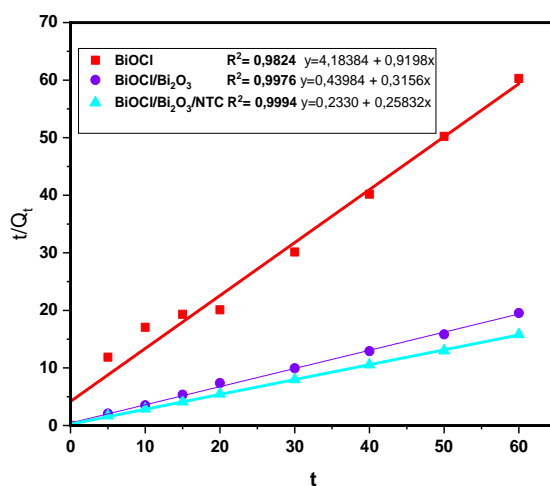


Figure 75 : Transformée linéaire du Modèle du pseudo-second ordre du BiOCl, BiOCl/Bi₂O₃ BiOCl/Bi₂O₃/NTC

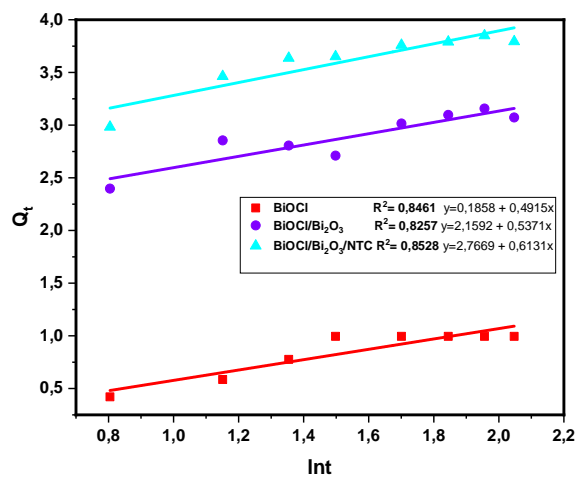


Figure 76: Transformée linéaire du Modèle d'Elovich du BiOCl, BiOCl/Bi₂O₃ BiOCl/Bi₂O₃/NTC.

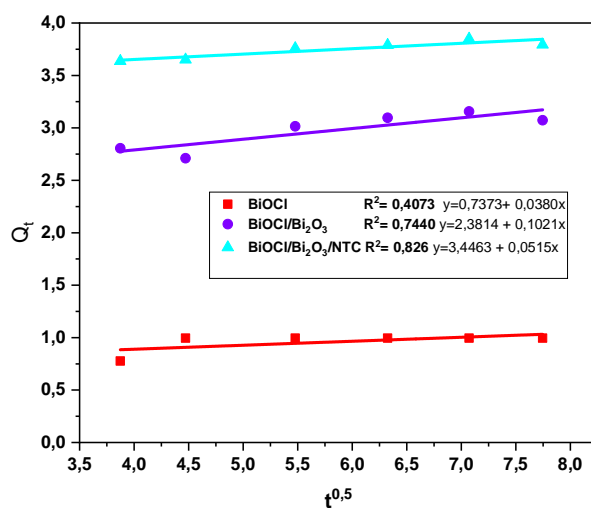


Figure 77: Transformée linéaire du Modèle de Diffusivité Intraparticulaire du BiOCl, BiOCl/Bi₂O₃ BiOCl/Bi₂O₃/NTC

Tableau XVI : Constantes de vitesse et coefficients de corrélation des modèles cinétiques

Adsorbants		BiOCl	BiOCl/Bi ₂ O ₃	BiOCl/Bi ₂ O ₃ /NTC
Pseudo premier ordre	K ₁ .min ⁻¹	97,63 × 10 ⁻³	162,32 × 10 ⁻³	187,71 × 10 ⁻³
	Q _e (mg.g ⁻¹)	0,9953	2,7105	3,6506
	R ²	0,9885	0,8805	0,9329
Pseudo second ordre	K ₂ (g.min ⁻¹ mg ⁻¹)	202,21 × 10 ⁻³	226,45 × 10 ⁻³	286,38 × 10 ⁻³
	Q _e (mg.g ⁻¹)	1,0872	3,1686	3,8712
	h (mg.g ⁻¹ .min ⁻¹)	0,2390	2,2736	4,2918
	R ²	0,9824	0,9976	0,9994
Elovich	B (mg/g)	2,0346	1,8618	1,6311
	A(mg/g/min)	0,7173	29,92029	55,910
	R ²	0,8461	0,8257	0,8528
Diffusivité intra-particulaire	K _{id} mg/g.min ^{1/2}	0,0380	0,1021	0,0515
	C mg/g	0,7373	2,3814	3,4463
	R ²	0,4073	0,7440	0,826

Les constantes du pseudo-premier ordre sont extrapolées à partir de la courbe ln(Q_e - Q_t) vs t. Au vu des valeurs calculées de k₁, q_e et R² pour les trois matériaux adsorbants (Tableau XV), il s'avère que le modèle du pseudo-premier ordre ne traduit pas bien la réaction d'adsorption pour le matériau binaire. Cependant, avec des valeurs de coefficients de corrélation respectivement 0,9885 et 0,9329 pour le BiOCl et le BiOCl/Bi₂O₃/NTC, ce modèle serait en faveur d'une diffusion interparticulaire contrôlée avec présence de quelques phénomènes de physisorption [158].

Il ressort clairement que le modèle du pseudo-second ordre appliqué aux trois matériaux adsorbants qui ont des coefficients de corrélation de l'ordre de 0,99 est de ceux qui décrivent mieux la cinétique d'adsorption à la surface. Les quantités à l'équilibre sont très rapprochées des valeurs expérimentales obtenues lors de l'étude cinétique. Le modèle du pseudo-second ordre est basé sur le phénomène de fixation des molécules sur la phase solide jusqu'à saturation dont la chimisorption étant l'étape déterminante d'adsorption [159]. Par contre le modèle de pseudo-premier ordre est valable uniquement pour les premières minutes [160]. Les constantes de vitesse montrent que la vitesse d'adsorption est plus élevée du BiOCl au binaire vers le matériau ternaire. L'augmentation de la surface spécifique liée à l'apport des nanotubes de Carbone peut gonfler particulièrement le nombre de sites actifs et par implication les forces de

diffusion dans le matériau. Cet ordre de réaction laisse prédire une chimisorption dont la diffusion intraparticulaire peut jouer un rôle important dans le contrôle de ce processus [161]. On remarque aussi que les vitesses d'adsorption initiales sont plus élevées dans le composite ternaire, avec une valeur qui est pratiquement le double que pour les deux autres adsorbants. Ce qui prouve que la disponibilité des sites actifs en début de fixation est optimale par rapport aux deux autres matériaux. L'épaisseur de la couche limite de diffusion est plus élevée dans le ternaire en étant quatre fois plus grande sensiblement ; ce qui est en accord avec les hypothèses précédentes à savoir, que la chimisorption observée dans le composite ternaire peut s'accompagner de l'addition de couches supplémentaires.

Conclusion Partielle

Les Résultats de l'étude d'adsorption nous ont montré que le précurseur BiOCl, le matériau binaire BiOCl/Bi₂O₃, le ternaire BiOCl/Bi₂O₃/NTC sont des matériaux utilisables dans l'adsorption de colorants nocifs pour l'environnement notamment la rhodamine B. La méthode de réduction oxydation utilisée pour l'obtention du binaire s'avère être efficace puisqu'il est un meilleur adsorbant que le précurseur. Quant au ternaire l'apport des nanotubes de carbone accroît significativement la capacité d'adsorption du composite BiOCl/Bi₂O₃/NTC avec un pourcentage de dégradation de 95 % en 15 minutes par rapport au BiOCl/Bi₂O₃ 76 % en 20 minutes et Au BiOCl 25 % en 30 minutes. L'adsorption est donc plus rapide sur le composite ternaire ; ceci dû à leur meilleure surface spécifique et donc à une plus grande disponibilité des sites actifs dès le début du processus. Globalement, l'étude des paramètres a montré qu'une très faible masse de 0,01 g permettait d'avoir de meilleures quantités adsorbées et ceci à un pH acide de 4 avec une efficacité palpable du composite ternaire même à de faibles concentrations ; ce qui est essentiel pour cette technique. Seul le modèle D-K-R s'est révélé efficace pour décrire la modélisation isotherme des matériaux impliquant que le potentiel d'adsorption est variable et que l'enthalpie libre d'adsorption est reliée au taux de recouvrement. Ce modèle implique également l'hétérogénéité de surface qui est assez visible sur les trois matériaux notamment le composite ternaire. L'étude cinétique a permis d'établir que les modèles du pseudo premier-ordre mais surtout du pseudo-second ordre corrélaient mieux les données d'adsorption pour les trois matériaux induisant que la chimisorption observée dans le composite ternaire qui est le meilleur des trois peut s'accompagner de l'addition de couches supplémentaires.

La capacité de rétention du colorant ayant été étudiée sur les trois matériaux montrant l'efficacité sans contexte du matériau ternaire, il serait intéressant d'étudier la capacité des matériaux dans un processus de dégradation. Cette étude couplée à celle de la minéralisation

peut permettre d'éviter la question épineuse de l'après fixation du polluant posée avec l'adsorption notamment par la production de sous-produits plus écologiques.

III.6. Activité photocatalytique des composites binaires BiOCl/Bi₂O₃ sous irradiation solaire

L'activité photocatalytique des différents catalyseurs a été évaluée par dégradation et minéralisation du diclofénac de sodium en solution aqueuse sous rayonnement avec un simulateur solaire doté d'un tube TC-L LED 36 W ($\lambda_{\max} = 300-800$ nm) en utilisant 100 mg de catalyseur, 200 mL et 15 mg/L de solution de diclofénac (DCF). L'analyse a été effectuée par spectroscopie UV-visible à $\lambda_{\max} = 276$ nm où les échantillons sont prélevés à des intervalles de temps prédéterminés et sont séparés par filtration.

III.6.1. Influence de la quantité d'agent réducteur NaBH₄ sur l'effet photocatalytique du diclofénac sur les composites binaires BiOCl/Bi₂O₃-X

Les figures 78 a et b présentent les dégradations (C/C_0) et les minéralisations photocatalytiques (TOC/TOC_0) en fonction du temps d'irradiation où le BiOCl a été utilisé comme un élément de référence par rapport aux composites binaires BiOCl/Bi₂O₃. L'équilibre d'adsorption était au préalable assuré par l'adsorption pour chaque matériau dans l'obscurité pendant 30 minutes, après quoi la solution était irradiée durant 120 min. Dans l'optique de prouver qu'aucune dégradation photochimique ne s'est produite durant la phase de dégradation photocatalytique, les solutions de DCF ont été premièrement irradiées sans photocatalyseur pendant 120 min. Les résultats obtenus montrent qu'aucune réaction de photolyse ne s'est produite ; la dégradation dépend alors dans ce cas uniquement de la performance photocatalytique du matériau.

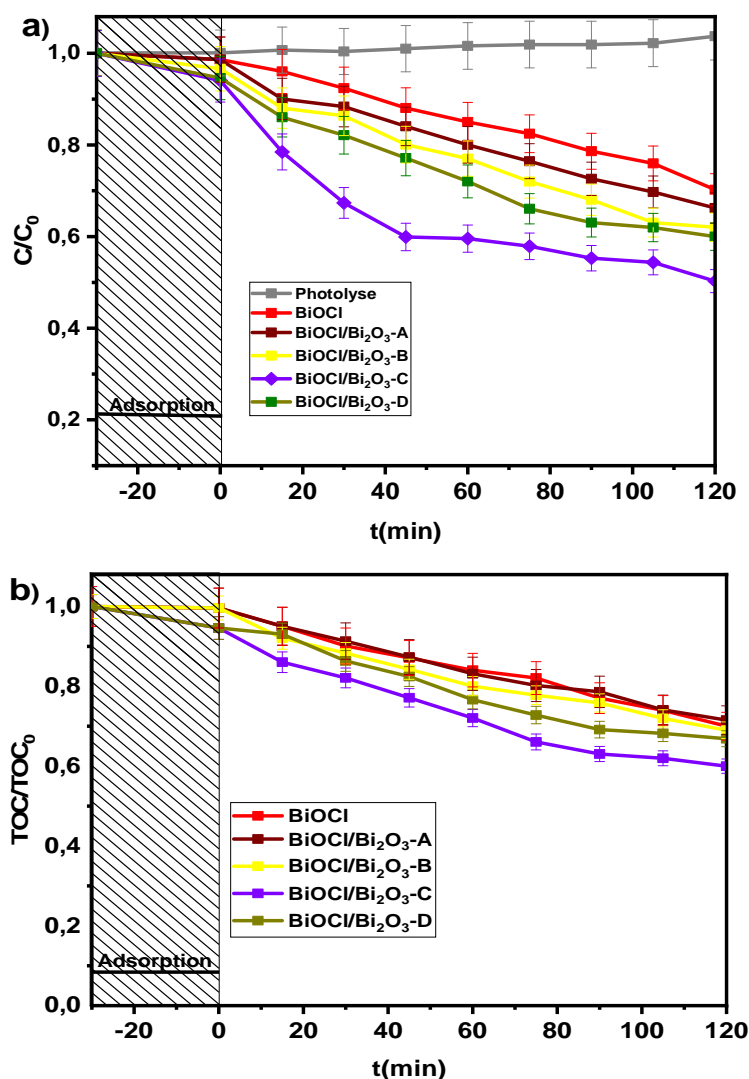


Figure 78 : Cinétique de dégradation (A) et de minéralisation (B) du diclofénac (15 mg/L) en présence du BiOCl pur, BiOCl/Bi₂O₃-X à différentes teneurs en NaBH₄ (C_{cat} = 0,5 g/L).

Pour un photocatalyseur quelconque, l'absorption de la lumière est l'un des facteurs critiques pour sa transposition à l'échelle industrielle. Les résultats obtenus à la figure 78 A montrent que le composite BiOCl/Bi₂O₃-C obtenu à partir d'une concentration de **0,015 M** d'agent réducteur montre la plus grosse efficacité avec 50 % de taux de dégradation en 120 minutes par rapport aux autres composites. Plus la concentration de NaBH₄ augmente, plus la quantité d'ions Bi³⁺ réduits augmente dans le milieu et par conséquent la quantité de Bi₂O₃ dans le composite. (La figure 78 B montre une capacité de minéralisation de 40 % ; ce qui montre un décalage d'à peine 10 % avec la dégradation, prouvant que le composite obtenu permet d'avoir des sous-produits verts, ce qui permet de mettre en avant le problème de déplacement de pollution avec la technique d'adsorption. D'autre part, après oxydation avec la soude, la diffraction aux rayons X a montré que seuls les composites BiOCl/Bi₂O₃-C, et BiOCl/Bi₂O₃-D présentaient la formation de la phase α -Bi₂O₃, ceci peut expliquer que la dégradation en

simulation solaire soit plus prononcée sur ces 2 matériaux par rapport aux 2 autres. La baisse cependant avec l'échantillon BiOCl/Bi₂O₃-D (soit 0,02M de NaBH₄) prouve qu'il y'a une limite de concentration à ne pas dépasser et qu'un excès de réduction serait antagoniste à l'efficacité photocatalytique. Ces résultats sont très appréciables en simulation solaire par rapport à l'ultraviolet et démontrent que ces photocatalyseurs peuvent avoir un aspect écologique très appréciable pour l'utilisation des énergies renouvelables.

III.6.2. Influence de la température de calcination sur l'effet photocatalytique du diclofénac avec les composites binaires BiOCl/Bi₂O₃-T

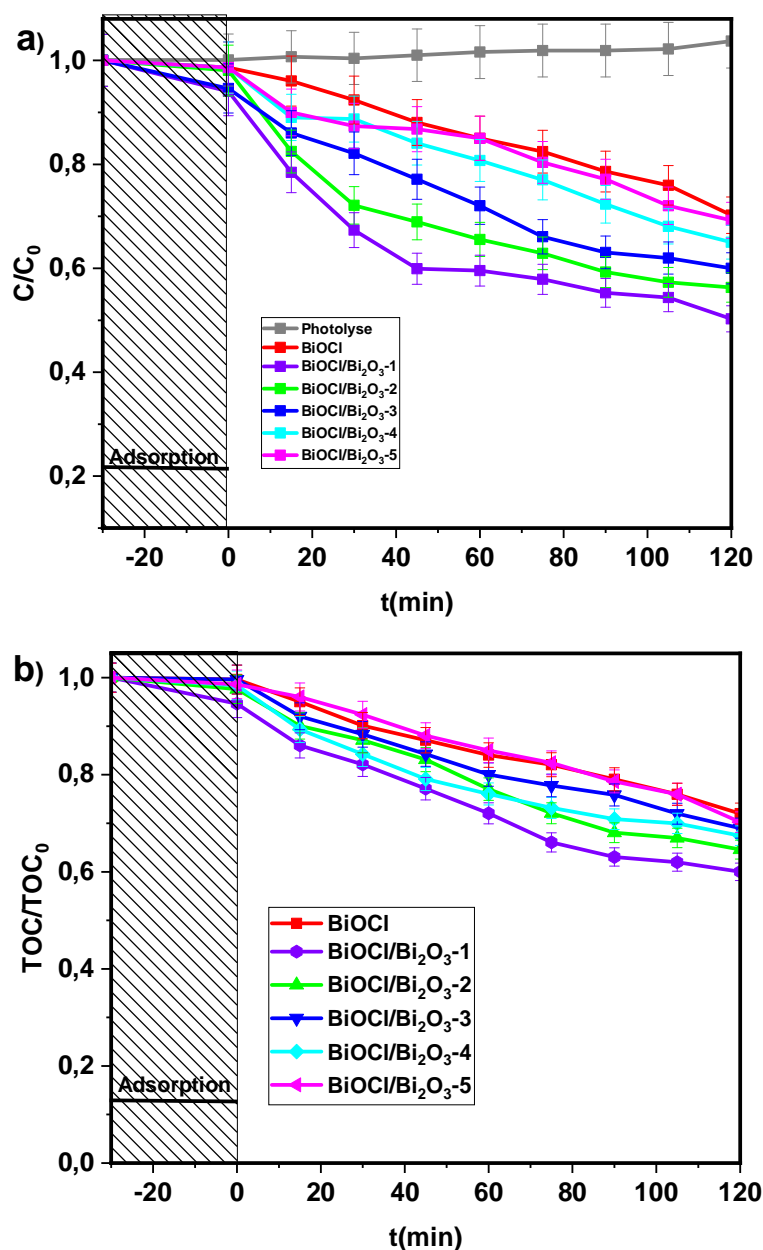


Figure 79 : Cinétique de dégradation (A) et de minéralisation (B) du diclofénac (15 mg/L) en présence du BiOCl pur, BiOCl/Bi₂O₃-C (0,015M NaBH₄) à différentes températures de calcination (Ccat = 0,5 g/L).

On constate que la température de calcination a un effet significatif sur l'activité photocatalytique. Lorsque la température de calcination augmente jusqu'à 500 °C, le composite BiOCl/Bi₂O₃-C présente toujours une meilleure activité photocatalytique (figure 84 A) et une minéralisation photocatalytique (figure 79 b) en raison de sa cristallinité élevée. La température de 105 °C qui permet d'avoir de meilleurs résultats photocatalytiques démontre que la méthode utilisée nécessite de très basses températures pour une formation optimale d'un produit efficient. Contrairement à bon nombre de travaux qui nécessitent l'usage de HCl très corrosif et des températures de 300 °C, cette méthode est une innovation dans le domaine [26]. Ces résultats peuvent s'expliquer également par différentes caractéristiques du matériau BiOCl/Bi₂O₃-1 qui au vu des résultats de l'analyse B.E.T, le composite a un volume des pores supérieurs aux autres composés binaires. D'autre part, l'analyse DRS a montré que le composé a une énergie band-Gap de 3,18 eV plus basse que les autres ; donc plus susceptibles d'être sensibles au rayonnement par simulation solaire.

III.6.3. Modélisation cinétique de dégradation des matériaux binaires BiOCl/Bi₂O₃-X

Pour approfondir les mécanismes y compris les processus successifs d'adsorption et de dégradation photocatalytique à température ambiante, quatre types de modèles cinétiques sont appliqués : ordre zéro, premier ordre, diffusion parabolique et modèle de Freundlich modifié ; figure 80 a, b, c et d. Les coefficients de corrélation linéaire (R^2) et la constante de vitesse de dégradation photocatalytique (k) ont également été calculés (voir Tableau XVII).

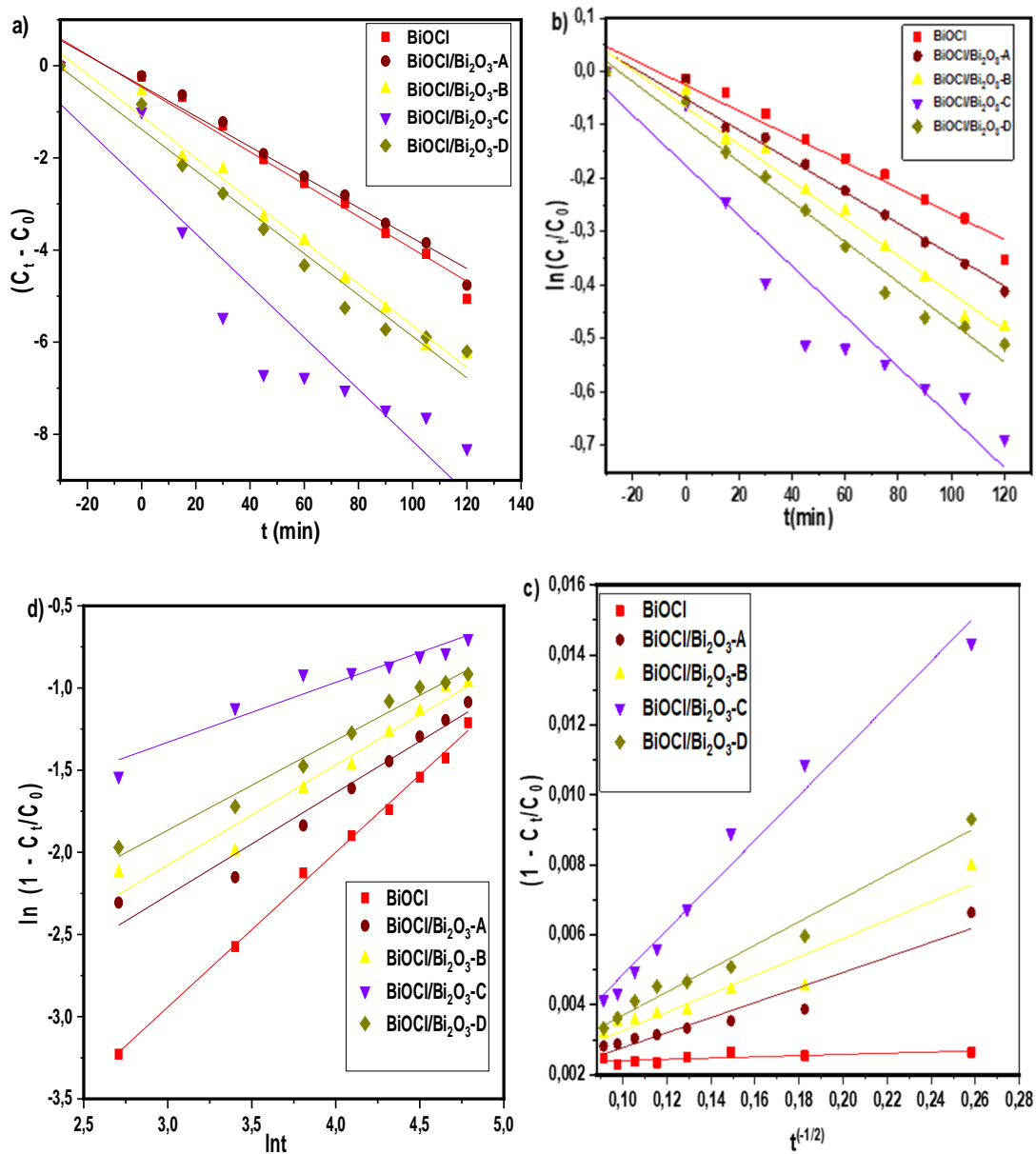


Figure 80 : Cinétique de dégradation photocatalytique des quatre modèles. (a) Ordre zéro, (b) premier ordre, (c) diffusion parabolique, et (d) modèles de Freundlich modifiés du DCF sur BiOCl/Bi₂O₃-X à différentes concentrations d'agent réducteur.

Tableau XVII : Constantes de vitesse et coefficients de corrélation des modèles cinétiques pour les catalyseurs BiOCl/Bi₂O₃-X pour la dégradation du DCF

Catalyseurs		BiOCl	BiOCl/ Bi ₂ O ₃ -A	BiOCl/ Bi ₂ O ₃ -B	BiOCl/ Bi ₂ O ₃ -C	BiOCl/ Bi ₂ O ₃ -D
Zero ordre	K ₀ .min ⁻¹	35,13 × 10 ⁻³	33,07 × 10 ⁻³	45,48 × 10 ⁻³	56,31 × 10 ⁻³	44,96 × 10 ⁻³
	R ²	0,9729	0,9729	0,9858	0,8712	0,9740
Premier ordre	K ₁ min ⁻¹	2 × 10 ⁻³	2 × 10 ⁻³	3 × 10 ⁻³	4 × 10 ⁻³	3 × 10 ⁻³
	R ²	0,9608	0,9817	0,9833	0,9087	0,9811
Diffusion parabolique	K _{min} ^{1/2}	1,75 × 10 ⁻³	21,53 × 10 ⁻³	26,38 × 10 ⁻³	64,05 × 10 ⁻³	33,52 × 10 ⁻³
	R ²	0,5247	0,9220	0,9216	0,9779	0,9777
Freundlich modifié	K _F	3,125 × 10 ⁻³	16,00 × 10 ⁻³	20,13 × 10 ⁻³	88,56 × 10 ⁻³	30,00 × 10 ⁻³
	R ²	0,9965	0,9571	0,9532	0,9200	0,9792

Au vu des résultats du tableau XVI, le modèle cinétique d'ordre zéro a des coefficients de corrélation supérieurs à 0,9 pour tous les matériaux à l'exception du catalyseur **BiOCl/Bi₂O₃-C** ; ceci implique une dépendance directe de l'évolution de la dégradation avec le temps. D'autre part, on constate également que les constantes de vitesse sont plus élevées de manière générale dans les composés binaires par rapport au BiOCl. Sur la base de l'ajustement des données cinétiques pour la dégradation du DCF, les modèles de premier ordre et de Freundlich modifié corrélerent les données pour les quatre catalyseurs. Les valeurs de R² sont proches de l'unité (0,92 à environ 0,99) dans tous les cas. D'après les figures 81 a et b, on peut supposer que la cinétique de dégradation du DCF sur les oxydes de Bismuth synthétisés peut être décrite plus précisément par le modèle cinétique de Freundlich modifié. C'est une indication de l'hétérogénéité de la liaison de surface causée par l'adsorption monocouche, et que les molécules suivent une dégradation photocatalytique successive sous l'éclairage en simulation solaire [133]. Le modèle de Freundlich modifié s'est adapté aux données de dégradation photocatalytique. Le modèle de Freundlich modifié décrit en fait la diffusion hétérogène à partir des surfaces planes via l'échange d'ions moléculaires. En outre, la prédiction du modèle cinétique suggère des similitudes dans l'activité photocatalytique du BiOCl et les composés binaires BiOCl/Bi₂O₃-X [133]. Les particules de BiOCl/Bi₂O₃-X offrent plus de bords/surfaces latéraux et un chemin de diffusion plus court l'activité photocatalytique en vrac est plus efficace.

Ce résultat suggère que (1) le système est contrôlé par l'adsorption et la dégradation photocatalytique et que (2) la dégradation photocatalytique se produit sur la couche de BiOCl/Bi₂O₃-X. Le processus étant donc, dépendant de la fixation en surface et des phénomènes de diffusion, le composé **BiOCl/Bi₂O₃-C** avec un volume de pores plus important et une surface spécifique supérieure à celle du BiOCl, il montre logiquement sa supériorité photocatalytique. La constante de vitesse du **BiOCl/Bi₂O₃-C** donné par le modèle de diffusion parabolique avec une valeur de $64,05 \times 10^{-3}$ est **60 fois** supérieure à celle du BiOCl ($k = 1,75 \times 10^{-3}$) et est pratiquement le double des autres composites binaires, faisant de lui le meilleur matériau photocatalytique binaire en fonction de la proportion d'agent réducteur.

III.6.4. Modélisation cinétique de dégradation des matériaux binaires BiOCl/Bi₂O₃-T

Pour élucider les mécanismes y compris les processus successifs d'adsorption et de dégradation photocatalytique à température ambiante, quatre types de modèles cinétiques sont appliqués (ordre zéro, premier ordre, diffusion parabolique et modèle de Freundlich modifié ; Figure 81 a, b, c et d). Les coefficients de corrélation linéaire (R^2) et la constante de vitesse de dégradation photocatalytique (k) ont également été calculés (voir tableau XVIII).

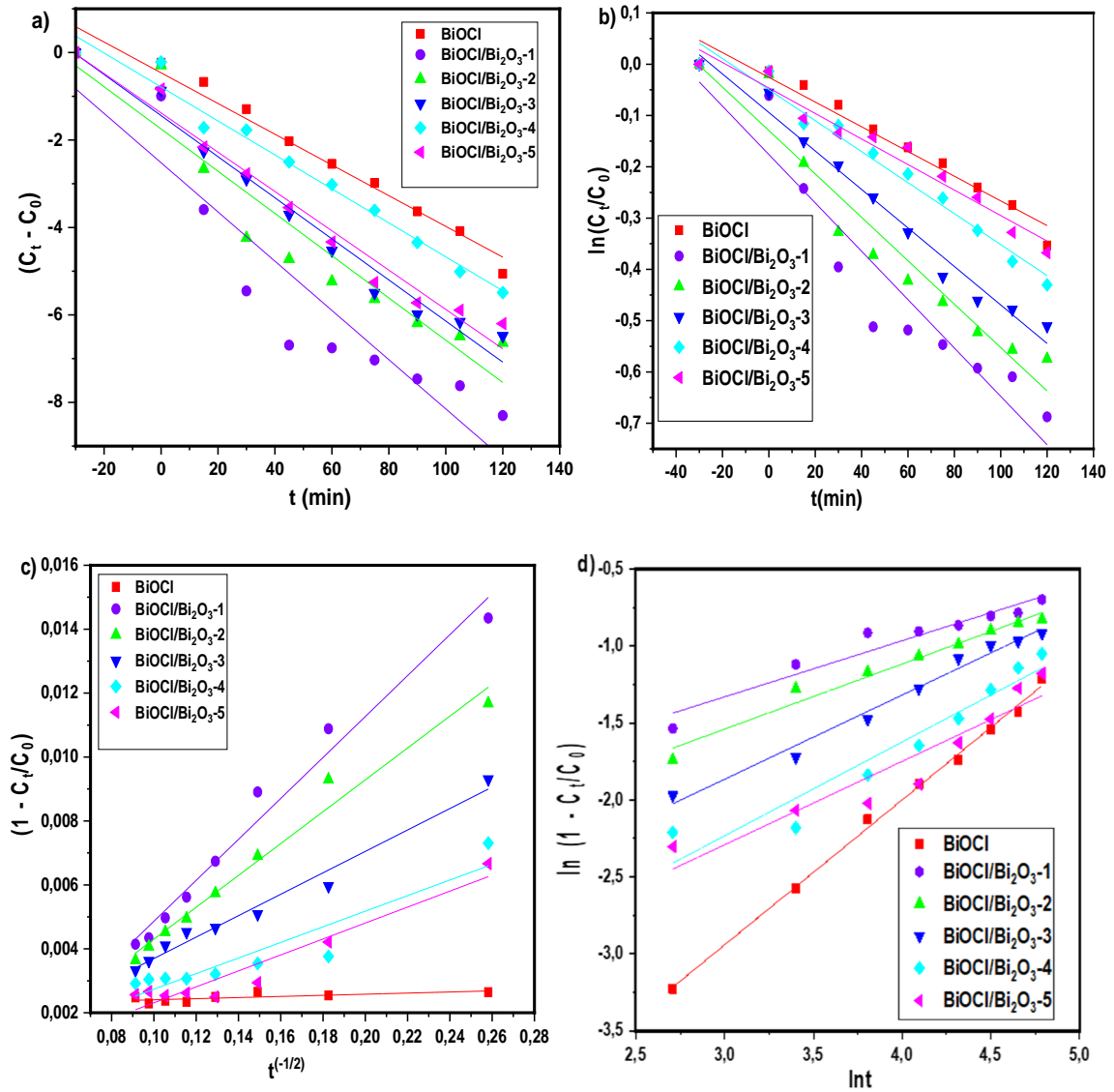


Figure 81 : Cinétique de dégradation photocatalytique des quatre modèles. (a) Ordre zéro, (b) premier ordre, (c) diffusion parabolique, et (d) modèles de Freundlich modifiés du DCF sur **BiOCl/Bi₂O₃-T** à différentes températures de calcination.

Tableau XVIII: Constantes de vitesse et coefficients de corrélation des modèles cinétiques pour les catalyseurs BiOCl/Bi₂O₃-T pour la dégradation du DCF

Catalyseurs		BiOCl/ Bi ₂ O ₃ -1	BiOCl/ Bi ₂ O ₃ -2	BiOCl/ Bi ₂ O ₃ -3	BiOCl/ Bi ₂ O ₃ -4	BiOCl/ Bi ₂ O ₃ -5
Zero ordre	$K_0 \cdot \text{min}^{-1}$	$56,31 \times 10^{-3}$	$48,31 \times 10^{-3}$	$46,99 \times 10^{-3}$	$38,84 \times 10^{-3}$	$44,96 \times 10^{-3}$
	R^2	0,8712	0,9011	0,9740	0,9791	0,9740
Premier ordre	$K_1 \text{ min}^{-1}$	$4,72 \times 10^{-3}$	$4,23 \times 10^{-3}$	$3,75 \times 10^{-3}$	$3,02 \times 10^{-3}$	$2,49 \times 10^{-3}$
	R^2	0,9087	0,9347	0,9812	0,9737	0,9614
Diffusion parabolique	$K_{\text{min}^{1/2}}$	$64,05 \times 10^{-3}$	$49,84 \times 10^{-3}$	$33,52 \times 10^{-3}$	$24,41 \times 10^{-3}$	$24,96 \times 10^{-3}$
	R^2	0,9779	0,9795	0,9777	0,8662	0,9163
Freundlich modifié	K_F	$88,56 \times 10^{-3}$	$60,30 \times 10^{-3}$	$30,00 \times 10^{-3}$	$17,21 \times 10^{-3}$	$19,92 \times 10^{-3}$
	R^2	0,9200	0,9669	0,9792	0,9072	0,8692

L'effet de la température de calcination montre que la plupart des modèles donnent une bonne corrélation avec les composés binaires à différentes températures de calcination. On observe sur quasiment tous les modèles utilisés dans cette étude qu'à mesure que la température de calcination augmente, il y a diminution des valeurs des constantes de vitesse, donc la température a un effet antagoniste sur la vitesse de dégradation. Les phases observées grâce à l'analyse de diffraction aux rayons X peuvent expliquer cela car la perception des phases de α - Bi_2O_3 diminue dans les composites. Or, la présence de ce dernier joue un rôle majeur pour capter la lumière en milieu visible avec son énergie band/gap à 2,8 eV. Le modèle de Freundlich modifié décrit la diffusion hétérogène à partir des surfaces planes par échange d'ions des surfaces planes via l'échange d'ions, tandis que le modèle de diffusion parabolique décrit la diffusion intraparticulaire ou la diffusion de surface. La température a pour effet d'accroître l'hétérogénéité de surface des matériaux, en conformité avec les analyses SEM et même la répartition observée dans l'élémental mapping.

Le composite **BiOCl/Bi₂O₃-1** calciné à 105 °C présente les valeurs de constante de vitesse les plus élevées et sera par conséquent pris comme matériau binaire de base pour les autres études.

III.7. Activité photocatalytique et minéralisation des composites ternaire sous irradiation solaire

L'activité photocatalytique des différents catalyseurs a été évaluée par dégradation et minéralisation du sodium diclofénac en solution aqueuse sous rayonnement avec un simulateur solaire doté d'un tube TC-L LED 36 W ($\lambda_{\text{max}} = 300\text{--}800$ nm) en utilisant 100 mg de catalyseur, 200 mL et 15 mg/L de solution de diclofénac (DCF). L'analyse a été effectuée par spectroscopie UV-visible à $\lambda_{\text{max}} = 276$ nm où les échantillons sont prélevés à des intervalles de temps prédéterminés et sont séparés par filtration.

III.7.1. Minéralisation photocatalytique des composites ternaires BiOCl/Bi₂O₃/NTC-X sous irradiation solaire

Les figures 82 a et b présentent les dégradations (C/C_0) et les minéralisations photocatalytiques (TOC/TOC_0) en fonction du temps d'irradiation où le BiOCl, et le meilleur binaire BiOCl/Bi₂O₃-1 (au vu de ses performances photocatalytiques et de sa présence plus marquée en α - Bi_2O_3) ont été utilisés comme des éléments de référence par rapport aux composites ternaires BiOCl/Bi₂O₃-X (X le pourcentage des nanotubes de Carbone) à 105 °C de calcination. L'équilibre d'adsorption était au préalable assuré par l'adsorption pour chaque matériau dans l'obscurité pendant 30 minutes, après quoi la solution était irradiée durant 120

min. Dans l'optique de prouver qu'aucune dégradation photochimique ne s'est produit durant la phase de dégradation photocatalytique, les solutions de DCF ont été premièrement irradiée sans photocatalyseur pendant 120 min. Les résultats obtenus montrent qu'aucune réaction de photolyse ne s'est produite, la dégradation dépend alors dans ce cas uniquement de la performance photocatalytique du matériau.

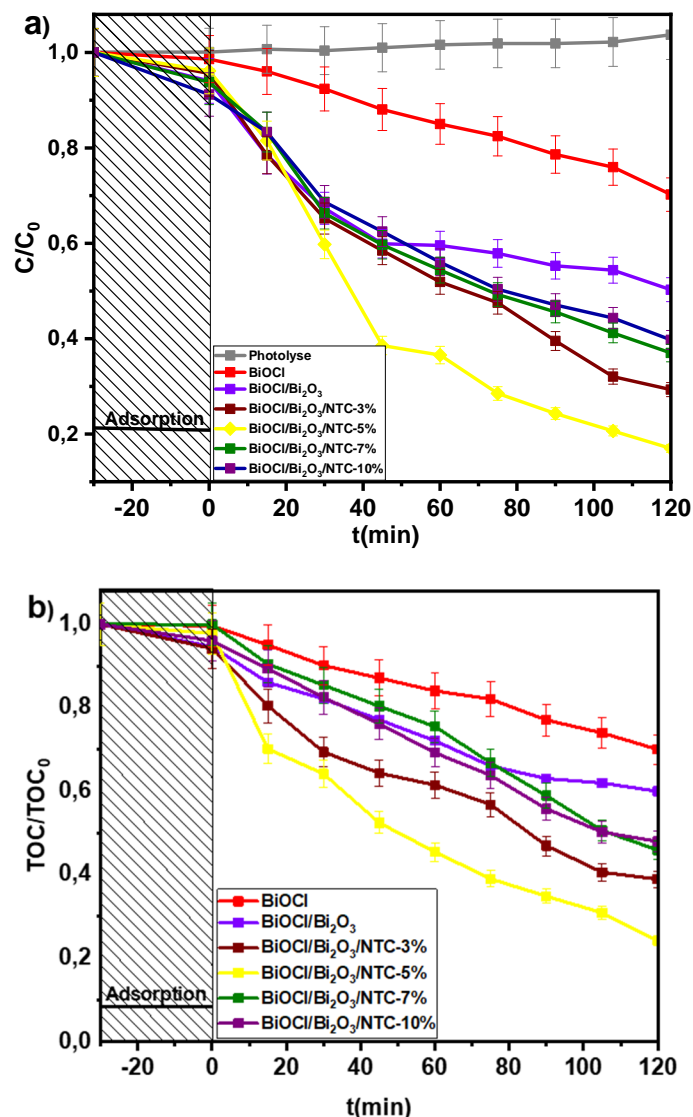


Figure 82: (a) Courbes de dégradation des composites BiOCl, BiOCl /Bi₂O₃, BiOCl/Bi₂O₃/NTC-X à différents ratios et (b) leur évolution avec le COT

La figure 87 (a) montre que le pourcentage de dégradation augmente avec l'ajout de NTC jusqu'à 5 %, avec un pourcentage de dégradation de 86 % après 2 h d'irradiation, et une meilleure minéralisation à 79 % par rapport au BiOCl et les autres composés binaires comme le montre la figure 87 (b). D'autre part, au-delà de 5 %, l'augmentation des NTC au-delà de 5 % entraîne une diminution de l'activité photocatalytique. Ceci peut s'expliquer par le fait que la porosité de la couche qui influence la surface spécifique et donc le nombre de sites

disponibles et actifs du catalyseur, n'évolue plus significativement au-delà d'une certaine quantité de NTC qui par leurs aspects en forme de fils saturent plutôt la structure générale par une forme de tapissage nuisible au développement de la porosité. Les résultats de l'analyse BET a montré que la surface spécifique des composites ternaires notamment le composite BiOCl/Bi₂O₃/NTC-5 % avec une valeur de 15,48 m²/g est le double de celle du meilleur matériau binaire avec une surface de 6,56 m²/g et le triple de celle du précurseur BiOCl avec une valeur de 5,19 m²/g. Tout ceci entraîne une disponibilité plus prononcée des sites actifs et le décalage perceptible à savoir 87 % de dégradation pour le BiOCl/Bi₂O₃/NTC-5 % pour 50 % pour le meilleur binaire et 30 % pour le BiOCl.

Tout ceci vient une fois de plus valoriser la méthode de synthèse utilisée qui permet d'avoir un taux de dégradation très élevée en milieu solaire. La minéralisation qui permet également d'avoir des sous-produits moins dangereux à savoir le CO₂ et l'eau, donne des valeurs de 79 % par rapport au BiOCl/Bi₂O₃-1 40 % et montre le gap important avec le matériau ternaire. De manière générale on constate un décalage d'environ 10 % entre les capacités de dégradation et de minéralisation, ce qui montre que les matériaux synthétisés donnent lieu à des sous-produits plus verts et que la dégradation entraîne une transformation plus écologique du polluant récalcitrant à savoir le diclofénac en solution aqueuse.

Concernant l'efficacité du composite BiOCl/Bi₂O₃/NTC-5 % par rapport aux autres matériaux, cela nécessite une observation très méticuleuse des caractéristiques de ces différents matériaux. En effet, d'après les analyses DRX, l'augmentation de la proportion de nanotubes de carbone dans le matériau entraînait une diminution progressive de la taille des cristallites qui augmente la tension de surface et produit une meilleure fixation des molécules de DCF, donc en principe une augmentation logique du pourcentage de dégradation. Cependant, la figure 64 b relative à la microscopie électronique à balayage du BiOCl/Bi₂O₃/NTC-10 % montre qu'un taux excessif de nanotube de carbone provoque un amas obstruant les sites actifs. L'énergie band-gap du BiOCl/Bi₂O₃/NTC-5 % est de 2,49 eV ; ce qui fait de lui un bon matériau pour la conversion de la lumière visible issue du simulateur solaire.

III.7.2. Minéralisation photocatalytique des composites ternaires BiOCl/Bi₂O₃/NTC-T sous irradiation solaire

Les figures 83 a et b présentent les dégradations (C/C₀) et les minéralisations photocatalytiques (TOC/TOC₀) en fonction du temps d'irradiation où le BiOCl, et le meilleur binaire BiOCl/Bi₂O₃-1 ont été utilisés comme des éléments de référence par rapport aux composites ternaires BiOCl/Bi₂O₃-X (X le pourcentage des nanotubes de Carbone) avec 5 %

de nanotubes de carbone insérés et différentes températures de calcination (105, 200, 300, 400, 500 °C) de calcination. L'équilibre d'adsorption était au préalable assuré par l'adsorption pour chaque matériau dans l'obscurité pendant 30 minutes, après quoi la solution était irradiée durant 120 min.

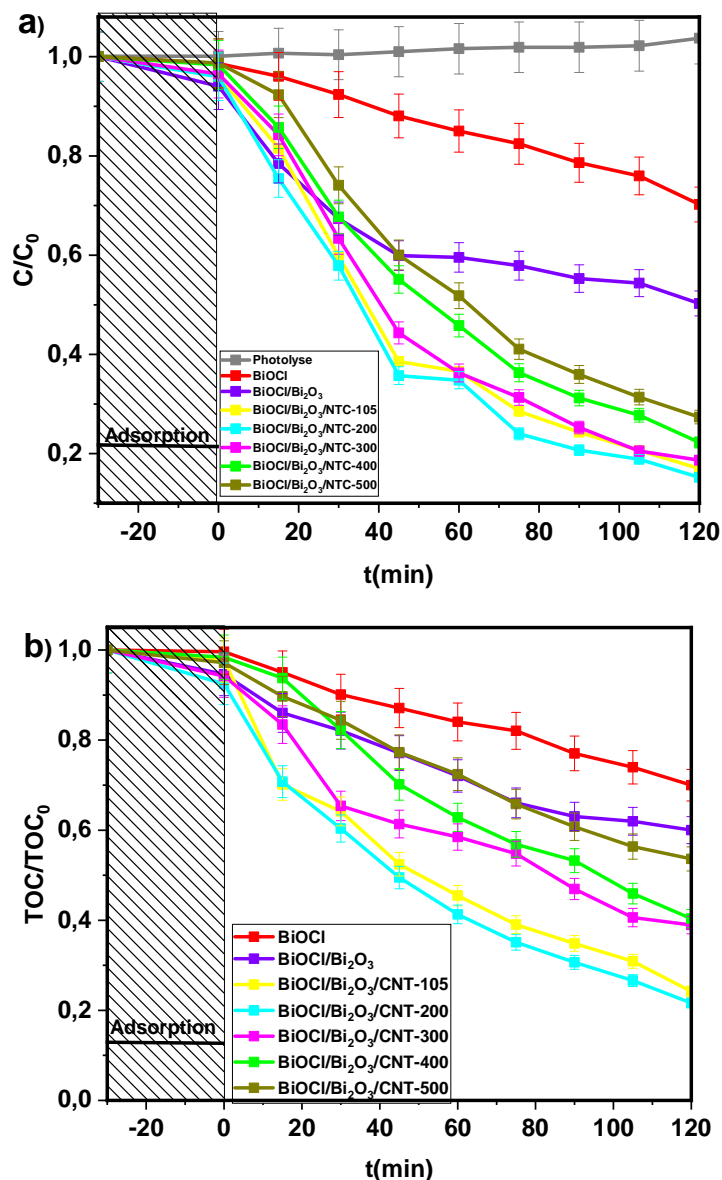


Figure 83: (a) Courbes de dégradation des composites BiOCl, BiOCl /Bi₂O₃, BiOCl/Bi₂O₃/NTC-T à différents ratios pour 5 % de nanotubes de Carbone (b) leur évolution avec le COT

La figure 83 (a) montre que le meilleur photocatalyseur, en faisant varier la température de calcination du composite BiOCl/Bi₂O₃/NTC-5 %, est trouvé à 200 °C avec 87 % de dégradation et 81 % de minéralisation. Les composites BiOCl/Bi₂O₃/NTC-105 et BiOCl/Bi₂O₃/NTC-200 ont des taux de dégradation voisins : ceci dû aux band gap qui sont respectivement de 2,49 et 2,64 eV et nettement plus efficaces par rapport aux autres composites

BiOCl/Bi₂O₃/NTC-T qui ont des band gap plus élevés et qui par conséquent seront moins réceptifs à la sensibilité à la simulation solaire. La différence entre les deux composites est la présence de la phase β -Bi₂O₃ présente dans le composé BiOCl/Bi₂O₃/NTC-200 absente dans le composé BiOCl/Bi₂O₃/NTC-105. La phase β -Bi₂O₃ montre une structure de type CaF₂ avec des atomes d'oxygène rangés dans les zones vacantes de la structure. Dans la maille, les molécules de BiO₄ du système bipyramide trigonal sont liés via les atomes d'oxygène aux angles pour la formation d'un réseau aux canaux vides pouvant mieux fixer les molécules de polluant [48]. Dues à ces canaux, les formes polymorphiques β peuvent accepter les oxydes non-stœchiométriques qui permettraient la stabilisation à de faibles températures ; ce qui est le cas de cette synthèse qui permet la formation de composés non-stœchiométriques de Bi₂O₃. Les nanotubes de carbone par leur présence permettent une telle stabilisation puisque la même phase n'a pas été observée avec le composé binaire calciné à la même température.

Ces résultats révèlent que les NTC peuvent améliorer efficacement la minéralisation photocatalytique du BiOCl même à basse température, en raison de la présence du Bi métallique et de la phase β -Bi₂O₃ observée dans les analyses XPS et DRX respectivement dans le matériau, ce qui permet de réduire les coûts de production. Après calcination à 300 °C, la minéralisation photocatalytique diminue considérablement en raison de l'absence de la phase β -Bi₂O₃ hautement active. Ces résultats montrent que la phase β -Bi₂O₃ métastable, la méthode de synthèse simple utilisée permet à cette phase d'être stable à basse température en présence des nanotubes de Carbone (200 °C au lieu de 650 °C), et améliore encore l'activité photocatalytique. Le BiOCl reste le matériau prédominant dans la matrice, mais la présence de quelques particules de Bi⁰ révélées par XPS augmente également la mobilité des charges, ce qui réduit fortement leur recombinaison dans le composé BiOCl/Bi₂O₃/NTC-200, et présente les meilleures propriétés de dégradation photocatalytique et de minéralisation. La variation du carbone organique total qui rend compte de la transformation du polluant en sous-produits verts (CO₂ et H₂O), montre que le matériau BiOCl/Bi₂O₃/NTC-200 est un excellent photocatalyseur pour le recyclage vert de polluants complexes tels que le diclofénac.

III.7.3. Modélisation cinétique de dégradation des matériaux ternaires BiOCl/Bi₂O₃/NTC-X

Pour approfondir les mécanismes, y compris les processus successifs d'adsorption et de dégradation photocatalytique à température ambiante, quatre types de modèles cinétiques sont appliqués (ordre zéro, premier ordre, diffusion parabolique et modèle de Freundlich modifié ; figure 84 a, b, c et d). Les coefficients de corrélation linéaire (R^2) et la constante de vitesse de dégradation photocatalytique (k) ont également été calculés (voir tableau XVIII).

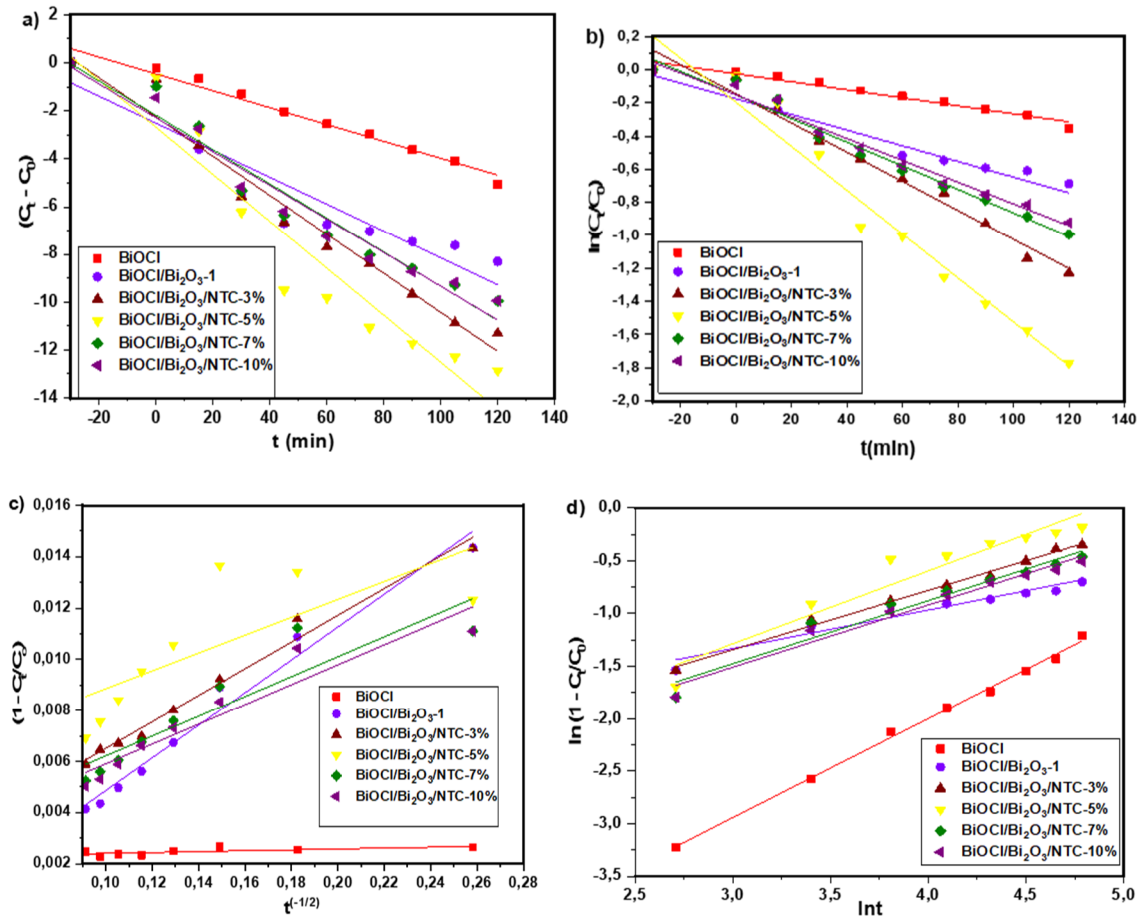


Figure 84 : Cinétique de dégradation photocatalytique des quatre modèles. (a) Ordre zéro, (b) premier ordre, (c) diffusion parabolique, et (d) modèles de Freundlich modifié du DCF sur **BiOCl/Bi₂O₃/NTC-X** à différentes proportions de Nanotubes de Carbone

Au vu des résultats du tableau XIX, le modèle cinétique d'ordre zéro a des coefficients de corrélation supérieurs à 0,9 pour tous les matériaux ternaire **BiOCl/Bi₂O₃/NTC-X**. Ceci implique une dépendance directe de l'évolution de la dégradation avec le temps. D'autre part, on constate également que les constantes de vitesse sont plus élevées de manière générale dans les composés binaires par rapport au BiOCl. Sur la base de l'ajustement des données cinétiques pour la dégradation du DCF, les modèles de premier ordre et de Freundlich modifié corréleront les données pour les quatre catalyseurs. Les valeurs de R² sont proches de l'unité (0,92 à environ 0,99) dans tous les cas. D'après les figures 89 b et c, on peut supposer que la cinétique de dégradation du DCF sur les oxydes de Bismuth synthétisés peut être décrite plus précisément par le modèle cinétique de Freundlich modifié. C'est une indication de l'hétérogénéité de la liaison de surface causée par l'adsorption monocouche, et que les molécules suivent une dégradation photocatalytique successive sous l'éclairage en simulation solaire [133]. Avec une constante de vitesse $K = 13,27 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, BiOCl/Bi₂O₃/NTC-5 % présente la meilleure vitesse

de dégradation conformément aux courbes de dégradation du premier-ordre ; ce taux est également 3,5 fois et 2,81 fois plus élevé que celui du BiOCl et du binaire respectivement.

Tableau XIX : Constantes de vitesse et coefficients de corrélation des modèles cinétiques pour les catalyseurs BiOCl/Bi₂O₃/NTC-X pour la dégradation du DCF

Catalyseurs		BiOCl/ Bi ₂ O ₃ -1	BiOCl/Bi ₂ O ₃ /NTC-3%	BiOCl/Bi ₂ O ₃ /NTC-5%	BiOCl/Bi ₂ O ₃ /NTC-7%	BiOCl/Bi ₂ O ₃ /NTC-10%
Zero ordre	K_0, min^{-1}	$56,31 \times 10^{-3}$	$81,72 \times 10^{-3}$	$98,23 \times 10^{-3}$	$71,47 \times 10^{-3}$	$70,51 \times 10^{-3}$
	R^2	0,8712	0,9682	0,9174	0,9523	0,9624
Premier ordre	$K_1 \text{ min}^{-1}$	$4,72 \times 10^{-3}$	$8,79 \times 10^{-3}$	$13,27 \times 10^{-3}$	$7,12 \times 10^{-3}$	$6,58 \times 10^{-3}$
	R^2	0,9087	0,9758	0,9589	0,9760	0,9810
Diffusion parabolique	$K_{\text{min}}^{1/2}$	$64,05 \times 10^{-3}$	$52,09 \times 10^{-3}$	$34,75 \times 10^{-3}$	$38,80 \times 10^{-3}$	$38,87 \times 10^{-3}$
	R^2	0,9779	0,9795	0,5507	0,8662	0,9163
Freundlich modifié	K_F	$88,56 \times 10^{-3}$	$48,70 \times 10^{-3}$	$34,93 \times 10^{-3}$	$38,21 \times 10^{-3}$	$37,82 \times 10^{-3}$
	R^2	0,9200	0,9921	0,9071	0,9490	0,9663

Les résultats de la cinétique de dégradation figure 85 (a, b, c et d) pour les composés ternaires BiOCl/Bi₂O₃/NTC-T montrent que plusieurs modèles sont en adéquation avec les données. Le Tableau XIX donne les valeurs des constantes de vitesse et des coefficients de corrélation pour les différents composés.

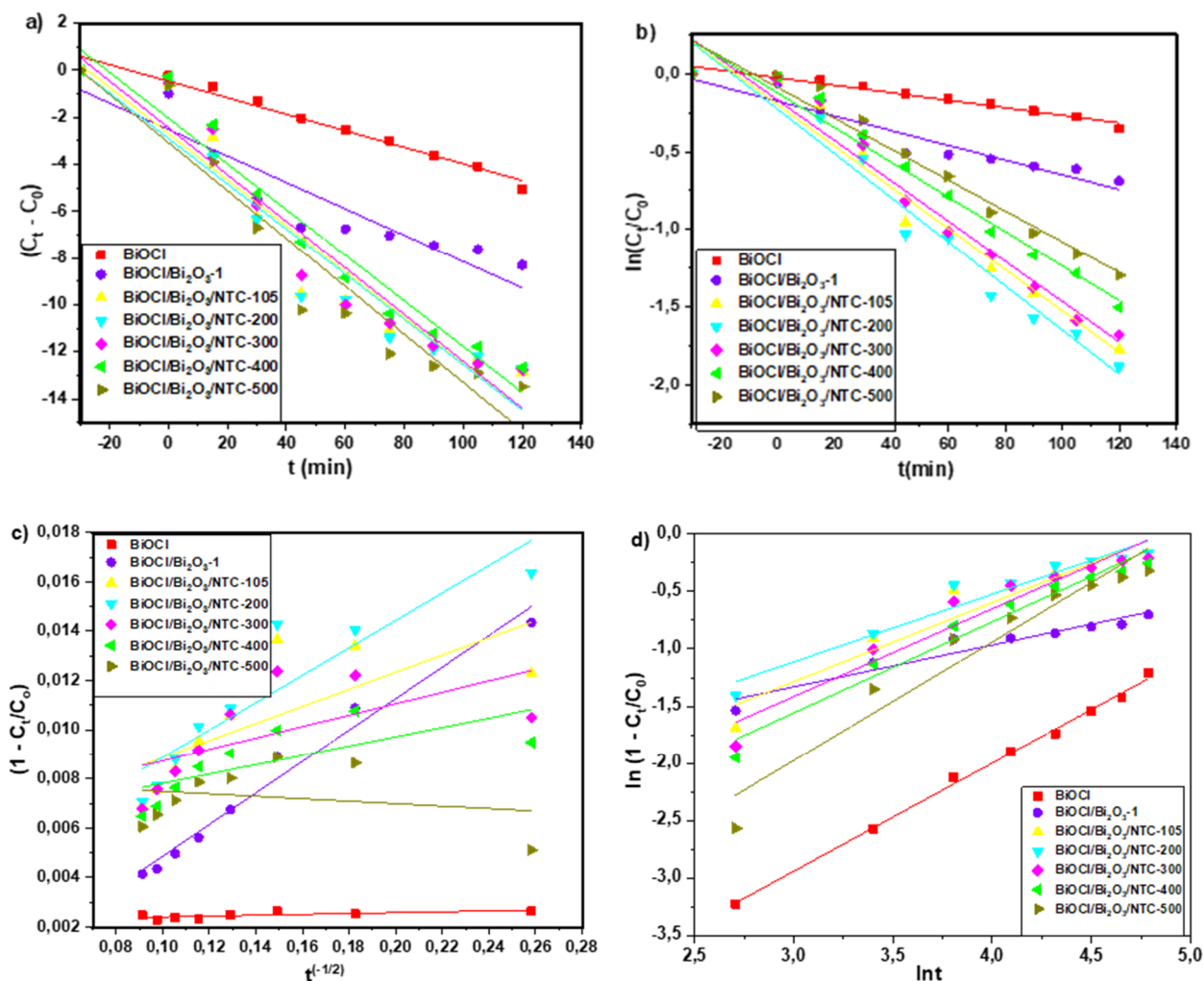


Figure 85 : Cinétique de dégradation photocatalytique des quatre modèles. (a) Ordre zéro, (b) premier ordre, (c) diffusion parabolique, et (d) modèles de Freundlich modifié du DCF sur **BiOCl/Bi₂O₃/NTC-T** à 5 % de Nanotubes de Carbone.

L'évolution des constantes de vitesse en fonction des températures de calcination des ternaires (Tableau XX) montre clairement que les constantes de vitesse des températures de calcination du composé ternaire BiOCl/Bi₂O₃/NTC-200 avec une valeur de $14,21 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ sont 3,78 et 3,44 fois meilleur que le précurseur et le composite binaire respectivement. Ceci atteste de l'efficacité de la méthode de synthèse simple utilisée, qui est optimale pour un faible pourcentage de nanotube de carbone utilisé et une température de calcination basse (105-200 °C).

Tableau XX: Constantes de vitesse et coefficients de corrélation des modèles cinétiques pour les catalyseurs BiOCl/Bi₂O₃/NTC-T pour 5 % de NTC dans la dégradation du DCF.

Catalyseurs		BiOCl/Bi ₂ O ₃	BiOCl/Bi ₂ O ₃	BiOCl/Bi ₂ O ₃	BiOCl/Bi ₂ O ₃	BiOCl/Bi ₂ O ₃
		/NTC-105	/NTC-200	/NTC-300	/NTC-400	/NTC-500
Zéro ordre	K ₀ .min ⁻¹	98,23 × 10 ⁻³	96,51 × 10 ⁻³	99,62 × 10 ⁻³	93,79 × 10 ⁻³	102,31 × 10 ⁻³
	R ²	0,9174	0,91292	0,9295	0,9531	0,9129
Premier ordre	K ₁ min ⁻¹	13,27 × 10 ⁻³	14,21 ,79 × 10 ⁻³	12,96 × 10 ⁻³	11,14 × 10 ⁻³	9,92 × 10 ⁻³
	R ²	0,9589	0,9573	0,9600	0,9635	0,9530
Diffusion parabolique	Kmin ^{1/2}	34,75 × 10 ⁻³	55,61 × 10 ⁻³	23,25 × 10 ⁻³	19,01 × 10 ⁻³	4,9 × 10 ⁻³
	R ²	0,5507	0,8450	0,39186	0,49726	0,04513
Freundlich modifié	K _F	34,93 × 10 ⁻³	56,022 × 10 ⁻³	24,48 × 10 ⁻³	19,47 × 10 ⁻³	6,18 × 10 ⁻³
	R ²	0,9071	0,9321	0,9200	0,9588	0,9267

Le modèle du pseudo-premier ordre stipule que : 1) La dégradation dépend de la concentration de diclofénac en solution. 2) L'étape limitante est la sorption à la surface du matériau. 3) L'oxydation du diclofénac se produit par photo-induite entre les particules photoactives et les réactifs [139]. Ces résultats montrent que le facteur clé de la photocatalyse avec les matériaux ternaires de cette étude est la sorption (adsorption-désorption) du polluant sur le matériau. Au vu de toutes les caractérisations, nous pouvons également constater la complexité du phénomène photocatalytique impliquant la combinaison de plusieurs facteurs. L'efficacité du meilleur matériau de cette étude, BiOCl/Bi₂O₃/NTC-200, est due non seulement à sa capacité à collecter les photons (E_g =2,64 eV) à une meilleure surface spécifique et à un meilleur volume de pores que les autres matériaux, mais aussi à une meilleure distribution des nanotubes de carbone à la surface par rapport aux autres ternaires. De plus, la présence de la phase cristalline β-Bi₂O₃ qui est surtout connue pour son efficacité en photocatalyse en lumière visible, montre que le réarrangement cristallin à cette température le rend meilleur que le ternaire à 105 °C.

III.8. Expériences de piégeage des espèces actives :

C'est un fait scientifique bien connu que l'essence de la dégradation photocatalytique est l'oxydation des molécules organiques par des espèces actives générées par les photocatalyseurs. Les expériences de dégradation et de COT ont montré que le composite BiOCl/β-Bi₂O₃/NTC-200 a un effet très significatif sur la dégradation du diclofénac. Pour

déterminer la contribution des espèces, les expériences photocatalytiques ont été répétées dans les conditions précédentes en présence de d'alcool ter-butyle (TBA), de benzoquinone (BQ), d'oxalate d'ammonium (OA) et de bromure de potassium (KBrO_3) afin de piéger respectivement les espèces, HO^\bullet , $\text{O}_2^{\bullet-}$, les trous h^+ et les électrons e^- .

La figure 86 (a) montre que l'ajout de TBA a conduit à une réduction de l'efficacité photocatalytique avec des pourcentages allant de 87 % à 29 %. Les courbes de dégradation de la figure 86 (b) montrent le rôle clé de HO^\bullet , dans le processus photocatalytique. De même, une diminution considérable de l'activité photocatalytique a été observée de 87 % à 47 % après l'ajout d'OA, ce qui indique que h^+ est une autre espèce oxydante majeure dans le matériau en présence de nanotubes de carbone activés. L'insertion de KBrO_3 a entraîné une diminution relative, montrant que le déplacement d'électrons participe relativement au processus, tandis que celle de BQ a montré une diminution négligeable, impliquant que $\text{O}_2^{\bullet-}$ n'est pas une espèce radicale active dans la photodégradation du diclofénac. Ces résultats nous permettent de supposer que les espèces actives influençant la plupart de la dégradation photooxydante du diclofénac sont HO^\bullet , et h^+ comme l'ont obtenu d'autres chercheurs [135].

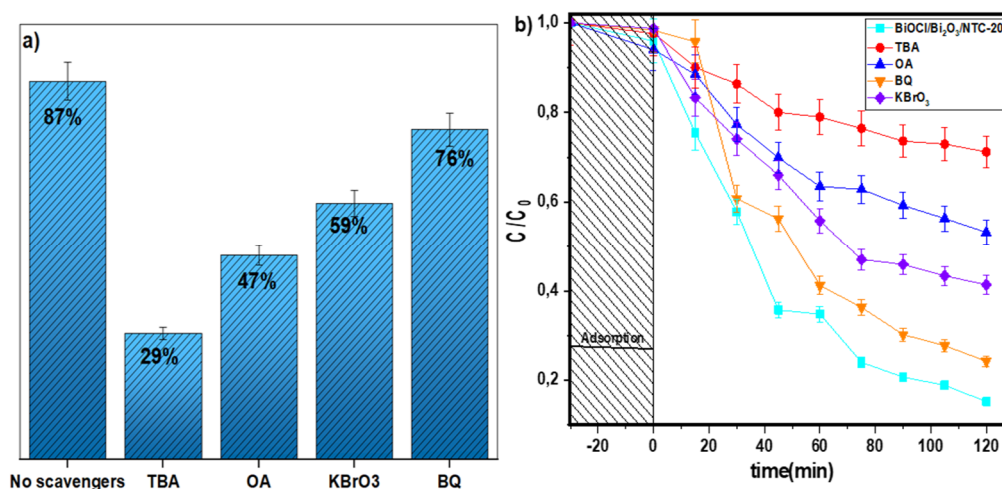


Figure 86 : a) Histogramme des pourcentages de dégradation en fonction des piègeurs par $\text{BiOCl/Bi}_2\text{O}_3/\text{NTC-200}$ ($C_0(\text{DCF}) = 15 \text{ mg.L}^{-1}$, dose de catalyseur = 0,5 g/L, CP= 5 mmol/L, temps d'irradiation = 2 h). b) Effet de divers piègeurs d'espèces actives sur la dégradation photocatalytique du diclofénac.

III.9. Analyse du mécanisme possible

Les niveaux relatifs des bandes d'énergie de deux matériaux dans une jonction sont des paramètres clés de la performance photocatalytique. Ce sont ces niveaux qui déterminent les directions des charges transmises et la réactivité des charges photo-induites. Les potentiels des

niveaux de liaison des bandes de valence (VB) et de conduction (CB) de BiOCl et Bi₂O₃ sont donnés par la formule suivante :

$$E_{VB} = X - E_e + 0,5E_g \dots\dots\dots(70)$$

$$E_{CB} = E_{VB} - E_g \dots\dots\dots(71)$$

Où X représente les électronégativités des semi-conducteurs qui sont X= 5,95 eV et X= 5 eV respectivement pour Bi₂O₃ et BiOCl [136] ; E_e est l'énergie libre des électrons à l'échelle de l'hydrogène (E_e = 4,5 eV vs NHE) ; E_g est l'énergie de la bande interdite des semi-conducteurs, qui dans cette étude est donnée par l'analyse DRS avec des valeurs de 3,59 eV et 2,80 eV, respectivement pour BiOCl et Bi₂O₃. Après calcul, nous obtenons des valeurs E_{VB} de 2,85 et 2,295 eV pour Bi₂O₃ et BiOCl, respectivement, tandis que les potentiels E_{CB} sont de 0,05 et -1,295 eV.

La figure 87 montre le mécanisme de photoréaction possible. Après exposition du composite BiOCl/β-Bi₂O₃/NTC-200 au simulateur solaire, l'illumination visible génère efficacement la transition des électrons de VB à CB pour les échantillons à faibles valeurs de bande interdite, résultant en une quantité égale de sites inoccupés. Bi₂O₃ sera excité par la lumière en raison de sa bande interdite inférieure (2,80 eV) capable d'accepter la lumière visible, et produira des paires électron-trou e⁻/h⁺. Par conséquent, les électrons excités ne peuvent pas être transférés vers la bande de conduction plus négative de BiOCl, laissant des trous dans la bande de valence de Bi₂O₃.

Certains de ces trous peuvent migrer de la bande de valence de Bi₂O₃ vers celle de BiOCl qui est moins positive. Les électrons photogénérés dans la bande de conduction de Bi₂O₃ iront vers les MWCNT qui fonctionnent comme un réservoir d'électrons et empêchent efficacement la recombinaison des porteurs de charge, augmentant ainsi la capacité photocatalytique parce que les électrons sont rapidement transférés vers les couches de MWCNT. En outre, le potentiel E⁰(O₂/H₂O₂ = 0,695 eV) est plus positif que le potentiel de la bande CB de Bi₂O₃ [162]. Ainsi, l'O₂ adsorbé à la surface de Bi₂O₃ subira une réduction pour produire de l'H₂O₂ qui réagira ensuite pour former de l'HO[•]. La bande de valence (VB) de Bi₂O₃ est plus positive que celle de HO[•] de E⁰(H₂O/HO[•] = 2,72 eV) et celle de BiOCl est plus positive que le E⁰(HO[•]/OH⁻ = 1,99 eV)[163]. Ainsi, une partie des trous créés sur le VB de Bi₂O₃ et BiOCl va oxyder la surface OH⁻ et l'eau adsorbée dans HO[•], ce qui est en accord avec les résultats du test de piégeage. Par conséquent, les HO[•] produits par les électrons agissent comme un agent oxydant qui réagit avec les molécules de diclofénac et les décompose en dioxyde de carbone et en eau, ce qui correspond aux valeurs correctes du COT. Les équations suivantes de 83 à 89 résument le mécanisme proposé :

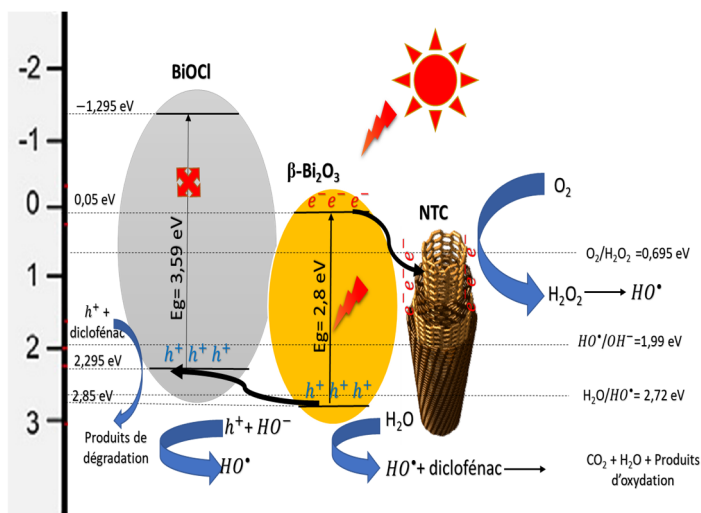
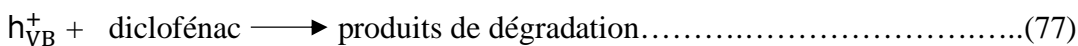
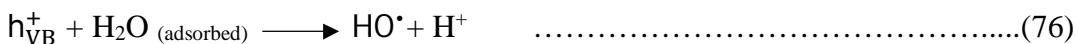
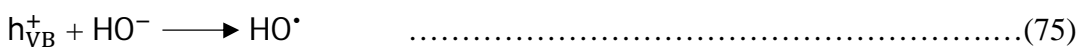


Figure 87 : Mécanisme de photocatalyse proposé pour la dégradation du diclofénac

III.10. Tests de recyclabilité du composite BiOCl/ β -bi₂O₃/NTC-200

Une excellente recyclabilité des photocatalyseurs est essentielle pour leur utilisation à long terme. Plusieurs cycles de photodégradation ont été effectués sur le matériau BiOCl/Bi₂O₃/NTC-200 (figure 88). La photodégradation n'a pas changé après 3 cycles, et même après 5 cycles, le pourcentage de dégradation était proche de 70 %, ce qui est encore très appréciable. Ceci montre que le matériau est efficace et stable, démontrant la stabilité des phases cristallines métastables (β -Bi₂O₃) qui restent stables dans le matériau en présence des nanotubes de Carbone.

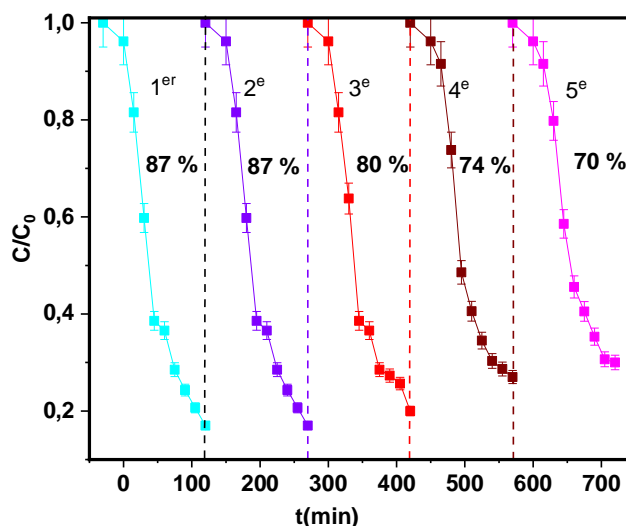


Figure 88 : Tests de stabilité de BiOCl/β-Bi₂O₃/NTC-200 avec le DCF

Pour estimer l'efficacité du composite BiOCl/β-Bi₂O₃/NTC-200, son activité photocatalytique a été comparée à des études bibliographiques. L'activité photocatalytique de cette étude est l'une des plus élevées avec un simulateur solaire pour 15 mg/L de diclofénac, comme le montre le tableau XXI. Ces résultats montrent que BiOCl/β-Bi₂O₃/NTC-200 peut éliminer efficacement le diclofénac de l'eau. Les pourcentages d'activité plus élevés de certains catalyseurs peuvent être attribués soit à l'exposition à la lumière UV qui est très dangereuse pour l'environnement, soit à des variations dans les conditions opératoires telles qu'une concentration initiale plus faible de polluants, une proportion plus élevée de catalyseur ou des temps d'irradiation nettement plus longs que dans notre étude.

Tableau XXI. Comparaison avec des études bibliographiques pour la dégradation photocatalytique du diclofénac.

photocatalyseur	Polluant	Concentration initiale (mg/L)	Teneur en catalyseur (g/L)	Temp s (min)	Pourcentage (%)	Conditions D'expériences	Références
BiOCl/Bi ₂ O ₃ /NT C- 200	Diclofénac	15	0,5	120	87	Simulateur solaire Tube TC-L LED 36W, λ _{max} = 300–800 nm	Cette Thèse
WKg-C ₃ N ₄	Diclofénac	10	0,5	120	86	Simulateur solaire 500 W xenon lamp λ _{max} = 300–800 nm	[139]
TiO ₂ -WO ₃	Diclofénac	25	0,6	270	92	Lampe aux halogénures métalliques lumière visible (400 W)	[164]
CeZn0,1	Diclofénac	10	0,5	120	70	Simulateur solaire 1500 W xenon lamp (765 W/m ²) λ _{max} = 300–800 nm)	[165]
TiO ₂ @rGO	Diclofénac	10	0,5	58	90	UV-a lamp de 365 nm	[166]
BiOCl-GO	Diclofénac	25	1	180	47.88	Spectre visible de la lumière du soleil (≈ 17.38 mW cm ⁻²)	[167]

Conclusion partielle

Il ressort de cette étude, au vu des résultats de minéralisation photocatalytique des deux composites ternaires similaires que le catalyseur BiOCl/β-Bi₂O₃/NTC-200 est un candidat potentiel pour la dépollution des eaux usées chargées de polluants pharmaceutiques (diclofénac de sodium), par photocatalyse solaire et ceci d'autant plus que c'est le composite ayant une température de calcination basse et un faible pourcentage de nanotubes de carbone utilisé avec succès pendant au moins cinq cycles successifs sans aucune perte notable de performances. Ce qui montre qu'une réutilisation de ce catalyseur est possible pour la dégradation photocatalytique du diclofénac ; le prix du catalyseur ne doit pas être un fardeau pour un procédé catalytique donné. La photocatalyse solaire va 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 de notre pays Cameroun (région du Nord). Elle s'inscrit dans une perspective de développement durable utilisant le soleil comme source d'énergie renouvelable.

**CONCLUSION GENERALE ET
PERSPECTIVES**

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

L'objectif principal de cette thèse était d'obtenir des matériaux photosensibles pour la dépollution des eaux par le procédé de photocatalyse avec utilisation directe des rayons électromagnétiques provenant des radiations solaires. Il a été développé dans ce travail une nouvelle approche pour la synthèse des composites binaires et ternaires notamment les $\text{BiOCl}/\alpha,\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ et les $\text{BiOCl}/\alpha,\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3/\text{NTC}$. Il était donc question de mettre sur pied une méthode de synthèse efficace mais peu onéreuse, consistant à une étape de réduction du Bismuth dans la matrice du BiOCl puis une étape d'oxydation du bismuth réduit en $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ dans le composite binaire.

Le deuxième challenge relatif à ce travail était de synthétiser par la même méthode un matériau ternaire de type $\text{BiOCl}/\alpha,\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3/\text{NTC}$ possédant au sein de sa structure les nanotubes de carbone, qui ont favorisé la formation de la phase $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ qui est généralement métastable mais qu'on devait trouver à température basse de calcination. Ce qui à notre connaissance n'avait pas encore fait l'objet d'une synthèse ou d'une étude particulière. La première étape de ce travail a consisté à déterminer lors de l'étape de réduction, la concentration d'agent réducteur NaBH_4 adéquate pour la réduction d'une partie du bismuth dans la matrice de BiOCl afin de déterminer l'effet de la concentration d'agent réducteur sur le type de matériau obtenu. Une fois l'étape d'oxydation étant franchie, il était question d'évaluer également l'effet de la température de calcination sur les matériaux obtenus au vu de son impact sur les réarrangements des phases cristallines des oxydes de bismuth (III).

Les caractérisations par DRX ont montré une stabilité thermique évidente et une faible transformation de la phase tétragonale du BiOCl en la phase monoclinique $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$. De plus, la méthode utilisée se montre sélective à la vue des six oxydes de Bismuth (III) existant et ce à des températures basses à savoir 105 et 200 °C. Le composé $\text{BiOCl}/\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-C}$ avec 0,015 M d'agent réducteur et une température de calcination de 105 °C s'est montré avec les pics les plus cristallisés avec la présence la plus marquée de $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ au sein des binaires.

Les images obtenues par la MEB ont montré une bonne présentation des particules de BiOCl qui constituent la matrice de base. Elles ont également révélé le développement des oxydes de Bismuth (III) sous forme de bâtonnets qui s'enchevêtrent dans le BiOCl . Pour les composites $\text{BiOCl}/\alpha,\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3/\text{NTC}$ on observe les fils de nanotubes de carbone qui s'enchevêtrent dans la matrice du matériau avec la meilleure dispersion de ces derniers avec un faible pourcentage de 5 % introduits pour éviter une agglomération au-delà de ce pourcentage.

La XPS et l'UV-visible réflectance ont révélé que la méthode de synthèse des matériaux composite mise en œuvre dans ce travail a permis l'apparition de particules de Bi^0 et la présence des nanotubes de Carbone a permis de déplacer dans la région du visible la capacité du BiOCl qui n'agit que dans l'ultraviolet.

Les analyses d'impédancimétrie ont montré que la présence de Bi^0 augmente la réponse du photocourant, diminue l'impédance de transfert de charge et augmente la densité des porteurs de charge.

Pour évaluer les capacités d'adsorption des différents matériaux, des expériences en mode BATCH ont été effectués sur le BiOCl , le meilleur binaire et ternaire après des tests. Les études d'adsorption de la rhodamine B ont montré une capacité d'adsorption plus élevée pour les composés ternaires grâce à la formation en surface des NTCs des groupes fonctionnels qui ont amélioré leur dispersion dans la matrice et améliorer la surface spécifique. La méthode de réduction/oxydation pour obtenir les composites a permis d'accroître considérablement leur capacité d'adsorption qui est passée de 29 à 75 %, du BiOCl au binaire et de 75 % à 95 % pour le matériau ternaire avec à peine 5 % de nanotubes de carbone introduits. La modélisation par les isothermes a montré qu'il y a l'adsorption chimique intervenant fortement dans le processus des trois matériaux, ce qui est attribuable à leur hétérogénéité de surface comme le montrent les analyses par microscopie à balayage des trois matériaux.

L'étude de minéralisation photocatalytique du diclofénac sous irradiation UV a montré que la transformation du BiOCl en composite binaire a permis d'accroître la capacité photocatalytique du précurseur. Pour le composite $\text{BiOCl}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ -1, on a 50 % de dégradation avec un décalage d'à peine 10 % avec la minéralisation qui est de 40 % au lieu de 22 % pour le BiOCl . La température de 105 °C qui permet d'avoir de meilleurs résultats photocatalytiques démontre que la méthode utilisée nécessite de très basses températures pour une formation optimale d'un produit efficient.

La minéralisation des composites ternaires a démontré une augmentation nette de l'activité photocatalytique mais aussi une minéralisation plus grande par rapport aux composés binaires. Les deux matériaux qui se dégagent sont les composés $\text{BiOCl}/\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{NTC}$ -105 et $\text{BiOCl}/\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{NTC}$ -200. Leurs pourcentages de dégradation sont de 86 et 87 % respectivement et les minéralisations de 79 % et 81 %. Ces résultats en deux heures montrent que la présence de la phase β - Bi_2O_3 lui permet d'être le meilleur photocatalyseur de toute l'étude. Les modélisations cinétiques des quatre modèles utilisés ont prouvé que les valeurs de constante de vitesse les plus élevées sont celles du $\text{BiOCl}/\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{NTC}$ -200 qui est le matériau le plus

prometteur de l'étude. La photodégradation n'a pas changé après 3 cycles, et même après 5 cycles, le pourcentage de dégradation était proche de 70 %, ce qui est encore très appréciable.

Nous pouvons dire que les résultats obtenus après notre étude peuvent être qualifiés de très importants, encourageants, et originaux, parce qu'ils mettent un accent sur la valorisation des méthodes simples des composés efficaces sous radiation solaire.

En guise de perspective nous recommandons :

- D'effectuer les analyses de microscopie électronique à transmission de nos échantillons pour avoir une meilleure vue-image des matériaux performants.
- D'effectuer les analyses xrd des différents matériaux pour une idée plus sensible de l'état de cristallinité des matériaux, au vue de la perception très exigüe des polymorphes α, β - Bi_2O_3 pas très évidents à déceler
- Identifier les sous-produits de dégradation formés au cours du traitement photocatalytique en utilisant l'analyse LC-MS. Ceci devra être entrepris afin de pouvoir mettre en évidence leurs toxicités sur l'environnement
- Il est également intéressant d'appliquer les résultats obtenus à grande échelle. Cela, à travers la conception d'un photo réacteur pilote à lit fixe pour le traitement des effluents industriels. Afin d'assurer le traitement en continu, ce réacteur devra être automatisé et hybride utilisant à la fois les deux sources d'irradiation, le solaire pour la journée et l'artificielle pour la nuit. Cette approche permettrait de traiter efficacement les rejets réels bio récalcitrants notamment ceux de l'industrie. Dans ce contexte, l'exploitation du rayonnement solaire est très attrayante particulièrement dans un pays comme le Cameroun (région du Nord) où le potentiel solaire est très important.

REFERENCES

REFERENCES

- [1] ERRAIS E. Réactivité de surface d'argiles naturelles Etude de l'adsorption de colorants anioniques. Thèse de Doctorat. Université de Strasbourg, 2011.
- [2] Nadjet HADJ SALAH. Etude de la dégradation photocatalytique de polluants organiques en présence de dioxyde de titane, en suspension aqueuse et en lit fixe. Thèse de Doctorat. UNIVERSITÉ DE GRENOBLE, n.d, 2012.
- [3] Wang X, Wang X, Tian W, Meng A, Li Z, Li S, et al. High-energy ball-milling constructing P-doped g-C₃N₄/MoP heterojunction with MoN bond bridged interface and Schottky barrier for enhanced photocatalytic H₂ evolution. *Applied Catalysis B: Environmental* 2022;303:120933.
- [4] Garg D. Adsorptive removal of dyes from aqueous solution using Cu-BTC and Commercial Activated Carbon. Bachelor of Technology in Chemical Engineering. NATIONAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY ROURKELA, 2012.
- [5] Barka N, Qourzal S, Assabbane A, Nounah A, Ait-Ichou Y. Factors influencing the photocatalytic degradation of Rhodamine B by TiO₂-coated non-woven paper. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 2008;195:346–51.
- [6] Gul S, Gul H, Gul M, Khattak R, Rukh G, Khan MS, et al. Enhanced adsorption of rhodamine B on biomass of cypress/false cypress (*chamaecyparis lawsoniana*) fruit: Optimization and kinetic study. *Water* 2022;14:2987.
- [7] Nastiti A, Riyanto AR, Supriatin A, Roosmini D, Kusumah SW, Milhan R, et al. Self-Reported Pharmaceutical Storage, Use, and Improper Disposal to The Environment Among Urban Parents in Indonesia. vol. 1111, IOP Publishing; 2022, p. 012045.
- [8] Sone P-MAK, Nguela CBD, Fotsop CG, Abega AV, Tamo AK, Kouotou D, et al. Innovative ternary bismuth oxychloride/bismuth oxide/carbon nanotubes induced excellent solar light-driven activity toward photomineralisation of diclofenac: Impact of metastable β -Bi₂O₃ inserted and electron-hole separation. *Results in Chemistry* 2024;7:101497.
- [9] Alessandretti I, Rigueto CVT, Nazari MT, Rosseto M, Dettmer A. Removal of diclofenac from wastewater: A comprehensive review of detection, characteristics and tertiary treatment techniques. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2021;9:106743.
- [10] Cantarella M, Carroccio SC, Dattilo S, Avolio R, Castaldo R, Puglisi C, et al. Molecularly imprinted polymer for selective adsorption of diclofenac from contaminated water. *Chemical Engineering Journal* 2019;367:180–8.

- [11] Suarez S, Lema JM, Omil F. Pre-treatment of hospital wastewater by coagulation–flocculation and flotation. *Bioresource Technology* 2009;100:2138–46.
- [12] Alvarado-Camacho C, Castillo-Araiza CO, Ruiz-Martínez RS. Degradation of Rhodamine B in water alone or as part of a mixture by advanced oxidation processes. *Chemical Engineering Communications* 2022;209:69–82.
- [13] Benaissa A. Etude de la dégradation photocatalytique d'un colorant synthétique et d'un tensioactif. Thèse de Doctorat. Université Mentouri, Constantine, 2011.
- [14] Oudghiri-Hassani H, Rakass S, Al Wadaani FT, Al-Ghamdi KJ, Omer A, Messali M, et al. Synthesis, characterization and photocatalytic activity of α -Bi₂O₃ nanoparticles. *Journal of Taibah University for Science* 2015;9:508–12.
- [15] Chu Y-C, Lee G-J, Chen C-Y, Ma S-H, Wu JJ, Horng T-L, et al. Preparation of bismuth oxide photocatalyst and its application in white-light LEDs. *Journal of Nanomaterials* 2013;2013:7–7.
- [16] Liu Y, Zhu Y, Xu J, Bai X, Zong R, Zhu Y. Degradation and mineralization mechanism of phenol by BiPO₄ photocatalysis assisted with H₂O₂. *Applied Catalysis B: Environmental* 2013;142:561–7.
- [17] Jin X, Zhong J, Zhang S. Ionic liquids assisted preparation of BiPO₄ photocatalyst with enhanced photocatalytic activity for tetracycline and rhodamine B removal. *Environmental Technology* 2023;44:2669–78.
- [18] El Aouni A, El Ouardi M, Arab M, Saadi M, Haspel H, Kónya Z, et al. Design of Bismuth Tungstate Bi₂WO₆ Photocatalyst for Enhanced and Environmentally Friendly Organic Pollutant Degradation. *Materials* 2024;17:1029.
- [19] Mane P, Bagal IV, Bae H, Burungale V, Cha A-N, Ryu S-W, et al. Rationally engineered BiVO₄ micro-leaves as a bifunctional photocatalyst for highly durable solar water treatment and water splitting. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2022;10:106946.
- [20] Vahabirad S, Nezamzadeh-Ejhi A. Co-precipitation synthesis of BiOI/(BiO)₂CO₃: brief characterization and the kinetic study in the photodegradation and mineralization of sulfasalazine. *Journal of Solid State Chemistry* 2022;310:123018.
- [21] Cui ZK, Hu EK, Li SL. Modification of BiOCl nanosheets with Bi₂O₃ nanoparticles by a facile two step method and the enhanced photocatalytic performance of the composites. *Journal of Nano Research* 2017;46:203–11.
- [22] Liu Z, Nie H, Kong B, Xu X, He F, Wang W. Enhanced visible-light photocatalytic activity of BiOBr/BiOCl heterojunctions: A hybrid density functional investigation on the

- key roles of crystal facet and I-doping. *International Journal of Hydrogen Energy* 2024;51:733–47.
- [23] Ma D, Zhong J, Li J, Burda C, Duan R. Preparation and photocatalytic performance of MWCNTs/BiOCl: Evidence for the superoxide radical participation in the degradation mechanism of phenol. *Applied Surface Science* 2019;480:395–403.
- [24] Tuo B, Shi X, Tian J, Wang J. Preparation and characterization of BiOCl/TiO/MMT composite materials. *Materials Science-Poland* 2023;41:354–67.
- [25] Zulkiflee A, Khan MM, Khan A, Khan MY, Dafalla HDM, Harunsani MH. Sn-doped BiOCl for photoelectrochemical activities and photocatalytic dye degradation under visible light. *Heliyon* 2023;9.
- [26] Chai SY, Kim YJ, Jung MH, Chakraborty AK, Jung D, Lee WI. Heterojunctioned BiOCl/Bi₂O₃, a new visible light photocatalyst. *Journal of Catalysis* 2009;262:144–9.
- [27] Hoff BL, Cheng G, Villalpando G, Yuan F, Yao N, Schoop LM. Chemically exfoliated nanosheets of β -Bi₂O₃. *J Phys Mater* 2022;5:044004.
- [28] Harwig HA. On the Structure of Bismuthsesquioxide: The α , β , γ , and δ -phase. *Zeitschrift Anorg Allge Chemie* 1978;444:151–66.
- [29] Stephen Hull,*a Stefan T. Norberg,ab Matthew G. Tucker,a Sten G. Eriksson,b Chris E. Mohned and Svein Stølen. Neutron total scattering study of the δ and β phases of Bi₂O₃ - Dalton Transactions (RSC Publishing). *Dalton Trans* 2009:8737–45.
- [30] Yashima M, Ishimura D. Crystal structure and disorder of the fast oxide-ion conductor cubic Bi₂O₃. *Chemical Physics Letters* 2003;378:395–9.
- [31] Guenther G, Guillon O. Solid state transitions of Bi₂O₃ nanoparticles. *Journal of Materials Research* 2014;29:1383–92.
- [32] Iyyapushpam S, Nishanthi ST, Padiyan DP. Synthesis of β -Bi₂O₃ towards the application of photocatalytic degradation of methyl orange and its instability. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 2015;81:74–8.
- [33] Ma H, Yang S, li M, Tang X, Xia Z, Dai R. Preparation and photocatalytic antibacterial mechanism of porous metastable β -Bi₂O₃ nanosheets. *Ceramics International* 2021;47.
- [34] Wang D, Yu X, Feng Q, Lin X, Huang Y, Huang X, et al. In-situ growth of β -Bi₂O₃ nanosheets on g-C₃N₄ to construct direct Z-scheme heterojunction with enhanced photocatalytic activities. *Journal of Alloys and Compounds* 2020;859:157795.
- [35] Lauret J-S. Etude des propriétés optiques des nanotubes de carbone. Thèse de doctorat, Université Pierre et marie Curie-Paris VI, 2003.

- [36] Pras M. Influence de l'état de dispersion de nanotubes de carbone sur leur relargage et aérosolisation lors de la sollicitation tribologique de nanocomposites MWNT/polymère. Thèse de Doctorat. INSA de Lyon, 2013.
- [37] Vijayan B, Dimitrijevic N, Finkelstein Shapiro D, Wu J, Gray K. Coupling Titania Nanotubes and Carbon Nanotubes To Create Photocatalytic Nanocomposites. *ACS Catalysis* 2012;2:223–9.
- [38] Su M, He C, Zhu L, Sun Z, Shan C, Zhang Q, et al. Enhanced adsorption and photocatalytic activity of BiOI-MWCNT composites towards organic pollutants in aqueous solution. *J Hazard Mater* 2012;229–230:72–82.
- [39] Ouyang K, Xie S, Ma X. Photocatalytic activity of TiO₂ supported on multi-walled carbon nanotubes under simulated solar irradiation. *Ceramics International* 2013;39:7531–6.
- [40] Periasamy AP, Yang S, Chen S-M. Preparation and characterization of bismuth oxide nanoparticles-multiwalled carbon nanotube composite for the development of horseradish peroxidase based H₂O₂ biosensor. *Talanta* 2011;87:15–23.
- [41] Wang L. Design and Development of Bismuth Oxyhalides Photocatalysts with High Solar-energy Conversion Efficiency. Thèse de Doctorat. UNIVERSITY OF WOLLONGONG, 2018.
- [42] Arthur RB. Development of bismuth oxyhalide photocatalysts for environmental and industrial applications. Thèse de Doctorat. The University of Maine, 2019.
- [43] Gao M, Zhang D, Pu X, Li M, Yu YM, Shim JJ, et al. Combustion synthesis of BiOCl with tunable percentage of exposed {001} facets and enhanced photocatalytic properties. *Journal of the American Ceramic Society* 2015;98:1515–9.
- [44] Pare B, Joshi V, Piplode S. Synthesis of nano BiOCl, characterization and application in photocatalytic degradation of toluidine blue in solar light. *International Journal of Engineering Sciences & Research Technology* 2017;6:564–8.
- [45] Wu W, Song Y, Bai L, Chen Z, Sun H, Zhen G, et al. Graphene oxide-BiOCl nanoparticle composites as catalysts for oxidation of volatile organic compounds in nonthermal plasmas. *ACS Applied Nano Materials* 2020;3:9363–74.
- [46] Kumar R, Taleb MA, Barakat MA, Al-Mur B. Design of BiOCl/WO₃@ Polyaniline Organic–Inorganic Nanocomposite Photocatalyst for the Efficient Decontamination of 2-Chlorophenol from Wastewater. *Catalysts* 2023;13:175.
- [47] Eberl J. Visible light photo-oxidations in the presence of bismuth oxides. Thèse de Doctorat. Friedrich-Alexander-Universitaet Erlangen-Nuernberg (Germany), 2008.

- [48] Thompson M. Synthesis And Characterisation of δ - Bi_2O_3 Related Materials Stabilised By Substitutions Of Ca, Ga, Nb And Re. Thèse de Doctorat. Université de BIRMINGHAM, 2010.
- [49] Xiong Y, Wu M, Ye J, Chen Q. Synthesis and luminescence properties of hand-like α - Bi_2O_3 microcrystals. *Materials Letters* 2008;62:1165–8.
- [50] Iyyapushpam S, Nishanthi S, Padiyan DP. Synthesis of room temperature bismuth oxide and its photocatalytic activity. *Materials Letters* 2012;86:25–7.
- [51] Metz R, Morel J, Puyane R, Hassanzadeh M. Microstructure evolution of the full transition of bismuth metal to a bismuth oxide particulate. *Journal of the European Ceramic Society* 2006;26:3741–4.
- [52] Leontie L, Caraman M, Alexe M, Harnagea C. Structural and optical characteristics of bismuth oxide thin films. *Surface Science* 2002;507:480–5.
- [53] Hu H-X, Qiu K-Q, Xu G-F. Preparation of nanometer δ - and β -bismuth trioxide by vacuum vapor-phase oxidation. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 2006;16:173–7.
- [54] Synthesis of ω - Bi_2O_3 micropyramids with excellent photocatalytic properties - Xu - 2020 - *Micro & Nano Letters* - Volume15, Issue4, 2020.
- [55] Maruyama Y, Izawa C, Watanabe T. Synthesis of by the flux method. *International Scholarly Research Notices* 2012;2012.
- [56] Yilmaz S, Turkoglu O, Belenli I. Synthesis of β -Phase (Bi_2O_3) $1-x$ (Dy_2O_3) x ($0.01 < x < 0.10$) System and Measurement of Oxygen Ionic Conductivity. *Advances in Materials Science and Engineering* 2007;
- [57] Leontie L, Caraman M, Rusu G. On the photoconductivity of Bi_2O_3 in thin films. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* 2000;2:385–90.
- [58] Anilkumar M, Pasricha R, Ravi V. Synthesis of bismuth oxide nanoparticles by citrate gel method. *Ceramics International* 2005;31:889–91.
- [59] Mane V, Dake D, Raskar N, Sonpir R, Stathatos E, Dole B. A review on Bi_2O_3 nanomaterial for photocatalytic and antibacterial applications. *Chemical Physics Impact* 2024;8:100517.
- [60] Anderson AM, Blazek JM, Garg P, Payne BJ, Mohan RS. Bismuth (III) oxide perchlorate promoted rearrangement of epoxides to aldehydes and ketones. *Tetrahedron Letters* 2000;41:1527–30.
- [61] Ardelean I, Griguta L. EPR and magnetic susceptibility studies of B_2O_3 - Bi_2O_3 - Gd_2O_3 glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* 2007;353:2363–6.

- [62] Beausoleil J. Synthèse de nanotubes de carbone multi-parois sur supports pulvérulents et étude des mécanismes de croissance catalytique. Thèse de Doctorat. Toulouse, INPT, 2010.
- [63] Du B. Functionalization of Multi-walled Carbon Nanotubes and Localization of Functionalized Multi-walled Carbon Nanotubes in an SAN/PPE Blend. Thèse de Doctorat. University of Hamburg, 2013.
- [64] Sadegh H, SHAHRYARI GR. Functionalization of carbon nanotubes and its application in nanomedicine: A review. *Nanomedicine Journal* 2015;2:231–48.
- [65] Nguyen VH, Shim J-J. Green synthesis and characterization of carbon nanotubes/polyaniline nanocomposites. *Journal of Spectroscopy* 2015;2015:1–9.
- [66] Popov VN. Carbon nanotubes: properties and application. *Materials Science and Engineering: R: Reports* 2004;43:61–102.
- [67] Toma FM. Covalently functionalized carbon nanotubes and their biological applications 2009.
- [68] Odom TW, Huang J-L, Kim P, Lieber CM. Structure and electronic properties of carbon nanotubes. *The Journal of Physical Chemistry B* 2000;104:2794–809.
- [69] Haddad R. Fonctionnalisation de nanotubes de carbone pour le développement de bio-architectures affines: application aux biocapteurs. Thèse de Doctorat. INPG GRENOBLE, 2010.
- [70] Miyata Y, Mizuno K, Kataura H. Purity and defect characterization of single-wall carbon nanotubes using Raman spectroscopy. *Journal of Nanomaterials* 2011;2011.
- [71] Marchand M. Synthèse in-situ et caractérisation de nanotubes de carbone individuels sous émission de champ. Thèse de Doctorat. Université de Lyon, 2009.
- [72] Ando Y, Zhao X. Synthesis of carbon nanotubes by arc-discharge method. *New Diamond and Frontier Carbon Technology* 2006;16:123–38.
- [73] Rafique MMA, Iqbal J. Production of carbon nanotubes by different routes-a review. *Journal of Encapsulation and Adsorption Sciences* 2011;1:29.
- [74] Kong J, Cassell AM, Dai H. Chemical vapor deposition of methane for single-walled carbon nanotubes. *Chemical Physics Letters* 1998;292:567–74.
- [75] Hachimi A, Merzougui B, Hakeem A, Laoui T, Swain GM, Chang Q, et al. Synthesis of nitrogen-doped carbon nanotubes using injection-vertical chemical vapor deposition: effects of synthesis parameters on the nitrogen content. *Journal of Nanomaterials* 2015;16:425–425.

- [76] Luo Y, Wang X, He M, Li X, Chen H. Synthesis of high-quality carbon nanotube arrays without the assistance of water. *Journal of Nanomaterials* 2012;2012:4–4.
- [77] Purohit R, Purohit K, Rana S, Rana R, Patel V. Carbon nanotubes and their growth methods. *Procedia Materials Science* 2014;6:716–28.
- [78] Mostofizadeh A, Li Y, Song B, Huang Y. Synthesis, properties, and applications of low-dimensional carbon-related nanomaterials. *Journal of Nanomaterials* 2011;2011:1–21.
- [79] Li Y-L, Shen M-Y, Su H-S, Chiang C-L, Yip M-C. A study on mechanical properties of CNT-reinforced carbon/carbon composites. *Journal of Nanomaterials* 2012;2012:11–11.
- [80] Yang Q-S, Li B-Q, He X-Q, Mai Y-W. Modeling the mechanical properties of functionalized carbon nanotubes and their composites: design at the atomic level. *Advances in Condensed Matter Physics* 2014;2014.
- [81] Imani Yengejeh S, Delgado JM, de Lima AGB, Öchsner A. Numerical simulation of the vibration behavior of curved carbon nanotubes. *Advances in Materials Science and Engineering* 2014;2014.
- [82] Slobodian P, Riha P, Olejnik R, Kovar M, Svoboda P. Thermoelectric properties of carbon nanotube and nanofiber based ethylene-octene copolymer composites for thermoelectric devices. *Journal of Nanomaterials* 2013;2013:5–5.
- [83] Raniszewski G, Miaskowski A, Wiak S. The application of carbon nanotubes in magnetic fluid hyperthermia. *Journal of Nanomaterials* 2015;2015:6–6.
- [84] Fisher C, Rider AE, Han ZJ, Kumar S, Levchenko I, Ostrikov K. Applications and nanotoxicity of carbon nanotubes and graphene in biomedicine. *Journal of Nanomaterials* 2012;2012:1–19.
- [85] Elhissi A, Ahmed W, Hassan IU, Dhanak V, D'Emanuele A. Carbon nanotubes in cancer therapy and drug delivery. *Journal of Drug Delivery* 2012;2012.
- [86] Kuzmany H, Kukovec A, Simon F, Holzweber M, Kramberger C, Pichler T. Functionalization of carbon nanotubes. *Synthetic Metals* 2004;141:113–22.
- [87] Landois P. Synthèse, fonctionnalisation et impact sur l'environnement de nanotubes de carbone. Thèse de Doctorat. UNIVERSITÉ DE TOULOUSE, 2008.
- [88] Paunović P, Dimitrov AT, Popovski O, Slavcheva E, Grozdanov A, Lefterova E, et al. Effect of activation/purification of multiwalled carbon nanotubes (MWCNTs) on the activity of non-platinum based hypo-hyper d-electrocatalysts for hydrogen evolution. *Materials Research Bulletin* 2009;44:1816–21.

- [89] Park S-H, Bandaru PR. Improved mechanical properties of carbon nanotube/polymer composites through the use of carboxyl-epoxide functional group linkages. *Polymer* 2010;51:5071–7.
- [90] Michálek M, Bredol M. Incorporation of functionalized multiwall carbon nanotubes into a polyurethane matrix. *Advances in Materials Science and Engineering* 2013;2013.
- [91] Mushtaq F, Guerrero M, Sakar MS, Hoop M, Lindo AM, Sort J, et al. Magnetically driven Bi₂O₃/BiOCl-based hybrid microrobots for photocatalytic water remediation. *Journal of Materials Chemistry A* 2015;3:23670–6.
- [92] Wang C, Shao C, Liu Y, Zhang L. Photocatalytic properties BiOCl and Bi₂O₃ nanofibers prepared by electrospinning. *Scripta Materialia* 2008;59:332–5.
- [93] Etogo A, Hu E, Zhou C, Zhong Y, Hu Y, Hong Z. Facile fabrication of mesoporous BiOCl/(BiO)₂CO₃/Bi₂O₃ ternary flower-like heterostructured microspheres with high visible-light-driven photoactivity. *Journal of Materials Chemistry A* 2015;3:22413–20.
- [94] Zhao Q, Liu X, Xing Y, Liu Z, Du C. Synthesizing Bi₂O₃/BiOCl heterojunctions by partial conversion of BiOCl. *Journal of Materials Science* 2017;52:2117–30.
- [95] Zidan M, WeeTee T, Zainal Z, Abdullah AH, Goh JK. Electrocatalytic oxidation of ascorbic acid mediated by lithium doped microparticles Bi₂O₃/MWCNT modified glassy carbon electrode. *International Journal of Electrochemical Science* 2010;5:501–8.
- [96] Zhu L, Wang L, Bing N, Li P, Wang L, Huang C, et al. In situ synthesis of N-doped carbon nanotubes–BiOCl nanocomposites and their synergistic photocatalytic performance. *RSC Advances* 2016;6:2926–34.
- [97] Sattar M. Adsorption studies of Rhodamine B and Pb²⁺ ions using poly (lactic acid)/activated carbon composite beads form prepared by phase inversion method. *Thèse de Doctorat*. Prince of Songkla University, 2017.
- [98] Hashim N. Visible light driven photocatalysis for degradation of diclofenac 2016.
- [99] Borromeo LE, Bongat LP, Nuñez JPS, Mendiolo KF, Balisnomo JR. Ultraviolet Light (UV)-Induced Photocatalytic Degradation of Diclofenac Using Naturally Derived TiO₂@rGO Composite. *Open Access Library Journal* 2023;10:1–13.
- [100] Mugunthan E, Saidutta M, Jagadeeshbabu P. Visible light assisted photocatalytic degradation of diclofenac using TiO₂-WO₃ mixed oxide catalysts. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management* 2018;10:322–30.
- [101] Diane GUMUCHIAN. Developpement et Etude D'un Procédé D'oxydation Avancee De Traitement De L'eau Pour Composes Organiques Resistants Par Couplage Plasma/Catalyse. *Thèse De Doctorat*. Université Pierre Et Marie Curie, 2014.

- [102] Muller EB, Stouthamer AH, van Verseveld HW, Eikelboom DH. Aerobic domestic waste water treatment in a pilot plant with complete sludge retention by cross-flow filtration. *Water Research* 1995;29:1179–89.
- [103] Acero JL, Benitez FJ, Real FJ, Roldan G. Kinetics of aqueous chlorination of some pharmaceuticals and their elimination from water matrices. *Water Res* 2010;44:4158–70.
- [104] Müller A, Weiss SC, Beißwenger J, Leukhardt HG, Schulz W, Seitz W, et al. Identification of ozonation by-products of 4- and 5-methyl-1H-benzotriazole during the treatment of surface water to drinking water. *WATER RES* 2012;46:679–90.
- [105] Ménana HADDOU. Dégradation de dérivés de l'acide benzoïque par les procédés d'oxydation avancée en phase homogène et hétérogène : procédés Fenton, photo-Fenton et photocatalyse | Semantic Scholar. Thèse de Doctorat. UNIVERSITÉ DE TOULOUSE, 2010.
- [106] Pouran SR, Aziz AA, Daud WMAW, Embong Z. Niobium substituted magnetite as a strong heterogeneous Fenton catalyst for wastewater treatment. *Applied Surface Science* 2015;351:175–87.
- [107] Aneggi E, Cabbai V, Trovarelli A, Goi D. Potential of ceria-based catalysts for the oxidation of landfill leachate by heterogeneous Fenton process. *Int J Photoenergy* 2012;2012:1–8.
- [108] Nogueira AE, Castro IA, Giroto AS, Magriotis ZM. Heterogeneous Fenton-like catalytic removal of methylene blue dye in water using magnetic nanocomposite (MCM-41/magnetite). *Journal of Catalysts* 2014;2014.
- [109] KOUOTOU Daouda. Optimisation Des Conditions De Preparation Des Charbons Actifs A Base Des Dechets De Coques De Noix De Palme Par La Methode Des Plans D'experiences: Application A L'elimination Des Polluants Des Eaux. Thèse de Doctorat. Université de Yaoundé 1, 2013.
- [110] NDI Julius NSAMI. Textural properties and adsorption characteristics of activated carbon prepared from cola (*c. acuminata*) nut shells: Application for the elimination of methylene blue from aqueous solution. Thèse de Doctorat. Université de Yaoundé 1, 2014.
- [111] Moulay-Rachid BABAA. Contribution à l'étude de l'adsorption physique de gaz sur les nanotubes de carbone mono- et multiparois. Thèse de Doctorat. Université Henri Poincaré, 2004.

- [112] Ikhlass MARZOUK TRIFI. Etude de l'élimination du chrome (VI) par adsorption sur l'alumine activée et par dialyse ionique croisée. Thèse de Doctorat. Université de Tunis El-Mana et Université Paris-Est Créteil, 2012.
- [113] Roop Chand Bansal; Meenakshi Goyal. Activated carbon adsorption. Taylor&Francis Group. Etats-Unis: 2005.
- [114] Mahamudur I. Development of adsorption media for removal of lead and nitrate from water. Thèse de Doctorat. National Institute of Technology ROURKELA, 2008.
- [115] Ehiomogue P, Ahuchaogu II, Ahaneku IE. REVIEW OF ADSORPTION ISOTHERMS MODELS. Acta Technica Corviniensis-Bulletin of Engineering 2021;14.
- [116] Adolphe KSP-M, Merlain TG, Blaise LNR, Desire BBP, Julius N, Daouda K, et al. Kinetics and equilibrium studies of the adsorption of nickel (II) ions from aqueous solution onto modified natural and synthetic iron oxide. International Journal of Basic and Applied Sciences 2015;4:277.
- [117] Ghaedi M, Sadeghian B, Pebdani AA, Sahraei R, Daneshfar A, Duran C. Kinetics, thermodynamics and equilibrium evaluation of direct yellow 12 removal by adsorption onto silver nanoparticles loaded activated carbon. Chemical Engineering Journal 2012;187:133–41.
- [118] Mbadcam JK, Anagho SG, Nsami JN, Kammegne AM. Kinetic and equilibrium studies of the adsorption of lead (II) ions from aqueous solution onto two Cameroon clays: Kaolinite and smectite. J Environ Chem Ecotoxicol 2011;3:290–7.
- [119] Foo K, Hameed B. Textural porosity, surface chemistry and adsorptive properties of durian shell derived activated carbon prepared by microwave assisted NaOH activation. Chemical Engineering Journal 2012;187:53–62.
- [120] Sarantopoulos C. Photocatalyseurs à base de TIO_2 préparés par infiltration chimique en phase vapeur (CVI) sur supports microfibreux. Thèse de Doctorat. Toulouse, INPT, 2007.
- [121] Becquerel E. La lumière, ses causes et ses effets. vol. 1. Firmin Didot frères, fils et cie; 1867.
- [122] Fujishima A, Honda K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. Nature 1972;238:37–8.
- [123] Induced Aqueous Synthesis of Metastable $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ Microcrystals for Visible-Light Photocatalyst Study | Crystal Growth & Design n.d. June 12, 2024).
- [124] Sun J, Zhang J, Zhang M, Antonietti M, Fu X, Wang X. Bioinspired hollow semiconductor nanospheres as photosynthetic nanoparticles. Nature Communications 2012;3:1139.

- [125] Zhang G, Lan Z-A, Lin L, Lin S, Wang X. Overall water splitting by Pt/gC₃N₄ photocatalysts without using sacrificial agents. *Chemical Science* 2016;7:3062–6.
- [126] Ameta P, Ameta R, Ameta R, Ameta SC. Use of semiconductor oxides in the photocatalytic reaction of sodium hexanitrocobaltate (III). *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 1997;103:133–6.
- [127] Liu X, Pan L, Zhao Q, Lv T, Zhu G, Chen T, et al. UV-assisted photocatalytic synthesis of ZnO–reduced graphene oxide composites with enhanced photocatalytic activity in reduction of Cr (VI). *Chemical Engineering Journal* 2012;183:238–43.
- [128] Li S. Structural design, characterization, and property investigation of iron oxide: nanoparticles with visible light photoactivity. Thèse de Doctorat. Université de Paul Verlaine-Metz et Northeastern University, 2009.
- [129] Huang G-F, Ma Z-L, Huang W-Q, Tian Y, Jiao C, Yang Z-M, et al. Ag₃PO₄ semiconductor photocatalyst: possibilities and challenges. *Journal of Nanomaterials* 2013;2013:1–1.
- [130] Piccirillo C, Dunnill CW, Pullar RC, Tobaldi DM, Labrincha JA, Parkin IP, et al. Calcium phosphate-based materials of natural origin showing photocatalytic activity. *Journal of Materials Chemistry A* 2013;1:6452–61.
- [131] Xu W, Kong JS, Chen P. Single-molecule kinetic theory of heterogeneous and enzyme catalysis. *The Journal of Physical Chemistry C* 2009;113:2393–404.
- [132] Chong MN, Jin B, Chow CW, Saint C. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: a review. *Water Research* 2010;44:2997–3027.
- [133] Uddin MJ, Islam MA, Haque SA, Hasan S, Amin MSA, Rahman MM. Preparation of nanostructured TiO₂-based photocatalyst by controlling the calcining temperature and pH. *International Nano Letters* 2012;2:1–10.
- [134] Karima B. Caractérisation et étude de la rétention des polluants organiques et inorganiques par des argiles locales. Thèse de Doctorat. : Université Salah Boubnider, 2013.
- [135] Shao X, Yang Y, Liu Y, Yan P, Zhou S, Isimjan TT, et al. Oxygen vacancy-rich N-doped carbon encapsulated BiOCl-CNTs heterostructures as robust electrocatalyst synergistically promote oxygen reduction and Zn-air batteries. *Journal of Colloid and Interface Science* 2022;607:826–35.
- [136] Bouziani A, Yahya M, Bianchi CL, Falletta E, Celik G. Ternary Polyaniline@ Bi₂O₃-BiOCl Nanocomposites as Innovative Highly Active Photocatalysts for the Removal of the Dye under Solar Light Irradiation. *Nanomaterials* 2023;13:713.

- [137] Kong S, An Z, Zhang W, An Z, Yuan M, Chen D. Preparation of hollow flower-like microspherical β - $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{BiOCl}$ heterojunction and high photocatalytic property for tetracycline hydrochloride degradation. *Nanomaterials* 2019;10:57.
- [138] Nguena KLT, Fotsop CG, Ngomade SBL, Tamo AK, Madu CA, Ezema F, et al. Mathematical modeling approach for the green synthesis of high-performance nanoporous zeolites Na-X optimized for water vapor sorption. *Materials Today Communications* 2023;37:107406.
- [139] Abega AV, Marchal C, Dziurla M-A, Dantio NCB, Robert D. Easy three steps gC_3N_4 exfoliation for excellent photocatalytic activity—An in-depth comparison with conventional approaches. *Materials Chemistry and Physics* 2023;304:127803.
- [140] Oprea B, Radu T, Simon S. XPS investigation of atomic environment changes on surface of B_2O_3 – Bi_2O_3 glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* 2013;379:35–9.
- [141] Caglar A, Kivrak H, Aktas N. The effect of titanium dioxide-supported CdSe photocatalysts enhanced for photocatalytic glucose electrooxidation under UV illumination. *International Journal of Hydrogen Energy* 2022;47:21130–45.
- [142] Al-Faiyz YS, Gouda M. Multi-Walled carbon nanotubes functionalized with hydroxamic Acid derivatives for the removal of lead from wastewater: kinetics, isotherm, and thermodynamic studies. *Polymers* 2022;14:3870.
- [143] Abega AV, Ngomo HM, Nongwe I, Mukaya HE, Sone P-MAK, Mbianda XY. Easy and convenient synthesis of CNT/ TiO_2 nanohybrid by in-surface oxidation of Ti^{3+} ions and application in the photocatalytic degradation of organic contaminants in water. *Synthetic Metals* 2019;251:1–14.
- [144] Wang Q, Wu H, Gao Q, Lin D, Fan Y, Duan R, et al. Fabrication of visible-light-active Bi/BiOI- Bi_2O_3 composite with enhanced photocatalytic activity. *Journal of Colloid and Interface Science* 2019;548:255–64.
- [145] Cai J, Xin W, Liu G, Lin D, Zhu D. Effect of calcination temperature on structural properties and photocatalytic activity of Mn-C-codoped TiO_2 . *Materials Research* 2016;19:401–7.
- [146] Nizam NUM, Hanafiah MM, Mahmoudi E, Halim AA, Mohammad AW. The removal of anionic and cationic dyes from an aqueous solution using biomass-based activated carbon. *Sci Rep* 2021;11:8623.
- [147] Kuo C-Y, Wu C-H, Wu J-Y. Adsorption of direct dyes from aqueous solutions by carbon nanotubes: Determination of equilibrium, kinetics and thermodynamics parameters. *Journal of Colloid and Interface Science* 2008;327:308–15.

- [148] Kim WJ, Pradhan D, Min B-K, Sohn Y. Adsorption/photocatalytic activity and fundamental natures of BiOCl and BiOCl_xI_{1-x} prepared in water and ethylene glycol environments, and Ag and Au-doping effects. *Applied Catalysis B: Environmental* 2014;147:711–25.
- [149] V. Selen, Ö. Güler, D. Özer, E. Evin,. Synthesized multi-walled carbon nanotubes as a potential adsorbent for the removal of methylene blue dye: kinetics, isotherms, and thermodynamics: *Desalination and Water Treatment: Vol 57 , No 19 - Get Access* 2016:8826–38.
- [150] Giles CH, Smith D, Huitson A. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. *Journal of Colloid and Interface Science* 1974;47:755–65.
- [151] Sadegh H, Ali GAM, Gupta VK, Makhlof ASH, Shahryari-ghoshekandi R, Nadagouda MN, et al. The role of nanomaterials as effective adsorbents and their applications in wastewater treatment. *J Nanostruct Chem* 2017;7:1–14.
- [152] Tsamo C, Kidwang GD, Dahaina DC. Removal of Rhodamine B from aqueous solution using silica extracted from rice husk. *SN Appl Sci* 2020;2:256.
- [153] Donatto AE, Nascimento MS, Lourenço JB, da Silva WL. Study of adsorption of rhodamine b dye using the residual biomass of MDF and porongo. *Int J Sci Res* 2019;10:31158.
- [154] Haring MM. *Colloid and capillary chemistry (Freundlich, Herbert)* 1926.
- [155] Foroutan R, Peighambaroust SJ, Peighambaroust SH, Pateiro M, Lorenzo JM. Adsorption of crystal violet dye using activated carbon of lemon wood and activated carbon/Fe₃O₄ magnetic nanocomposite from aqueous solutions: a kinetic, equilibrium and thermodynamic study. *Molecules* 2021;26:2241.
- [156] Damiyine B, Guenbour A, Boussen R. Rhodamine B adsorption on natural and modified Moroccan clay with cetyltrimethylammonium bromide: Kinetics, equilibrium and thermodynamics. *J Mater Environ Sci* 2017;8:860–71.
- [157] Errassifi F. Mécanismes d'adsorption du risédronate par des phosphates de calcium biologiques: Applications aux biomatériaux. Thèse de Doctorat. Université Cadi Ayya de Marrakech, 2011.
- [158] Mekhalef Benhafsa F, Kacha S, Leboukh A, Belaid KD. Étude comparative de l'adsorption du colorant Victoria Bleu Basique à partir de solutions aqueuses sur du carton usagé et de la sciure de bois. *rseau* 2018;31:109–26.

- [159] Ghemit R. Préparation et caractérisation des matériaux à structures lamellaires modifiées: Etudes d'adsorption et de libération des médicaments anti-inflammatoires. Thèse de Doctorat. UNIVERSITE FERHAT ABBAS –SETIF-1, 2018.
- [160] Álvarez-Torrellas S, Rodríguez A, Ovejero G, García J. Comparative adsorption performance of ibuprofen and tetracycline from aqueous solution by carbonaceous materials. *Chemical Engineering Journal* 2016;283:936–47.
- [161] Torrellas SA, Rodriguez AR, Escudero GO, Martín JMG, Rodriguez JG. Comparative evaluation of adsorption kinetics of diclofenac and isoproturon by activated carbon. *Journal of Environmental Science and Health, Part A* 2015;50:1241–8.
- [162] Koe WS, Lee JW, Chong WC, Pang YL, Sim LC. An overview of photocatalytic degradation: photocatalysts, mechanisms, and development of photocatalytic membrane. *Environmental Science and Pollution Research* 2020;27:2522–65.
- [163] Guo F, Chen J, Zhao J, Chen Z, Xia D, Zhan Z, et al. Z-scheme heterojunction g-C₃N₄@PDA/BiOBr with biomimetic polydopamine as electron transfer mediators for enhanced visible-light driven degradation of sulfamethoxazole. *Chemical Engineering Journal* 2020;386:124014.
- [164] Mugunthan E, Saidutta M, Jagadeeshbabu P. Visible light assisted photocatalytic degradation of diclofenac using TiO₂-WO₃ mixed oxide catalysts. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management* 2018;10:322–30.
- [165] Abbadi M, Abega AV, Nguela CBD, Laghzizil A, Didier R. Enhanced Diclofenac Photomineralization under Solar Light Using Ce_{1-x}Zn_xO_{2-x} Solid Solution Catalysts: Synergistic Effect of Photoexcited Electrons and Oxygen Vacancies. *Catalysts* 2023;13:1181.
- [166] Borromeo LE, Bongat LP, Nuñez JPS, Mendiolo KF, Balisnomo JR. Ultraviolet Light (UV)-Induced Photocatalytic Degradation of Diclofenac Using Naturally Derived TiO₂@rGO Composite. *Open Access Library Journal* 2023;10:1–13.
- [167] Rashid J, Karim S, Kumar R, Barakat M, Akram B, Hussain N, et al. A facile synthesis of bismuth oxychloride-graphene oxide composite for visible light photocatalysis of aqueous diclofenac sodium. *Scientific Reports* 2020;10:14191.

ANNEXES

ANNEXES

ANNEXE A : donnés enregistrées

Tableau A-1 : temps de contact

temps	abs BiOCl	Qt	abs Binaire	Qt	abs ternaire	Qt
0	0	0		0	0	0
5	1,431	0,421	0,761	2,398	0,53	2,983
10	1,373	0,586	0,593	2,855	0,361	3,463
15	1,306	0,776	0,611	2,806	0,3	3,636
20	1,229	0,995	0,646	2,710	0,295	3,651
30	1,229	0,995	0,534	3,015	0,257	3,759
40	1,229	0,995	0,504	3,097	0,246	3,790
50	1,229	0,995	0,482	3,157	0,225	3,850
60	1,229	0,995	0,513	3,072	0,245	3,793

Tableau A-2 : influence de la masse d'adsorbant

masse	Abs BiOCl	Qe	% ads	Abs Binaire	Qe	% ads	Abs ternaire	Qe	% ads
0,01	1,462	1,665	8,323	1,3	3,967	19,837	1,172	5,787	28,934
0,02	1,433	1,038	10,384	1,088	3,490	34,904	0,975	4,294	42,935
0,03	1,368	1,000	15,004	0,834	3,530	52,957	0,699	4,170	62,552
0,04	1,318	0,928	18,557	0,688	3,167	63,333	0,442	4,041	80,817
0,05	1,229	0,995	24,883	0,513	3,031	75,771	0,245	3,793	94,819

Tableau A-3 : influence de la concentration initiale de Rhodamine B

C ₀	abs BiOCl	Qe	abs Binaire	Qe	abs ternaire	Qe
2,5	0,448	1,078	0,344	2,557	0,297	3,225
5	0,858	0,250	0,679	2,795	0,597	3,960
7,5	1,204	0,332	0,892	4,767	0,758	6,672
10	1,462	1,665	1,369	2,986	1,172	5,787
15	1,797	6,903	1,72	7,997	1,61	9,561
18	2,24	6,606	2,16	7,743	2,092	8,709

Tableau A-4 : influence du pH de la solution de Rhodamine B

pH	abs BiOCl	Ce	Qe	abs Binaire	Ce	Qe	abs ternaire	Ce	Qe
2	1,79	11,499	7,002	1,706	10,902	8,196	1,589	10,070	9,859
4	1,777	11,407	7,187	1,62	10,291	9,419	1,51	9,509	10,982
6	1,828	11,769	6,462	1,664	10,603	8,793	1,703	10,881	8,239
8	1,838	11,840	6,320	1,725	11,037	7,926	1,686	10,760	8,480
9	1,83	11,783	6,434	1,732	11,087	7,827	1,69	10,788	8,424

Tableau A-5 : Influence de la concentration d'agent réducteur des composites binaires BiOCl/Bi₂O₃-X sur la dégradation du Diclofénac

temps	Abs BiOCl	C/Co	Abs BiOCl/ Bi ₂ O ₃ -A	C/Co	Abs BiOCl/ Bi ₂ O ₃ -B	C/Co	ABS BiOCl/ Bi ₂ O ₃ -C	C/Co	Abs BiOCl /Bi ₂ O ₃ -D	C/Co
-30	0,483	1	0,451	1	0,467	1	0,473	1	0,435	1
0	0,475	0,986	0,444	0,986	0,449	0,966	0,441	0,941	0,408	0,946
15	0,461	0,960	0,430	0,900	0,403	0,880	0,358	0,785	0,365	0,860
30	0,441	0,924	0,411	0,884	0,394	0,864	0,298	0,673	0,346	0,821
45	0,418	0,881	0,389	0,841	0,361	0,801	0,258	0,599	0,321	0,771
60	0,401	0,850	0,374	0,800	0,345	0,770	0,256	0,596	0,295	0,720
75	0,387	0,825	0,360	0,765	0,318	0,720	0,247	0,579	0,266	0,661
90	0,366	0,786	0,341	0,726	0,297	0,680	0,233	0,553	0,251	0,631
105	0,352	0,760	0,327	0,697	0,271	0,631	0,228	0,544	0,245	0,620
120	0,320	0,702	0,298	0,662	0,266	0,620	0,207	0,503	0,236	0,600

Tableau A-6 : Influence de la température de calcination des composites binaires BiOCl/Bi₂O₃-T sur la dégradation du Diclofénac

temps	Abs	C/C ₀	Abs	C/C ₀	Abs	C/C ₀	Abs	C/C ₀	Abs	C/C ₀
	BiOCl/ /Bi ₂ O ₃ -1		BiOCl/ /Bi ₂ O ₃ -2		BiOCl/ Bi ₂ O ₃ -3		BiOCl/ Bi ₂ O ₃ -4		BiOCl/ /Bi ₂ O ₃ -5	
-30	0,473	1	0,425	1	0,457	1	0,441	1	0,419	1
0	0,441	0,941	0,415	0,981	0,429	0,946	0,434	0,986	0,412	0,986
15	0,358	0,785	0,339	0,825	0,384	0,860	0,386	0,890	0,366	0,900
30	0,298	0,673	0,289	0,721	0,364	0,821	0,384	0,887	0,364	0,874
45	0,258	0,599	0,273	0,689	0,338	0,771	0,361	0,841	0,342	0,868
60	0,256	0,596	0,257	0,656	0,312	0,720	0,344	0,807	0,326	0,850
75	0,247	0,579	0,244	0,629	0,281	0,661	0,325	0,770	0,308	0,804
90	0,233	0,553	0,226	0,593	0,265	0,631	0,302	0,723	0,285	0,771
105	0,228	0,544	0,217	0,573	0,259	0,620	0,280	0,681	0,265	0,720
120	0,207	0,503	0,212	0,563	0,249	0,600	0,265	0,650	0,250	0,692

Tableau A-7 : Influence de la teneur en nanotube de carbone des composites ternaires BiOCl/Bi₂O₃/NTC-X sur la dégradation du Diclofénac

temps	Abs	C/C ₀	Abs	C/C ₀	Abs	C/C ₀	Abs	C/C ₀
	BiOCl/ Bi ₂ O ₃ / NTC-3%		BiOCl/ Bi ₂ O ₃ / NTC-5%		BiOCl/ Bi ₂ O ₃ / NTC-7%		BiOCl/ Bi ₂ O ₃ / NTC-10%	
-30	0,451	1	0,435	1	0,444	1	0,467	1
0	0,428	0,956	0,415	0,962	0,413	0,938	0,420	0,912
15	0,340	0,785	0,343	0,815	0,360	0,833	0,378	0,833
30	0,272	0,652	0,234	0,598	0,273	0,663	0,301	0,687
45	0,237	0,585	0,129	0,386	0,240	0,597	0,268	0,625
60	0,204	0,519	0,119	0,366	0,213	0,544	0,234	0,560
75	0,181	0,475	0,079	0,285	0,187	0,493	0,204	0,504
90	0,140	0,395	0,058	0,243	0,168	0,456	0,186	0,471
105	0,102	0,321	0,040	0,207	0,146	0,412	0,172	0,443
120	0,088	0,293	0,022	0,170	0,125	0,370	0,148	0,397

Tableau A-8 : Influence de la température de calcination des composites ternaires BiOCl/Bi₂O₃/NTC-T sur la dégradation du Diclofénac

temps	Abs	C/C ₀	Abs	C/C ₀	Abs	C/C ₀	Abs	C/C ₀	Abs	C/C ₀
	BiOCl/ Bi ₂ O ₃ / NTC- 105		BiOCl/ Bi ₂ O ₃ / NTC-200		BiOCl/ Bi ₂ O ₃ / NTC-300		BiOCl/ Bi ₂ O ₃ / NTC-400		BiOCl/ Bi ₂ O ₃ / NTC- 500	
-30	0,435	1	0,419	1	0,441	1	0,460	1	0,447	1
0	0,415	0,962	0,399	0,960	0,423	0,965	0,452	0,984	0,427	0,9872
15	0,343	0,815	0,300	0,755	0,362	0,842	0,386	0,858	0,322	0,9234
30	0,234	0,598	0,216	0,579	0,256	0,634	0,291	0,677	0,232	0,7409
45	0,129	0,386	0,109	0,357	0,160	0,443	0,225	0,551	0,119	0,6004
60	0,119	0,366	0,105	0,348	0,120	0,363	0,177	0,458	0,115	0,5183
75	0,079	0,285	0,053	0,240	0,095	0,313	0,127	0,363	0,059	0,4106
90	0,058	0,243	0,037	0,207	0,064	0,253	0,100	0,312	0,043	0,3595
105	0,040	0,207	0,028	0,189	0,040	0,205	0,082	0,277	0,033	0,3139
120	0,022	0,170	0,010	0,152	0,031	0,187	0,053	0,223	0,015	0,2737

Tableau A-9 : récapitulatif des bandes gap d'énergie des matériaux

composés	BiOCl	BiOCl/ Bi ₂ O ₃	BiOCl/Bi ₂ O ₃ / CNT-3%	BiOCl/Bi ₂ O ₃ / CNT-5%	BiOCl/Bi ₂ O ₃ / CNT-7 %	BiOCl/Bi ₂ O ₃ / CNT-10 %
	Eg (eV)	3,59	3,52	2,74	2,49	2,4
échantillons	BiOCl/Bi₂O₃/ CNT-200	BiOCl/Bi₂O₃/ CNT-300	BiOCl/ Bi₂O₃/ CNT-400	BiOCl/Bi₂O₃/ CNT-500	Bi₂O₃	
Eg (eV)	2,64	2,86	3,12	3,28	2,8	

ANNEXE B Quelques Appareillages du laboratoire de Chimie-Physique de L'université de YOUNDE I



B-1 ETUVE

B-2 Four de calcination

B-3 Expériences pH-métrique

[Article publié relatif à ce travail](#)



Innovative ternary bismuth oxychloride/bismuth oxide/carbon nanotubes induced excellent solar light-driven activity toward photomineralisation of diclofenac: Impact of metastable β -Bi₂O₃ inserted and electron-hole separation

Paul-Michel Adolphe Kouoh Sone^a, Christian Brice Dantio Nguela^a, Cyrille Ghislain Fotsop^b, Aimé Victoire Abega^c, Arnaud Kamdem Tamo^d, Daouda Kouotou^a, Ndi Julius Nsami^{a,*}

^a Laboratory of Applied Physical and Analytical Chemistry, Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Science, University of Yaounde 1, P.O. Box 812, Yaoundé, Cameroon

^b Institute of Chemistry, Faculty of Process and Systems Engineering, Universität Platz 2, 39106 Magdeburg, Germany

^c Department of Chemistry, Faculty of Sciences, University of Douala, Douala P.O. Box 24157, Cameroon

^d Institute of Microsystems Engineering IMTEK, University of Freiburg, 79110 Freiburg, Germany

ARTICLE INFO

Keywords:

Photocatalysis
Carbon nanotubes
Bismuth oxychloride
Bismuth oxide
Diclofenac

ABSTRACT

Solar energy-utilizing photocatalysts for water purification remain essential for environmental sustainability. This report presents new concepts in bismuth oxychloride/oxide/carbon nanotubes. (BiOCl/Bi₂O₃/CNT) composites, synthesized through a chemical deposition method involving BiOCl in a carbon nanotube bath, followed by surface reduction/oxidation steps. The impact of nanotube ratio and calcination temperature were explored. Characterization involved ultraviolet–visible diffuse reflectance spectroscopy (UV–vis DRS), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX), elemental mapping, N₂ adsorption/desorption analysis, and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). XRD analysis revealed in-situ formation of α and β -Bi₂O₃ phases, rendering the composite more responsive to visible light at 200 °C. Carbon nanotubes reduced the band gap of ternary composites, yielding lower band gap energies in the visible range compared to BiOCl and Bi₂O₃. XPS analysis identified metallic Bi⁰ particles, enhancing electron mobility and charge separation. The synergy of BiOCl/Bi₂O₃/CNT-200 material significantly improved diclofenac degradation under solar simulator irradiation. Total organic carbon (TOC) analysis demonstrated 81 % mineralization with the BiOCl/Bi₂O₃/CNT-200 material. Active species trapping revealed the crucial roles of HO[•] radicals and h⁺ holes in pollutant degradation. The presence of the normally metastable β -Bi₂O₃ phase at 200 °C enhanced solar simulation efficiency, while carbon nanotubes acted as electron reservoirs, aided by Bi⁰ particles. The present study sets out an efficient composite synthesis approach for the photomineralization of complex pharmaceutical compounds.

1. Introduction

For several decades, the development of the pharmaceutical industries has improved the global health of the population. However, the dumping of their chemical products due to inappropriate treatment circuits after use poses environmental problems [1–3]. Pharmaceutical products contained in wastewater are dangerous to human health, marine fauna, and aquatic flora and are non-biodegradable [4,5]. Among these compounds, diclofenac is a non-steroidal pharmaceutical

compound characterized by low biodegradability, high water solubility, high polarity, high bioaccumulative potential, and persistence in the environment [6]. To overcome these drawbacks, a number of scientists have used various methods to eliminate diclofenac, including adsorption, coagulation, ozonation, and membrane processes [7–10]. As these methods result in pollution displacement, sludge, or partial degradation [11], several studies are turning to photocatalysis using semiconductors under the effect of visible light. This method oxidizes organic pollutants, with the possibility of mineralization [12,13]. As an alternative to the

* Corresponding author.

E-mail address: bigpielo2002@yahoo.com (N.J. Nsami).

<https://doi.org/10.1016/j.rechem.2024.101497>

Received 15 February 2024; Accepted 22 March 2024

Available online 16 April 2024

2211-7156/© 2024 The Author(s). Published by Elsevier B.V. This is an open access article under the CC BY-NC license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>).

most commonly used photocatalyst TiO_2 , which is only active under ultraviolet light, bismuth-based semiconductors are attracting increasing attention for the degradation of organic pollutants in visible light. Bismuth(III) oxides have good activity in visible light, a high refractive index, and high photoluminescence, hence their applications as superconducting materials [14–16]. Several of its oxides (BiPO_4 [17], Bi_2WO_6 [18], BiVO_4 [19], $\text{BiOI}/(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ [20]) were synthesized studying defect modifications, heterojunction formation, phase-junctions, surface plasmon resonance, Schottky junction and proved their worth in photocatalysis using UV light. BiOCl also stands out for its exceptional photocatalytic capabilities, as well as its low cost and high stability [21]. However, there are limits to its effectiveness in visible light (which accounts for 46 % of sunlight) and the rapid recombination of photogenerated charges (e^-/h^+), which considerably reduces its photocatalytic performance, requiring researchers to form more effective composites [21]. BiOCl composites include $\text{BiOBr}/\text{BiOCl}$ heterojunctions, [22], $\text{MWCNTs}/\text{BiOCl}$ [23], $\text{BiOCl}/\text{TiO}_2/\text{MMT}$ [24], Sn-doped BiOCl [25], $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{BiOCl}$ [26].

Although effective, many of these composites require rather complex methods and the combination of multiple techniques (ultrasound, centrifugation and thermolysis). Recently, researchers have obtained $\text{BiOCl}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ composites using very simple oxidation–reduction methods, making it possible to combine the photocatalytic properties of BiOCl and Bi_2O_3 , with the capacity to absorb part of the visible lighting ($\lambda \leq 440 \text{ nm}$; $2.6 < E_g < 2.8$) [27]. Unfortunately, these materials are limited by the low photocatalytic contribution of Bi_2O_3 in the composite, which is only effective in its β -polymorph (metastable), and it is difficult to obtain using simple synthesis methods. To remedy this, the combination of $\text{BiOCl}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ compounds with a material such as carbon nanotubes (CNT) seems extremely promising, given the qualities of the latter [23], namely their optical, chemical, and electrochemical properties and their ability to conduct electrons to prevent the recombination of holes and electrons. Unfortunately, the association of CNT with bismuth oxides ($\text{BiOCl}/\text{Bi}_2\text{O}_3$) has been little studied. The existing works on $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{CNT}$ composites have not studied the synthesis conditions in depth and were only interested in their use as electrodes without evaluating the photocatalytic properties [26,27]. As for compounds BiOCl/CNT [23], good photocatalytic results have been obtained under ultraviolet light; however, the composites have never been tested on pharmaceutical pollutants, and only the degradation capacity has been evaluated without taking an interest in mineralization, which is a major environmental aspect. These limits can be overcome by intercalating Bi_2O_3 in the composite, a study that has never been conducted to date.

The present work is based on the synthesis by a two-step method of the in-situ reduction/oxidation of BiOCl in the presence of carbon nanotubes. The intercalation of oxides $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ and $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ occurred between the carbon nanotubes and the BiOCl matrix to reduce the recombination rate of photogenerated electron/hole pairs and increase the mineralization yield of diclofenac under solar irradiation. The composites synthesized were characterized by various methods, including Brunauer-Emmett-Teller N_2 adsorption/desorption analysis, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), X-ray diffraction (XRD), fourier transform infrared (FTIR), diffuse reflectance spectra (UV–vis DRS), electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and SEM/EDX-mapping (scanning electron microscopy). The designed composites were further investigated for their ability to induce the photomineralization of diclofenac.

2. Experimental section

2.1. Materials

The chemical reagents used in this study include: Sodium borohydride (99 %, Sigma-Aldrich), Nitric acid (purity ≥ 65 %, Sigma-Aldrich), bismuth (III) chloride (98 %, Alpha-Aesar), NaOH (MERCK Company), Ethanol (Sigma-Aldrich, 99.5 %), Diclofenac (Sigma-Aldrich, 98 %), and

commercial pristine multiwall carbon nanotubes (Sigma-Aldrich). All the solutions prepared were made with distilled water as the solvent.

2.2. Activation of carbon nanotubes

High-purity commercial pristine carbon nanotubes were analytical grade from Sigma-Aldrich comagny and treated with nitric acid under reflux according to the following protocol [28]: 5 g of pure carbon nanotubes were refluxed in concentrated nitric acid (69–72 %) for 5 h at 120°C . After cooling, the product was washed with distilled water to remove the excess acidity then dried at 105°C overnight. The final product was placed in a desiccator and labelled CNT for further investigation.

2.3. Synthesis of the photocatalyst $\text{BiOCl}/\text{Bi}_2\text{O}_3$

Commercial bismuth (III) chloride (98 %) was used as precursor material without any modification. The synthesis procedure of $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{BiOCl}$ heterojunctions was as follows: 1.02 g of BiOCl salt were poured in a baker followed by addition of 80 mL of NaBH_4 (at different concentration) under vigorous stirring for 30 min. To this solution, we followed by an oxidation step by adding 80 mL of NaOH (0.2 M) under magnetic stirring for 10 min. After being washed with distilled water, the various precipitates were heated at different temperatures for 4 h. The different samples were tested to the degradation of diclofenac and the best binary $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{BiOCl}$ has been used for the rest of the comparative study with the ternary product synthesised in the similar conditions.

2.4. Synthesis of the ternary photocatalyst $\text{BiOCl}/\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{CNT}$

In a typical procedure, 0.1 g of activated carbon nanotubes (CNT) was taken and poured into 50 mL of ethanol, stirred for 1 h to ensure excellent dispersion (solution A). To be precise, aliquots of 1.02 g of BiOCl salt were taken and added to solution A under magnetic stirring for 30 min, during which the carbon nanotubes were chemically deposited on the BiOCl (solution B). Then, a reduction step is followed by adding 80 mL of NaBH_4 into solution B at a concentration of 0.015 mol/L under vigorous stirring for 30 min to reduce Bismuth (III) (solution C). This is quickly followed by an oxidation step to convert partially reduced bismuth (III) into Bi_2O_3 . To do this, the product from solution C was placed under magnetic stirring for 10 min with 80 mL of 0.2 mol/L NaOH (oxidation step for the formation of $\text{BiOCl}/\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{CNT}$). After being washed with distilled water, the various precipitates obtained were heated for 4 h at 105°C and labeled $\text{BiOCl}/\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{CNT-X}$ (where $X = 3\%$, 5% , 7% , 10%), with X representing the theoretical mass percentage of CNT relative to BiOCl . Temperature effect was studied following the same procedure of ternary compounds synthesis, except for the last step where, at a selected ratio, precipitates were calcined at different temperatures to obtain $\text{BiOCl}/\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{CNT-T}$ ($T = 200, 300, 400, \text{ and } 500^\circ\text{C}$).

2.5. Characterisation

X-ray diffraction patterns were recorded using a Rigaku Miniflex I diffractometer (Rigaku Corporation, Tokyo, Japan) (cathode $\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 0.154056 \text{ nm}$). Crystal size was estimated using Debye-Scherrer equation. Sample morphology and elemental composition were determined by scanning electron microscopy (SEM) using an energy-dispersive X-ray spectrometer (PHILIPS XL30S-FEG scanning electron microscope). Textural properties were obtained using the ASAP-2020 analyzer from Micromeritics. The specific surface area was calculated using the Brunauer-Emmett-Teller (BET) equation from the physisorption of N_2 at 77 K . FT-IR spectra of the materials were recorded at room temperature in the wavelength range $400\text{--}4000 \text{ cm}^{-1}$ using a Thermo Fisher Nicolet S10 spectrophotometer. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) measurements were carried out using an ultra-high vacuum (UHV)

spectrometer equipped with a VSW-class WA hemispherical electron analyzer. The X-ray source was a double X-ray lamp Al K α (1486.6 eV) as incident radiation. The general high-resolution spectra were recorded in constant energy mode (100 and 20 eV, respectively). To correct for shifts in binding energy due to electrostatic charge, the C1s peak at 284.9 eV was used as an internal reference, characteristic of the binding energy of the hybridized Csp². The electrochemical impedance spectroscopy experiment was carried out in a 0.1 M KCl solution containing 10⁻³ M of ions [Fe(CN)₆]³⁻ in a frequency range from 0.01 Hz to 10 kHz, using a PalmSens potentiostat equipped with PS trace 4.2 connected to a computer (see Fig. 1).

2.6. Photocatalytic test

First, 100 mg of photocatalyst (0.5 g/L) was added to a solution of sodium diclofenac (200 mL, 15 mg/L) in a 400 mL Pyrex beaker. The suspension was stirred in the dark for 30 min to reach adsorption-desorption equilibrium. The solution was then irradiated using a Tube TC-L LED 36 W solar simulator ($\lambda_{\text{max}} = 300\text{--}800$ nm). The distance between the light source and the suspension was 20 cm. At regular irradiation intervals, samples were taken using a syringe followed by filtration with a 0.22 μm Millipore filter, then analyzed using a PerkinElmer UV WinLab Data Processor and Viewer version 1.01.00 spectrophotometer at 276 nm. The total organic carbon (TOC) concentration was assessed using a Shimadzu TOC-L (Shimadzu Corporation, Kyoto, Japan). To demonstrate the efficiency of the catalyst, direct photolysis of sodium diclofenac in water was carried out using solar irradiation. This operation was conducted before any photocatalytic experiments to assess its contribution to the degradation of the chosen drug under the operating conditions recommended for photocatalysis. To determine the residual concentration at a given time t , denoted C_t , the percentage of degradation was determined using Eq. (1):

$$\%R = [(C_0 - C_t)/C_0] \times 100 \quad (1)$$

3. Results and discussions

3.1. Structural analysis

Fig. 2(a) shows the XRD pattern of CNT, BiOCl, BiOCl/Bi₂O₃, and BiOCl/Bi₂O₃/CNT-X (at different percentages of X = 3, 5, 7, and 10 % NTA calcined at 105 °C). The spectrum of the carbon nanotubes shows a single amorphous peak at $2\theta = 26.10^\circ$ in the (002) plane, confirming their successful activation with nitric acid. The figure shows that the diffraction peaks at 12.23°, 24.36°, 26.00°, 32.76°, 33.69°, 33.80°, 35.05°, 36.91°, 41.17°, 41.38°, 46.98°, 48.63°, 49.97°, 53.51°, 54.44°, 55.37°, 58.90°, 60.87°, 68.44° correspond to the reticular planes (001), (002), (101), (110), (102), (111), (003), (112), (200), (201), (113),

(202), (211), (104), (212), (114), (220), respectively, of BiOCl in accordance with the tetragonal Bragg diffraction phase (JCPDS card No. 06–0249)[29]. As the percentage of nanotubes increases in the ternary composites, the reticular planes of BiOCl are maintained, but with a slight decrease in crystallization and peak intensity due to the contribution of the amorphous nanotube phase. This is better illustrated by the observation that the BiOCl base peak ($2\theta = 26.0^\circ$ of the (101) plane) coincides with the CNT peak ($2\theta = 26.10^\circ$ of the (002) plane), leading to a broadening of the CNT peak as the nanotube content of the matrix increases. These coinciding peaks may still imply very strong interactions between the bismuth oxides and the carbon nanotubes, as observed researchers [23], who obtained a peak shift from 25.9 to 26° with the insertion of carbon nanotubes in the BiOCl matrix. We also observe the appearance of new peaks at $2\theta = 27.6^\circ$ and $2\theta = 28.3^\circ$ of the (012) and (120) planes, respectively, which correspond to the monoclinic α -Bi₂O₃ phase [21] (JCPDS File 41–1449). As Bi₂O₃ increases, the properties of the material in the visible range can be seen, and the two reduction/oxidation steps in the presence of carbon nanotubes lead to the stable formation of Bi₂O₃ in the matrix with spectra close to the binary composite due to the very good dispersion of the carbon nanotubes. However, from Fig. 2(b) the crystallite size decreases as the temperature increases up to 200 °C with the appearance of a new phase located at $2\theta = 30.37^\circ$, 32.40° , 46.01° β -Bi₂O₃ (JCPDS File 27–0050) [29]. This decrease in peaks may be due to the presence of CNT and the insertion of β -Bi₂O₃ into the composite, which gradually disappears at over 300 °C. This implies a rearrangement at this temperature as has already been obtained at a temperature of around 270 °C using a hydrothermal method and autoclave [29] which was not necessary in this work. This is because the insertion of β -Bi₂O₃, known to be the most efficient crystal structure of the six polymorphs of Bi₂O₃ in photocatalysis 'under visible light, could improve the photocatalytic mineralization performance of our materials. As the β -Bi₂O₃ phase is metastable, this shows that the protocol used in this work allows carbon nanotubes to play a role in the formation of the latter but also in its stabilization in the matrix.

The crystal size (D), dislocation density (δ), and microstrain (ϵ) of BiOCl/Bi₂O₃/CNT-X/T composites obtained from Eqs. (2), 3, and 4 are represented in Table 1. These results clearly show that the average crystal size decreases with increasing temperature and diminishes with increasing CNT content. This indicates that the presence of CNT allows for good dispersion of BiOCl particles on the surface, resulting in photocatalytic nanomaterials with a large specific surface area. This phenomenon was previously observed during the synthesis of CdSe/TiO₂ catalysts, which led to a limitation in the recombination of photo-generated charges [30]. On the other hand, the density of dislocations (δ) and the microstrain (ϵ) increase with the insertion of α -Bi₂O₃ and β -Bi₂O₃ in the structure of the materials, which enhances structural

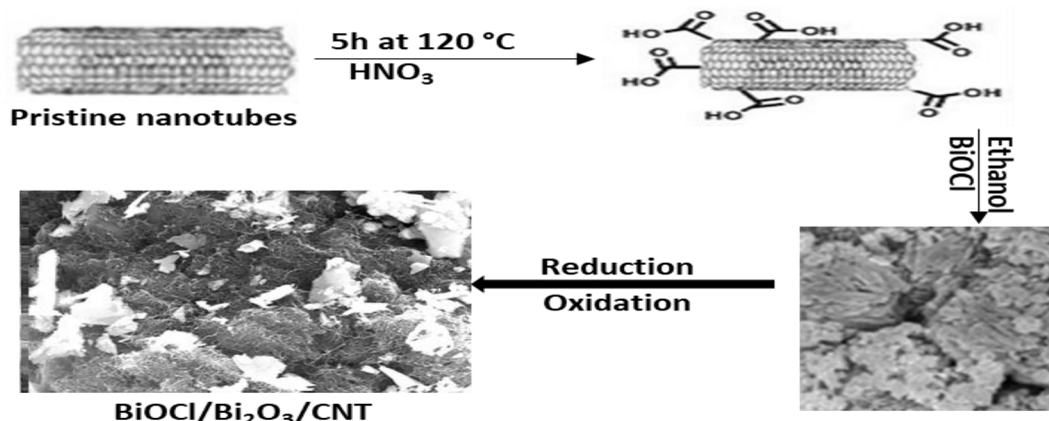


Fig. 1. Schematic diagram of the synthesis process of BiOCl/Bi₂O₃/CNT.

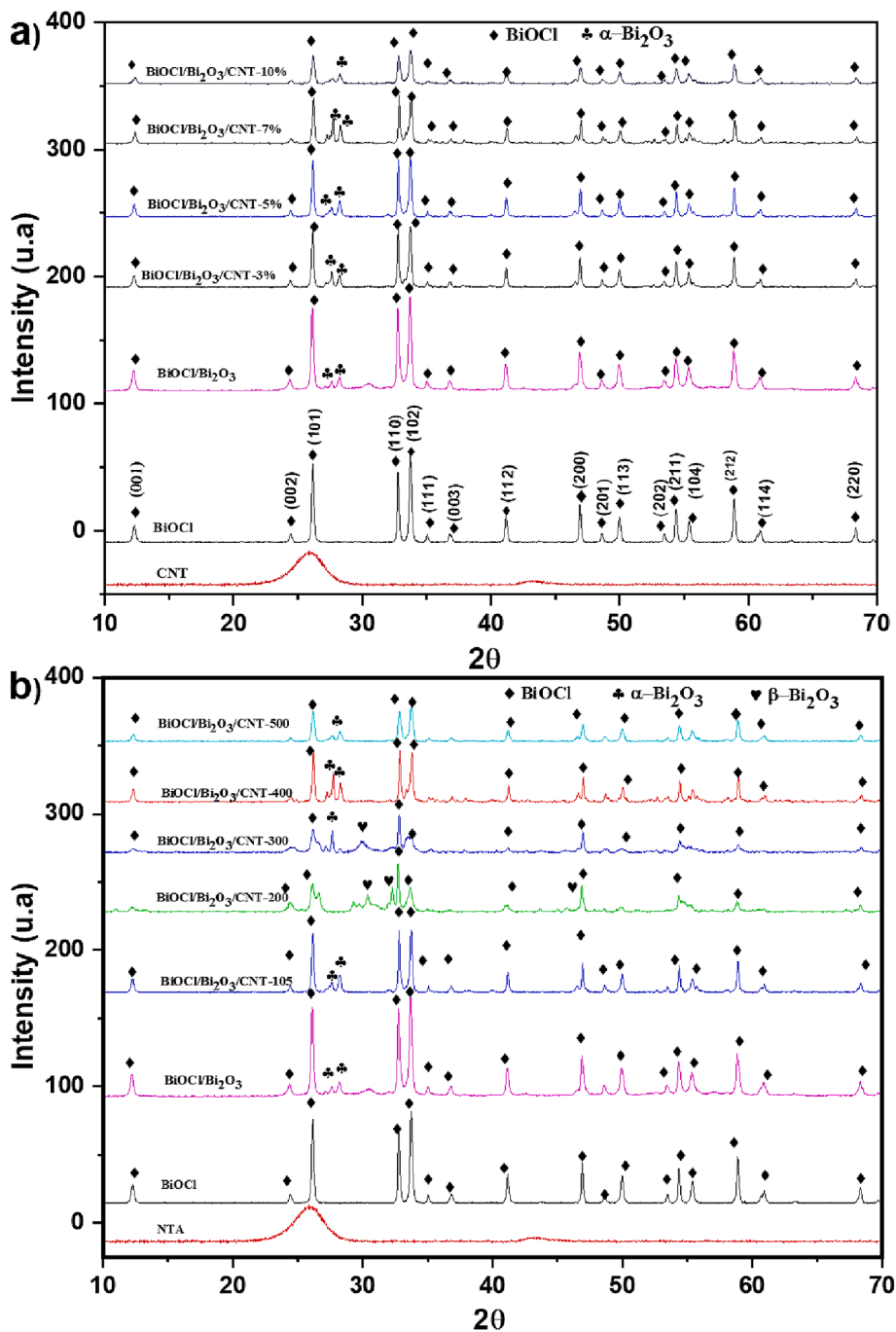


Fig. 2. XRD pattern of CNT, BiOCl, BiOCl/Bi₂O₃, BiOCl/Bi₂O₃/CNT-X (X = 3, 5, 7, 10 %) (a) XRD spectra of CNT, BiOCl, BiOCl/Bi₂O₃, BiOCl/Bi₂O₃/CNT-T (T = 105, 200, 300, 400, 500 °C) (b).

defects and heterogeneity that can contribute to a good photocatalyst and generate better photocatalytic activity [30].

$$D = [(k\lambda)/(\beta\cos\theta)] \times \quad (2)$$

$$\delta = 1/D^2 \quad (3)$$

$$\varepsilon = \beta / (4 \tan\theta) \quad (4)$$

Where λ is the X-ray wavelength, θ is a specific angle, β is the width at half maximum (FWHM) for the BiOCl peak (1 0 1), and k is the constant depending on the shape of the crystallites (k is 0.9 when the particles are spherical).

3.2. Microstructure and pore analysis

Scanning electron microscopy (SEM) analysis was used to study the morphology of synthesis materials. Fig. 3(a) show SEM images of functionalized carbon nanotubes. We can see an interconnected network of CNT made up of tubes linked in a bundle by Van der Waals-type bonds which is the characteristic of the functionalization with acids [31]. The SEM image of the BiOCl particles is shown in Fig. 3(b); they have a spherical appearance with a flower-like morphology. They are actually thin nanosheets densely packed like flower petals and form a larger structure. The BiOCl/Bi₂O₃ binary composite in Fig. 2(c) shows the appearance of irregular patches of Bi₂O₃ which intercalate in the BiOCl forming porous and open structures. The appearance of these Bi₂O₃ rods

Table 1
Structural parameters of BiOCl, BiOCl /Bi₂O₃ et BiOCl/Bi₂O₃/CNT composites.

Parameters	BiOCl	BiOCl /Bi ₂ O ₃	BiOCl/ Bi ₂ O ₃ / CNT-3 %	BiOCl/ Bi ₂ O ₃ / CNT-5 %	BiOCl/ Bi ₂ O ₃ / CNT-7 %	BiOCl/ Bi ₂ O ₃ / CNT- 10 %
Crystallite size (D, nm)	40.31	37.37	36.67	34.11	33.40	31.47
Dislocation density ($\delta \times 10^{-4} \text{ nm}^{-2}$)	6.15	7.16	7.44	8.59	8.96	10.10
Microstrain (ϵ) (10^{-3})	3.80	4.10	4.18	4.49	4.58	4.86
Parameters	BiOCl/ Bi ₂ O ₃ / CNT- 200	BiOCl/ Bi ₂ O ₃ / CNT- 300	BiOCl/ Bi ₂ O ₃ / CNT- 400	BiOCl/ Bi ₂ O ₃ / CNT- 500		
Crystallite size (D, nm)	33.96	14.90	11.43	11.04		
Dislocation density ($\delta \times 10^{-4} \text{ nm}^{-2}$)	8.67	45.02	76.52	82.07		
Microstrain (ϵ) (10^{-3})	4.51	10.24	13.31	13.81		

of approximately 1 to 5 μm shows that they assemble like satellites, whose transformation is linked to oriented attachment and Ostwald ripening [32]. Fig. 2(d) describes the BiOCl/Bi₂O₃/CNT-5 % ternary composites where we can clearly see the existence of carbon nanotubes as threads entangled on BiOCl spheres and Bismuth oxide nanobatoms. The CNT films form a sort of mesh or nest that facilitates adsorption of the pollutant to the surface of the photocatalyst. This result is confirmed by BET analysis, which shows that the specific surface area of BiOCl/Bi₂O₃ increases with the addition of CNT, thus increasing the number of active sites on the surface, promoting the activity of BiOCl/Bi₂O₃ in the visible spectrum. The 10 % increase in carbon nanotubes in Fig. 2(e)

leads to saturation of the nanotube cluster, creating irregularities and agglomeration, which justifies the increase in the amorphous phase observed in the XRD analysis. For further analyses, we study the BiOCl/Bi₂O₃/CNT-5 % composite to avoid this agglomeration. In view of these observations, we can suggest that BiOCl acts as a self-sacrificing model in the presence of carbon nanotubes and is transformed into Bi₂O₃ nanorods, leading to entanglement between the three materials that contribute to transport.

The chemical composition of the BiOCl/Bi₂O₃/CNT-5 % composite was determined by EDX analysis in Fig. 3(a). The results highlight that the main elements present on its surface are Bi, C, O, and Cl. The presence of the element Bi twice on the spectrum in different proportions confirms the existence of BiOCl in the majority and Bi₂O₃ in the minority in the structure of the compound, due to the relatively short duration of the reduction and oxidation stages chosen in the synthesis method. The atomic percentages of the various elements are 53.5 %, 34.3 %, 7.5 %, and 4.7 %, respectively, for Bi, C, O, and Cl. This can be seen clearly in the EDX analysis in Fig. 4(b-f), which further confirms the presence of these elements in the structure of the composite.

3.3. Surface properties of the composites

Analysis of the surface functional groups of carbon nanotubes, BiOCl, the binary composite and the BiOCl/Bi₂O₃/CNT-X composites was evaluated by FT-IR as present in Fig. 5. It can be seen from this figure that all the compounds, except the carbon nanotubes, have a band at around 520 cm^{-1} , which corresponds to the symmetrical elongation vibration of the Bi-O bond [33] present in the BiOCl /Bi₂O₃ composite. The weak band at around 840 cm^{-1} is assigned to the Bi-O-Bi vibrational bond [34] characteristic of Bi₂O₃. This peak is not observable on BiOCl but is present in all ternary composites, decreasing as the percentage of carbon nanotubes increases in the material, showing that BiOCl and Bi₂O₃ nanoparticles coexist with carbon nanotubes. The band around 1384 cm^{-1} is attributed corresponds to the elongation vibration of the Bi-Cl bond that is present in the binary and ternary composite. The band at 2344 cm^{-1} , found only on activated carbon nanotubes and ternary composites, corresponds to the C = C bond [34]. The band around 2100

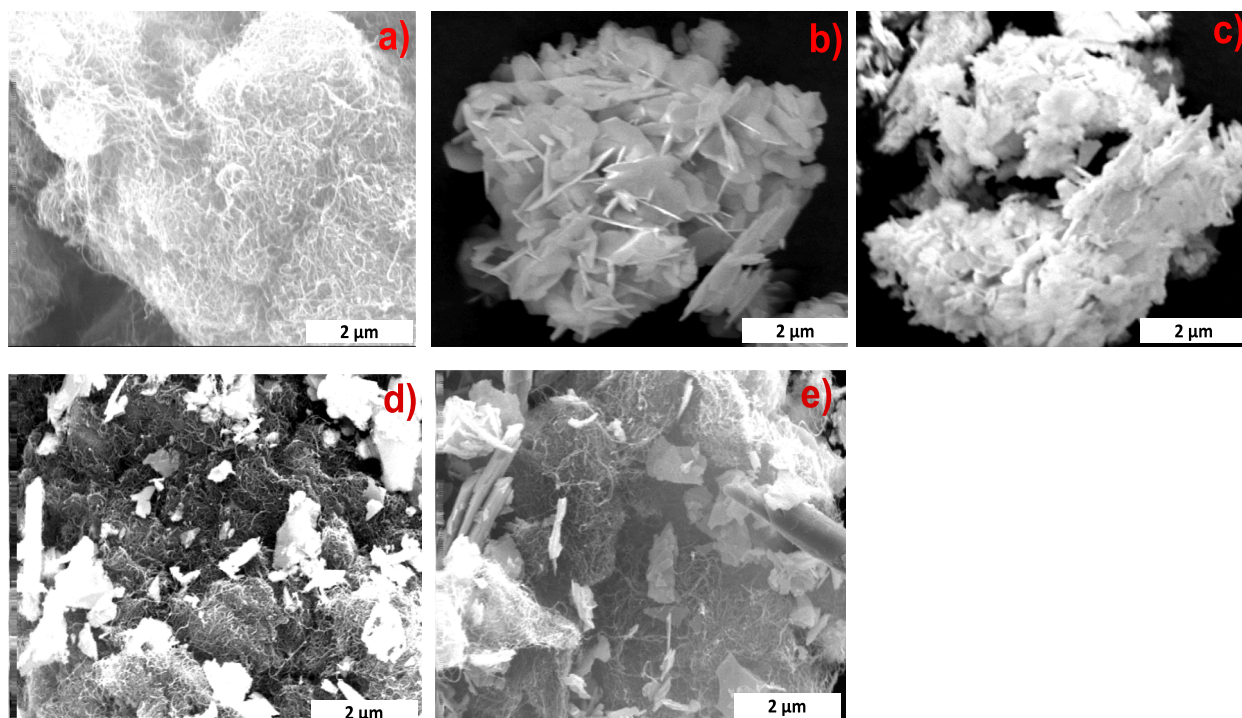


Fig. 3. SEM images of (a) CNT, (b) BiOCl, (c) BiOCl-Bi₂O₃, (d) BiOCl/Bi₂O₃/CNT-5%, (e) BiOCl/Bi₂O₃/CNT-10%.

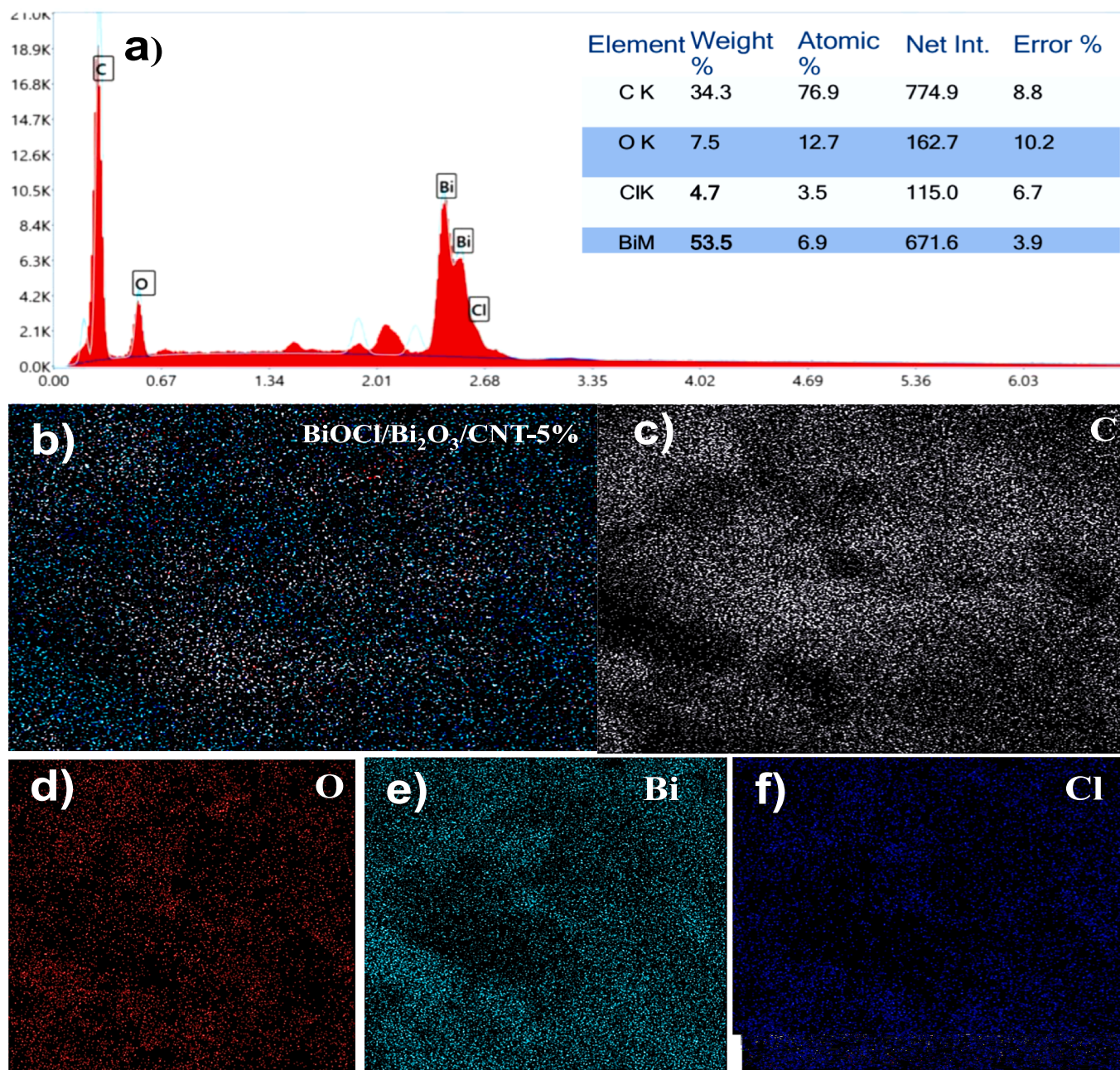


Fig. 4. EDX analysis (a) and EDX-elemental mapping (b-f) of BiOCl/Bi₂O₃/CNT-5%.

cm⁻¹ can be assigned to –C–C– aliphatic stretching vibrations [35]. These results describe that the addition of carbon nanotubes does not alter the stability of the binary composite, as shown by the SEM images.

3.4. XPS analysis

XPS analysis was carried out to determine the surface composition and oxidation state of the constituent elements of each material. The XPS analysis of the BiOCl/Bi₂O₃/CNT composite calcined at 200 °C (Fig. 6a) shows the presence of four main peaks, namely C1s (284.00 eV), O 1s (530.72 eV), Bi 4f (160.14 eV), and Cl 2p (199.41 eV), confirming that the CNT is well coated on the surface of the BiOCl/Bi₂O₃ particles. Fig. 6(b) highlights the deconvolution of the C1s peak, which can be divided into two peaks centered at 289.10 eV and 283.30 eV, attributed to the C = C bond of the Csp² of the carbon nanotube walls and to the O–C = O bond of the carboxylic acid groups formed on the surface of the carbon

nanotubes following their activation with nitric acid [28]. Fig. 6(c) describes the deconvolution of the O 1s peak, which can be split into two peaks at 531.80 and 529.50 eV, corresponding respectively to adsorbed oxygen (O₂ adsorbed) and surface hydroxyl oxygen (HO⁻) on the material. In addition, the two oxygen peaks originate from a very strong oxidant (NaOH) that favors the formation of α-Bi₂O₃ and β-Bi₂O₃ observed in XRD [23]. This could boost photocatalytic performance in order to maintain the photocatalytic reaction. Fig. 6(d) shows the deconvolution of the Bi 4f region with bands centered at 163.50 and 158.00 eV attributed to Bi³⁺ 4f_{5/2} and Bi³⁺ 4f_{7/2}, respectively from Bi₂O₃ [32]. Whereas, the peaks at 161.50 and 155.50 eV are attributed to Bi³⁺ 4f_{5/2} and Bi³⁺ 4f_{7/2} of BiOCl respectively, the results obtained are similar to those reported in the literature [36]. There is also a peak at 157.9 eV [36] attributable to Bi⁰ 4f_{7/2} which may illustrate that there are metallic Bi particles present in the BiOCl/Bi₂O₃/CNT-200 due to the surface reduction of BiOCl in the composite. The persistence of Bi⁰ is

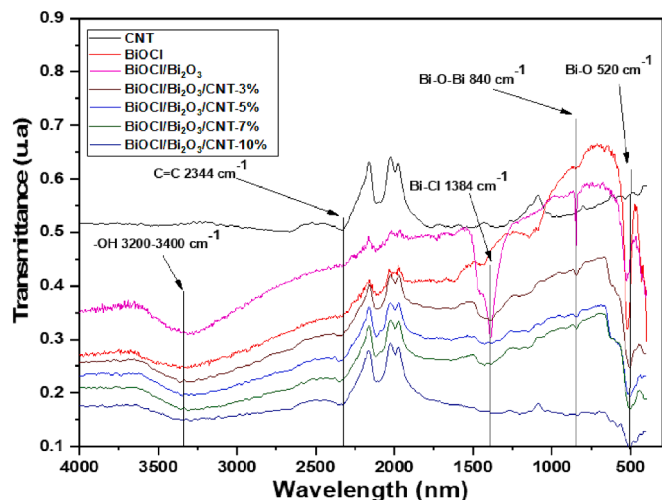


Fig. 5. Fourier transform infrared spectra of CNT, BiOCl, BiOCl/Bi₂O₃, BiOCl/Bi₂O₃/CNT-X materials.

thought to be due to the presence of carbon nanotubes, which act as electron reservoirs to increase the reduction of Bi³⁺ from BiOCl to metallic Bismuth, thus preventing its total oxidation to Bi₂O₃. This observation highlights the importance of XPS analysis, which allows us to see that there are a few Bi⁰ particles, to the detriment of the other methods, which did not reveal this. Combined with the carbon nanotubes, a few particles of metallic bismuth increase charge mobility, and the superheated electrons from the Bi⁰ can be transferred to the conduction bands of the semiconductors to increase photocatalytic efficiency [37]. Fig. 6(e) shows the Cl 2p_{1/2} peak observed at 199.90 eV, indicating the existence of the Bi-Cl bond in the composite.

3.5. Textural analysis of the composites

Fig. 7 points out the N₂ adsorption-desorption isotherms and pore size distribution curves for the CNT, BiOCl, BiOCl/Bi₂O₃, and BiOCl/Bi₂O₃/CNT-5 % composites calcined at different temperatures. These images show that all the composites exhibit a type IV [38] adsorption isotherm with a type H3 hysteresis loop according to the IUPAC classification, revealing the presence of mesopores in synthesized materials [36]. In terms of pore size distribution, all the photocatalysts show similar distributions of mesopores ranging from 2 nm to 50 nm, which

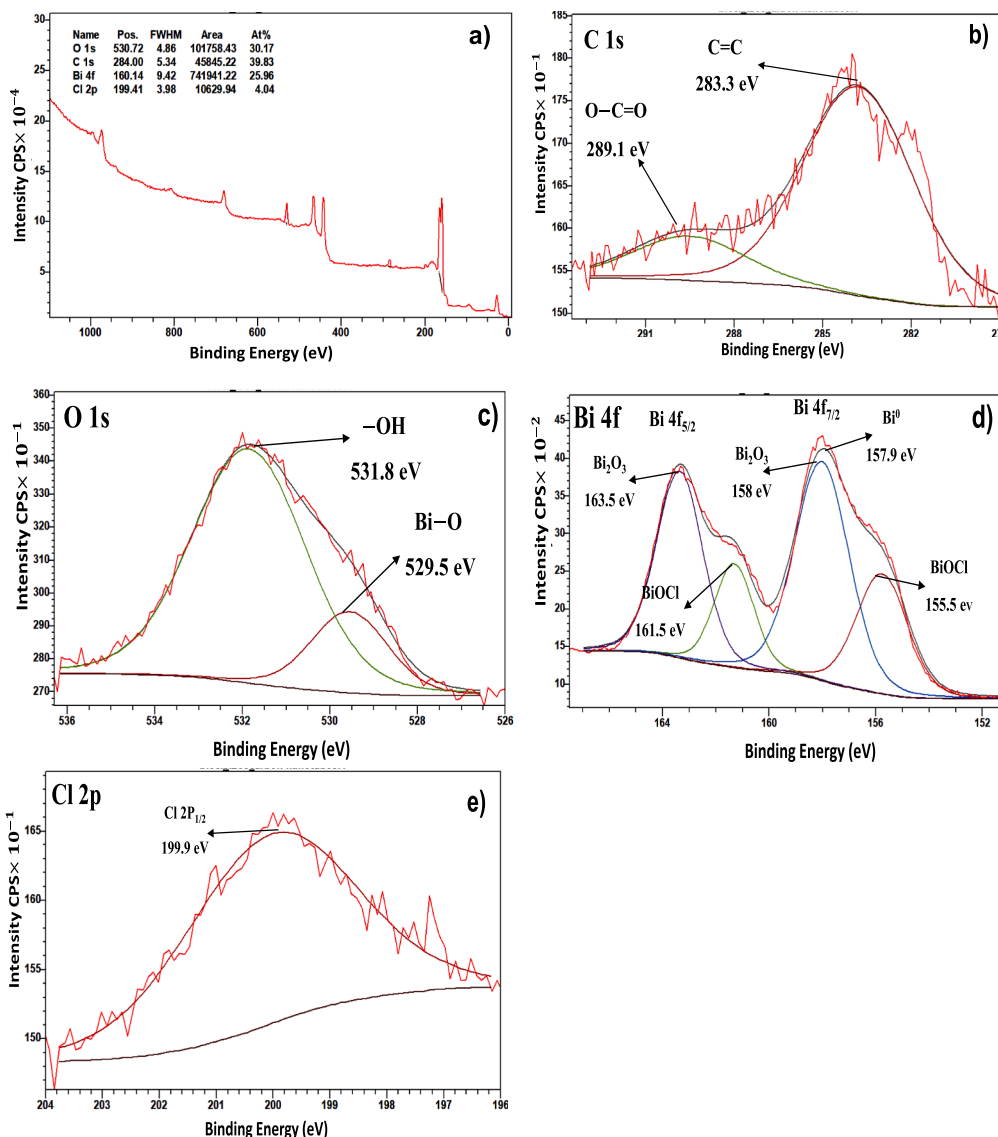


Fig. 6. XPS spectra of BiOCl/Bi₂O₃/CNT-200 (a) survey spectrum, core spectrum for (b) C 1 s (c) O 1 s (d) Bi 4f and (e) Cl 2p.

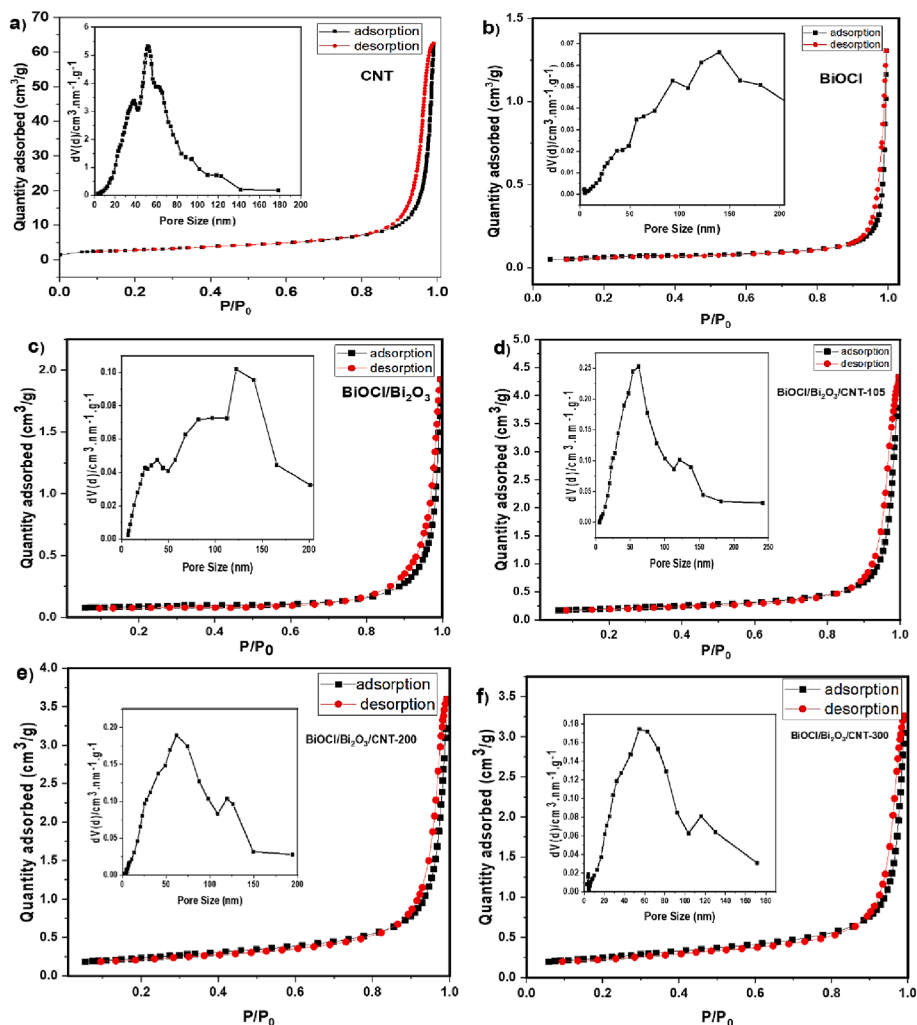


Fig. 7. Nitrogen adsorption/desorption isotherms and pore size distribution of (a) CNT, (b) BiOCl, (c) BiOCl/Bi₂O₃ and (d) BiOCl/Bi₂O₃/CNT-105, (e) BiOCl/Bi₂O₃/CNT-200 and (f) BiOCl/Bi₂O₃/CNT-300.

are typical characteristics of mesoporous materials and are of significant importance in the adsorption of organic molecules. In addition, these results suggest that CNT can effectively preserve the mesostructure of ternary composites, particularly when the carbon nanotube content reaches 5 %, in agreement with SEM and XPS analyses [30].

The surface textural properties of all the prepared samples are summarized in Table 2. The latter shows a large specific surface area for all the ternary composites compared with BiOCl and BiOCl/Bi₂O₃. In addition, pore volume increased with temperature in the composites, while pore diameter decreased. These results suggest an increase in the surface availability of the target pollutant, leading to an improvement in adsorption capacity. The effect of CNT on the specific surface area shows that the specific surface area of photocatalysts increases with temperature, which also demonstrates the importance of BiOCl/Bi₂O₃ growth within carbon nanotubes.

Table 2

Specific surface area (BET), pore volume (V_p), and mean pore diameter (D_p) of CNT, BiOCl, BiOCl/Bi₂O₃ et BiOCl/Bi₂O₃/CNT-T at T = 105, 200 et 300 °C.

Samples	CNT	BiOCl	BiOCl/Bi ₂ O ₃	BiOCl/Bi ₂ O ₃ /CNT-105	BiOCl/Bi ₂ O ₃ /CNT-200	BiOCl/Bi ₂ O ₃ /CNT-300
Specific BET surface area (m ² /g)	223.62	5.19	6.56	15.48	18.64	19.78
Pore volume (cm ³ /g)	2.191526	0.040033	0.052181	0.131777	0.126277	0.113701
Average pore diameter (nm)	37.8843	47.4945	44.7943	39.5651	28.7218	24.5369

3.6. Optical properties

The optical properties of the prepared materials were determined by UV-vis diffuse reflectance spectroscopy (Fig. 8a and 8b). As a function of the CNT content in the BiOCl/Bi₂O₃/CNT composite, a distinct red shift of the UV-Vis spectra was observed. The band gap energy (E_g) of the synthesized photocatalysts was calculated using the Tauc method, based on the assumption that the energy dependence of the absorption coefficient α can be expressed by the following Eq. (5).

$$\alpha = [A(h\nu - E_g)^\gamma / (h\nu)] \quad (5)$$

where α is the optical absorption coefficient, $(h\nu)$ is calculated using the wavelength ($h\nu = 1236/\text{wavelength}$), the exponent (γ) can take the values 1/2, 2, 3/2 and 3 for directly allowed, indirectly allowed, directly forbidden and indirectly forbidden transitions, respectively. The Tauc

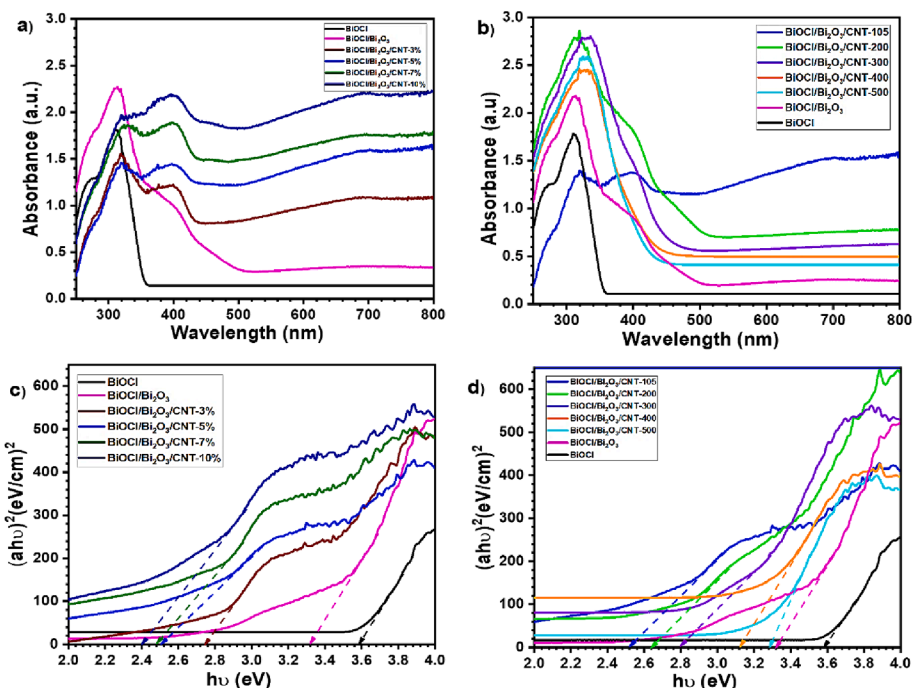


Fig. 8. UV-vis diffuse reflectance spectra of (a) several samples at different ratios of CNT at 105 °C and (b) at different temperatures at 5% of CNT respectively. Plot of $(ah\nu)^2$ versus photon energy ($h\nu$) for (a) different ratio and (d) different temperature respectively.

plot of $(ah\nu)^2$ as a function of $h\nu$ allows the nature of the optical absorption transition to be determined.

The results in Fig. 8(c) indicate that the bandgap energies of BiOCl and BiOCl/Bi₂O₃ are 3.59 and 3.52 eV, respectively, while the bandgap of the ternary composites is less than 2.80 eV. As the nanotube ratios increase in the material, there is a clear red shift in the visible region beyond 500 nm. The narrowing of the bandgap (see Table 3) is closely related to the presence of the CNT and to the presence of Bi₂O₃, results are similar to those reported in the literature [39]. Fig. 8(d) shows the evolution of the forbidden energy bands (E_g) as the ternary samples move away from the visible region with increasing calcination temperature. This is attributable to the disappearance of carbon (transformed into CO₂) from the carbon nanotubes as the temperatures rise, a phenomenon already observed in previous research [39]. It should be noted, however, that the BiOCl/Bi₂O₃/CNT-200 sample with a band gap at 2.64 eV contains the β -Bi₂O₃ phase, which showed greater efficiency in the visible range, with the addition of some metallic Bi particles. The presence of Bi⁰ increases the photocurrent response, decreases the charge transfer impedance, and increases the charge carrier density, which is confirmed by the EIS analysis in Fig. 9 showing that the charge transfer is more favorable for ternary compounds. These results also indicate that ternary catalysts can extend the absorption slope to longer wavelengths. As a result, these materials can be photoactivated under sunlight, which is highly beneficial for improving photocatalytic mineralization properties.

Table 3
Band gap of different samples synthesized.

Samples	BiOCl	BiOCl/ Bi ₂ O ₃	BiOCl/ Bi ₂ O ₃ / CNT-3 %	BiOCl/ Bi ₂ O ₃ / CNT-5 %	BiOCl/ Bi ₂ O ₃ / CNT-7 %	BiOCl/ Bi ₂ O ₃ / CNT- 10 %
E_g (eV)	3.59	3.52	2.74	2.49	2.48	2.40
Samples	BiOCl/ Bi ₂ O ₃ / CNT-200	BiOCl/ Bi ₂ O ₃ / CNT- 300	BiOCl/ Bi ₂ O ₃ / CNT- 400	BiOCl/ Bi ₂ O ₃ / CNT- 500		
E_g (eV)	2.64	2.86	3.12	3.28		

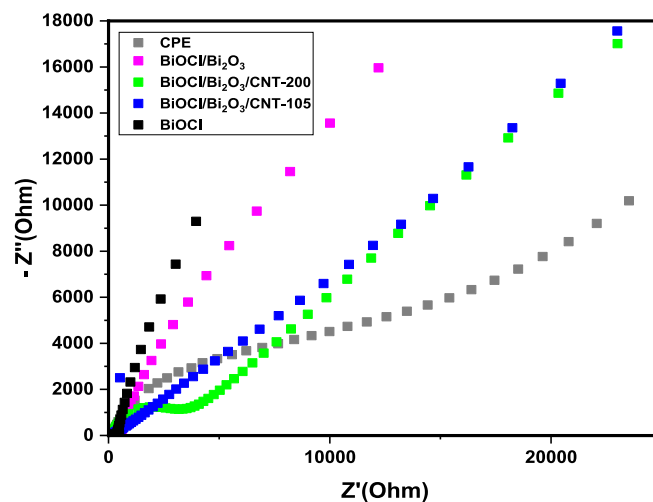


Fig. 9. EIS plots of BiOCl BiOCl/Bi₂O₃ BiOCl/Bi₂O₃/CNT-105 BiOCl/ Bi₂O₃/CNT-200.

3.7. Photocatalytic activity of the composites for the mineralisation of diclofenac

The photocatalytic efficiency (Fig. 10) of the composites BiOCl, BiOCl/Bi₂O₃, BiOCl/Bi₂O₃/CNT-X calcined at 105 °C and BiOCl/Bi₂O₃/CNT-T with 5 % carbon nanotubes was evaluated by degradation and mineralization of sodium diclofenac at 15 mg/L in an aqueous solution under solar irradiation (36 W/m², λ_{max} = 300—800 nm). Fig. 10(a) shows that the percentage of degradation increases with the addition of CNT, up to 5 %, with a percentage of degradation of 86 % after 2 h of irradiation and better mineralization at 79 % compared with BiOCl (Fig. 10(b)). On the other hand, increasing the CNT above 5 % results in a decrease in photocatalytic activity. This can be explained by the porosity of the layer, which influences the specific surface area and therefore the number of available and active sites of the catalyst, no

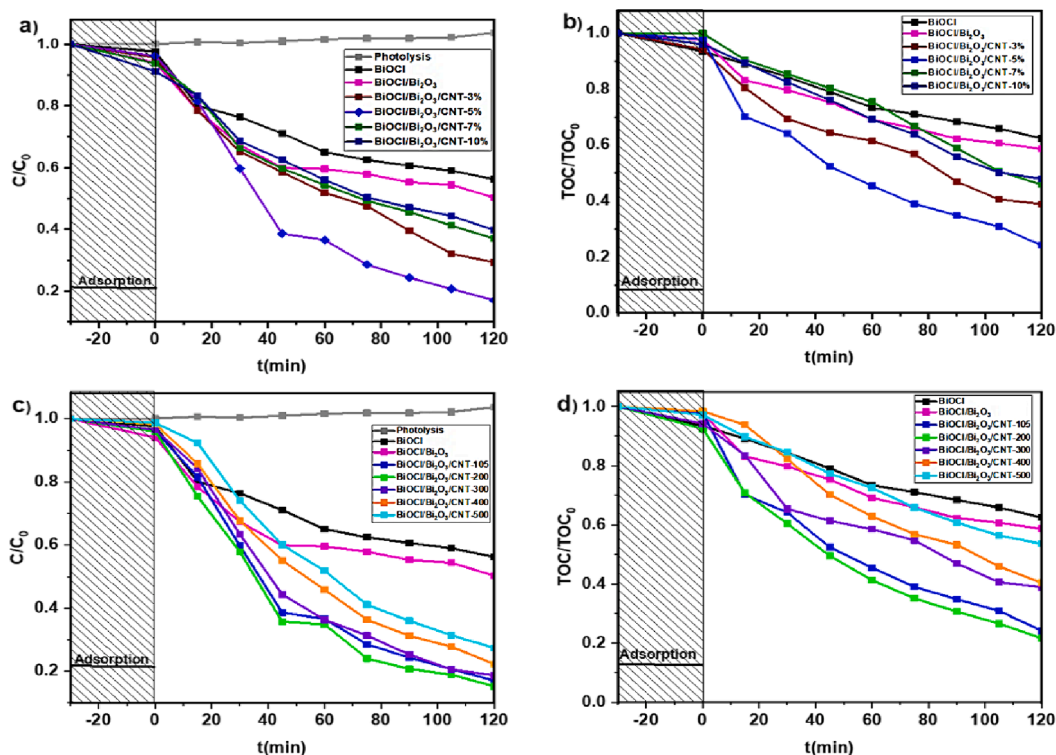


Fig. 10. Degradation curves of BiOCl, BiOCl/Bi₂O₃, BiOCl/Bi₂O₃/CNT composites at different ratio (a) and their evolution with the TOC (b) calcination temperature (b). Degradation curves (c) and evolution of the TOC (d) of the different composites as a function temperature.

longer evolving significantly above a certain quantity of CNT. However, it should be pointed out that the best photocatalyst, by varying the calcination temperature (Fig. 10(c)), of the BiOCl/Bi₂O₃/CNT-5 % composite is found at 200 °C with 87 % degradation and 81 % mineralization (Fig. 10(d)).

These results reveal that CNT can effectively enhance the photocatalytic mineralization of BiOCl even at low temperatures, due to the presence of the metallic Bi and the β-Bi₂O₃ phase in the material, which was observed in XPS and XRD analysis respectively. After calcination at 300 °C, photocatalytic mineralization decreases considerably due to the absence of the highly active β-Bi₂O₃ phase. As this phase is metastable, these results show that the simple synthesis method used allows this phase to be stable at low temperatures (200 °C instead of 650 °C) and further improves photocatalytic activity. BiOCl remains the predominant material in the matrix, but the presence of a few Bi⁰ particles revealed by XPS also increases the mobility of the fillers, which greatly reduces their recombination in the BiOCl/Bi₂O₃/CNT-200 compound, which has the best photocatalytic degradation and mineralization properties. The variation in total organic carbon, which accounts for the transformation of the pollutant into green by-products (CO₂ and H₂O), shows that the BiOCl/Bi₂O₃/CNT-200 material is an excellent photocatalyst for the green recycling of complex pollutant such as diclofenac.

In order to evaluate the photocatalytic degradation of diclofenac, the degradation kinetics were studied using the pseudo-first order equation as follows [40].

$$-\frac{dC}{dt} = kc \Rightarrow \ln \frac{C_0}{C_t} = kt \quad (6)$$

With C_0 the initial concentration of diclofenac at time $t = 0$; C_t the concentration of diclofenac at irradiation time t and k the rate constant obtained via the slope of the equation on the right. Larger values of k indicate better photocatalytic performance. The correlation coefficients show in Fig. 10(a), that all BiOCl/Bi₂O₃/CNT ternary materials are all close to 1 and prove that the model is fit with $R^2 > 0.97$ instead of 0.85

and 0.91 respectively for binary composites and BiOCl. The k values are better for all the ternaries than for BiOCl and binary. Fig. 11(a) shows the evolution of the rate constants as the ratio of inserted CNT increases. With a speed constant $K = 14,6 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, BiOCl/Bi₂O₃/CNT-5 % has the best degradation rate in accordance with the degradation curves; this rate is also 3.5 times and 3.24 times higher than that of BiOCl and the binary respectively. The evolution of the rate constants as a function of the calcination temperatures of the ternary Fig. 11(b) clearly shows that the ternary compound BiOCl/Bi₂O₃/CNT-200 with a value of $15.5 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ is 3.78 and 3.44 times better than the precursor and binary composite respectively. This attests to the efficiency of the simple synthesis method used, which is optimal for a low percentage of carbon nanotube used and a low calcination temperature (105–200 °C). The pseudo-first-order model states that: 1) Degradation depends on the concentration of diclofenac in solution. 2) The limiting step is sorption to the surface of the material. 3) Diclofenac oxidation occurs through photo-induced electron transfer between the photoactive particles and the reactants [41]. These results show that the key factor in photocatalysis with the ternary materials in this study is sorption (adsorption-desorption) of the pollutant on the material. In view of all the characterizations, we can also see the complexity of the photocatalytic phenomenon involving the combination of several factors. The effectiveness of the best material in this study, BiOCl/Bi₂O₃/CNT-200, is due not only to its ability to collect photons ($E_g = 2.64 \text{ eV}$), a better specific surface area and pore volume than the binary but also to a better distribution of carbon nanotubes on the surface compared with the other ternaries. In addition, the presence of the β-Bi₂O₃ crystalline phase, which is best known for its efficiency in photocatalysis in visible light, shows that the crystalline rearrangement at this temperature makes it better than the ternary at 105 °C.

3.8. Recyclability test experiments

Excellent photocatalyst recyclability is essential for the long-term use of photocatalysts. Several photodegradation cycles were carried

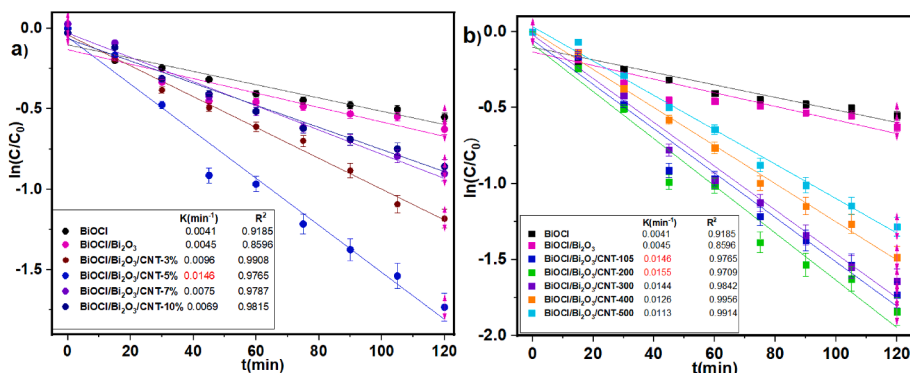


Fig. 11. Evolution of rate constants as a function of time for various carbon nanotube ratios a) and for various calcination temperatures (b).

out on the BiOCl/Bi₂O₃/CNT-200 material (Fig. 12). The photodegradation did not change after 3 cycles, and even after 5 cycles, the degradation percentage was close to 70 %, which is still very appreciable. This shows that the material is efficient and stable, demonstrating the stability of the metastable crystalline phases (β -Bi₂O₃), which remain stable within the material in the presence of activated carbon.

To estimate the efficiency of the BiOCl/Bi₂O₃/CNT-200 composite, its photocatalytic activity was compared with literature studies. The photocatalytic activity of this study is one of the highest with a solar simulator for 15 mg/L diclofenac, as shown in Table 4. These results show that BiOCl/Bi₂O₃/CNT-200 can effectively remove diclofenac from water. The higher activity percentages of certain catalysts can be attributed either to exposure to UV light, which is very dangerous for the environment, or to variations in the operating conditions, such as a lower initial concentration of pollutants, a higher proportion of catalyst, or irradiation times that were significantly longer than in our study.

3.9. Active species trapping test experiments

It is a well-known scientific fact that the essence of photocatalytic degradation is the oxidation of organic molecules by active species generated by photocatalysts. Degradation and TOC experiments have shown that the BiOCl/Bi₂O₃/CNT-200 composite has a very significant effect on the degradation of diclofenac. To determine the contribution of the species, the photocatalytic experiments were repeated under the previous conditions in the presence of *tert*-butyl alcohol (TBA), benzoquinone (BQ), ammonium oxalate (OA), and Potassium Bromide (KBrO₃) to trap, respectively HO[•], O₂⁻, holes h⁺ and electrons

respectively.

Fig. 13(a) shows that the addition of TBA led to a reduction in photocatalytic efficiency with percentages ranging from 87 % to 29 %. The degradation curves in Fig. 13(b) show the key role of HO[•] in the photocatalytic process. Similarly, a considerable decrease in photocatalytic activity was observed from 87 % to 47 % after the addition of OA, indicating that H⁺ is another major oxidizing species within the material in the presence of activated carbon nanotubes. The insertion of KBrO₃ resulted in a relative decrease, showing that electron displacement participates relatively in the process, while that of BQ showed a negligible decrease, implying that O₂⁻ is not an active radical species in the photodegradation of diclofenac. These results allow us to assume that the active species influencing most of the photooxidative degradation of diclofenac are HO[•] and h⁺ as obtained by other researchers [34].

3.10. Analysis of the possible mechanism

The relative levels of the energy bands of two materials in a junction are key parameters in photocatalytic performance. It is these levels that determine the directions of the transmitted charges and the reactivity of the photo-induced charges. The binding level potentials of the valence (VB) and conduction (CB) bands of BiOCl and Bi₂O₃ are given by the following Eqs. 7 and 8 [12].

$$E_{VB} = X - E_e + 0.5 E_g \quad (7)$$

$$E_{CB} = E_{VB} - E_g \quad (8)$$

Where X represents the electronegativities of the semiconductors which are $X = 5.95$ eV and $X = 5$ eV respectively for Bi₂O₃ and BiOCl [34]; E_e is the free energy of electrons at the hydrogen scale ($E_e = 4.5$ eV vs NHE); E_g is the band gap energy of semiconductors, which in this study is given by the DRS analysis with values of 3.59 eV and 2.80 eV, respectively, for BiOCl and Bi₂O₃. After calculation, we obtain EVB values of 2.85 and 2.295 eV for Bi₂O₃ and BiOCl, respectively, while the ECB potentials are 0.05 and -1.295 eV.

Fig. 14 shows the possible photoreaction mechanism. After exposure of the BiOCl/Bi₂O₃/CNT-200 composite to the solar simulator, visible illumination effectively generates the transition of electrons from VB to CB for samples with low bandgap values, resulting in an equal amount of unoccupied sites. Bi₂O₃ will be excited by light due to its lower bandgap (2.80 eV), capable of accepting visible light, and will produce electron-hole pairs e^-/h^+ . As a result, excited electrons cannot be transferred to the more negative conduction band of BiOCl, leaving holes in the valence band of Bi₂O₃. Some of these holes can migrate from the valence band of Bi₂O₃ to that of BiOCl, which is less positive. The electrons photogenerated at the conduction band of Bi₂O₃ will go to the MWCNTs, which function as an electron reservoir and effectively prevent the recombination of charge carriers, thus increasing the photocatalytic capacity because the electrons are rapidly transferred to the MWCNT

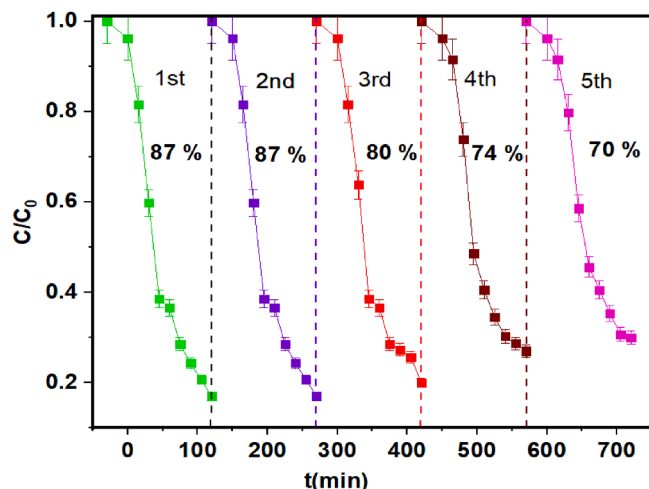


Fig. 12. Stability tests of BiOCl/Bi₂O₃/CNT-200 with diclofenac.

Table 4
Comparison with literature studies for the photocatalytic degradation of diclofenac.

Photocatalysts	Pollutant	Initial concentration of pollutant (mg/L)	Catalyst concentration (g/L)	Time (min)	Percentage (%)	Lighting conditions	References
BiOCl/Bi ₂ O ₃ /CNT-200	Diclofenac	15	0.5	120	87	Solar simulator Tube TC-L LED 36 W, $\lambda_{\max} = 300\text{--}800\text{ nm}$	This work
WKg-C ₃ N ₄	Diclofenac	10	0.5	120	86	Solar simulator 500 W xenon lamp $\lambda_{\max} = 300\text{--}800\text{ nm}$	[41]
TiO ₂ -WO ₃	Diclofenac	25	0.6	270	92	Metal halide lamp visible light (400 W)	[42]
CeZn0.1	Diclofenac	10	0.5	120	70	Solar simulator 1500 W xenon lamp (765 W/m ²) $\lambda_{\max} = 300\text{--}800\text{ nm}$	[43]
TiO ₂ @rGO	Diclofenac	10	0.5	58	90	UV-a lamp de 365 nm	[44]
BiOCl-GO	Diclofenac	25	1	180	47.88	Visible spectrum of sunlight ($\approx 17.38\text{ mW cm}^{-2}$)	[45]

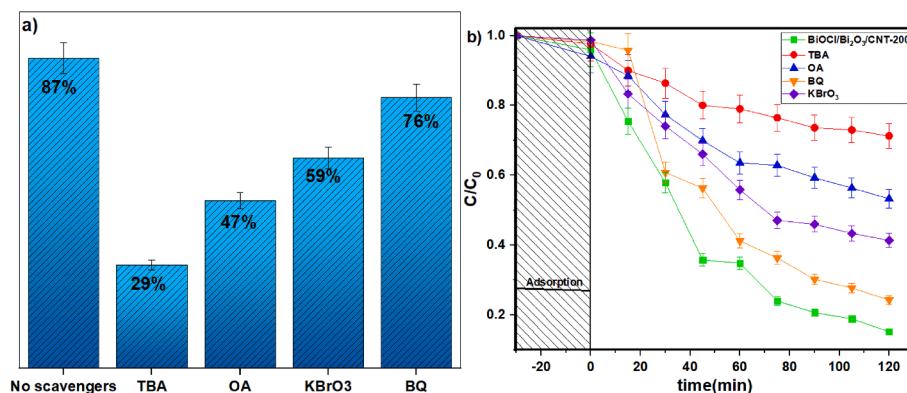


Fig. 13. A) histogram of degradation percentages as a function of scavengers by BiOCl/Bi₂O₃/CNT-200 ($C_0(\text{DF}) = 15\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, catalyst dose = 0.5 g/L, CP = 5 mmol/L, irradiation time = 2 h). Ter-butyl alcohol (TBA), benzoquinone (BQ), ammonium oxalate (OA) and potassium bromide (KBrO₃) were added as radical scavengers. HO[•], de O₂⁻, of holes h⁺ and electrons, respectively, at a concentration of 5 mmol/L before adding the catalyst. b) Effect of various active species scavengers on the photocatalytic degradation of diclofenac.

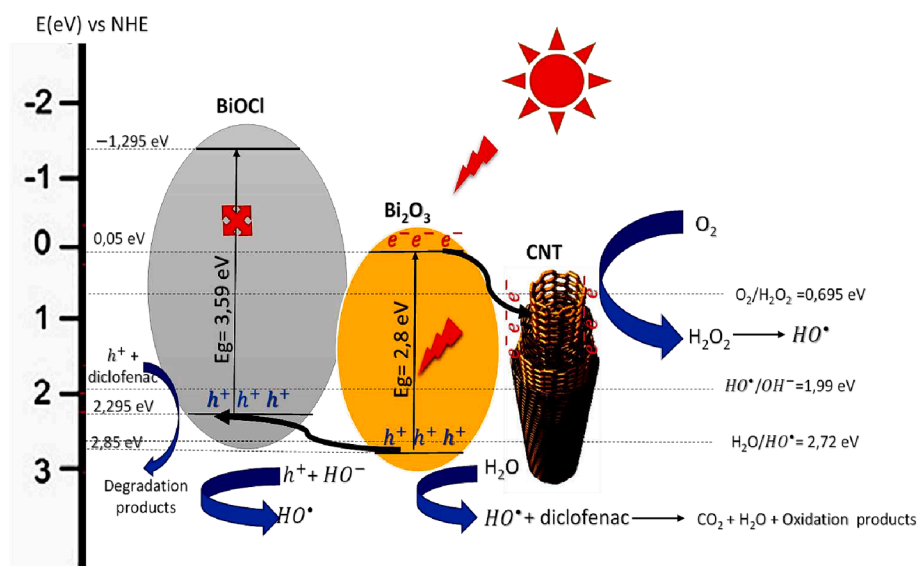
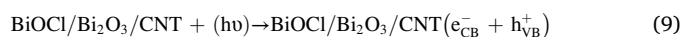
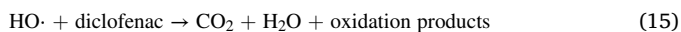
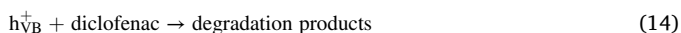


Fig. 14. Proposed mechanism of photocatalysis for the degradation of diclofenac.

layers. In addition, the potential $E^0(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2 = 0.695\text{ eV})$ is more positive than the potential of the CB band of Bi₂O₃ [46]. Thus, the O₂ adsorbed on the surface of Bi₂O₃ will undergo a reduction to produce H₂O₂, which will then react to form HO[•]. The valence band (VB) of Bi₂O₃ is more positive than $E^0(\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^{\bullet} = 2.72\text{ eV})$ [46] and that of BiOCl is more positive than the $E^0(\text{HO}^{\bullet}/\text{OH}^- = 1.99\text{ eV})$ [12]. Thus, some of the holes created on the VB of Bi₂O₃ and BiOCl will oxidise the OH⁻ surface

and water adsorbed in HO[•], which is in line with the results of the trapping test. As a result, the HO[•] produced by the electrons which act as an oxidising agent that reacts with the diclofenac molecules and decomposes it into carbon dioxide and water in agreement with the correct TOC values. The following Eqs. from 9 to 15 summarise the proposed mechanism:





4. Conclusion

Novel ternary BiOCl/Bi₂O₃/CNT composites photocatalysts effective in solar simulation were obtained in this work. The results show that just 5 % of the carbon nanotubes inserted into the oxide matrix are sufficient to reduce the band gap energy of the ternary composites compared with BiOCl and the binary, which are inactive in the visible range. The effect of the calcination temperature studied shows that the ternary composite obtained at 200 °C, which contains the β-Bi₂O₃ phase in the matrix with the carbon nanotubes acting as an electron reservoir, removes 87 % of the diclofenac in 120 min. XPS analysis confirmed that increasing the percentage of HO⁻ from activated carbon nanotubes promotes the formation of HO[•] free radicals with the presence of some Bi⁰ particles, increasing the separation of photogenerated charges. There is a synergistic impact on the mineralization of diclofenac resulting from the association between the two bismuth oxides and the activated carbon nanotubes.

CRedit authorship contribution statement

Paul-Michel Adolphe Kouoh Sone: Writing – review & editing, Writing – original draft, Methodology, Formal analysis, Data curation, Conceptualization. **Christian Brice Dantio Nguela:** Methodology, Investigation, Data curation, Writing – original draft. **Cyrille Ghislain Fotsop:** Data curation, Funding acquisition, Investigation, Writing – review & editing. **Aimé Victoire Abega:** Data curation, Investigation, Writing – review & editing. **Arnaud Kamdem Tamo:** Data curation, Funding acquisition, Investigation, Writing – review & editing. **Daouda Kouotou:** Data curation, Investigation, Writing – review & editing. **Ndi Julius Nsami:** .

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Data availability

Data will be made available on request.

Acknowledgments

We thank the German Academic Exchange Service (DAAD) for financial support.

References

- X. Wang, X. Wang, W. Tian, A. Meng, Z. Li, S. Li, L. Wang, G. Li, High-Energy Ball-Milling Constructing P-Doped g-C₃N₄/MoP Heterojunction with MoN Bond Bridged Interface and Schottky Barrier for Enhanced Photocatalytic H₂ Evolution, *Appl. Catal. B* 303 (2022) 120933.
- Nastiti, A., Riyanto, A. R., Supriatin, A., Roosmini, D., Kusumah, S. W., Milhan, R., and Geerling, G., 2022, "Self-Reported Pharmaceutical Storage, Use, and Improper Disposal to The Environment Among Urban Parents in Indonesia," IOP Publishing, p. 012045.
- K. Samal, S. Mahapatra, M.H. Ali, Pharmaceutical Wastewater as Emerging Contaminants (EC): Treatment Technologies, Impact on Environment and Human Health, *Energy Nexus* 6 (2022) 100076.
- F.H.K. Djioko, C.G. Fotsop, G.K. Youbi, S.C. Nwanonenyi, C.A. Madu, E.E. Oguzie, Unraveling the Sorption Mechanisms of Ciprofloxacin on the Surface of Zeolite 4A (001) in Aqueous Medium by DFT and MC Approaches, *Applied Surface Science Advances* 19 (2024) 100542.
- F.H.K. Djioko, C.G. Fotsop, G.K. Youbi, S.C. Nwanonenyi, E.E. Oguzie, C.A. Madu, Efficient Removal of Pharmaceutical Contaminant in Wastewater Using Low-Cost Zeolite 4A Derived from Kaolin: Experimental and Theoretical Studies, *Mater. Chem. Phys.* 315 (2024) 128994.
- S. Murgolo, I.S. Moreira, C. Piccirillo, P.M. Castro, G. Ventrella, C. Cocozza, G. Mascolo, Photocatalytic Degradation of Diclofenac by Hydroxyapatite–TiO₂ Composite Material: Identification of Transformation Products and Assessment of Toxicity, *Materials* 11 (9) (2018) 1779.
- I. Alessandretti, C.V.T. Rigueto, M.T. Nazari, M. Rosseto, A. Dettmer, Removal of Diclofenac from Wastewater: A Comprehensive Review of Detection, Characteristics and Tertiary Treatment Techniques, *J. Environ. Chem. Eng.* 9 (6) (2021) 106743.
- M. Cantarella, S.C. Carroccio, S. Dattilo, R. Avolio, R. Castaldo, C. Puglisi, V. Privitera, Molecularly Imprinted Polymer for Selective Adsorption of Diclofenac from Contaminated Water, *Chem. Eng. J.* 367 (2019) 180–188.
- S. Suarez, J.M. Lema, F. Omil, Pre-Treatment of Hospital Wastewater by Coagulation-Flocculation and Flotation, *Bioresour. Technol.* 100 (7) (2009) 2138–2146.
- Z. Qiu, J. Sun, D. Han, F. Wei, Q. Mei, B. Wei, X. Wang, Z. An, X. Bo, M. Li, Ozonation of Diclofenac in the Aqueous Solution: Mechanism, Kinetics and Ecotoxicity Assessment, *Environ. Res.* 188 (2020) 109713.
- E.N. Zare, Z. Fallah, V.T. Le, V.-D. Doan, A. Mudhoo, S.-W. Joo, Y. Vasseghian, M. Tajbakhsh, O. Moradi, M. Sillanpää, Remediation of Pharmaceuticals from Contaminated Water by Molecularly Imprinted Polymers: A Review, *Environ. Chem. Lett.* 20 (4) (2022) 2629–2664.
- F. Guo, J. Chen, J. Zhao, Z. Chen, D. Xia, Z. Zhan, Q. Wang, Z-Scheme Heterojunction g-C₃N₄@ PDA/BiOBr with Biomimetic Polydopamine as Electron Transfer Mediators for Enhanced Visible-Light Driven Degradation of Sulfamethoxazole, *Chem. Eng. J.* 386 (2020) 124014.
- G.T. Kenda, P.A.N. Kouteu, D.R.T. Tchuiwon, C.G. Fotsop, A. Bopda, H.-I.-T. Kuete, N.G. Ndifor-Angwafor, S.G. Anagho, Green Synthesis of Magnetic Biochars Derived from Biobased Orange Peel Materials as Sustainable Heterogeneous Catalytic Supports for the Fenton Process, *Arab. J. Chem.* 17 (2) (2024) 105502.
- H. Oudghiri-Hassani, S. Rakass, F.T. Al Wadaani, K.J. Al-Ghamdi, A. Omer, M. Messali, M. Abboudi, Synthesis, Characterization and Photocatalytic Activity of α-Bi₂O₃ Nanoparticles, *Journal of Taibah University for Science* 9 (4) (2015) 508–512.
- Y.-C. Chu, G.-J. Lee, C.-Y. Chen, S.-H. Ma, J.J. Wu, T.-L. Horng, K.-H. Chen, J.-H. Chen, Preparation of Bismuth Oxide Photocatalyst and Its Application in White-Light LEDs, *J. Nanomater.* 2013 (2013) 7.
- Y. Liu, Y. Zhu, J. Xu, X. Bai, R. Zong, Y. Zhu, Degradation and Mineralization Mechanism of Phenol by BiPO₄ Photocatalysis Assisted with H₂O₂, *Appl. Catal. B* 142 (2013) 561–567.
- X. Jin, J. Zhong, S. Zhang, Ionic Liquids Assisted Preparation of BiPO₄ Photocatalyst with Enhanced Photocatalytic Activity for Tetracycline and Rhodamine B Removal, *Environ. Technol.* 44 (18) (2023) 2669–2678.
- A. El Aouni, M. El Ouardi, M. Arab, M. Saadi, H. Haspel, Z. Konya, A. Ben Ali, A. Jada, A. BaQais, H. Ait Ahsaine, Design of Bismuth Tungstate Bi₂WO₆ Photocatalyst for Enhanced and Environmentally Friendly Organic Pollutant Degradation, *Materials* 17 (5) (2024) 1029.
- P. Mane, I.V. Bagal, H. Bae, V. Burungale, A.-N. Cha, S.-W. Ryu, S.H. Kang, J.-S. Ha, Rationally Engineered BiVO₄ Micro-Leaves as a Bifunctional Photocatalyst for Highly Durable Solar Water Treatment and Water Splitting, *J. Environ. Chem. Eng.* 10 (1) (2022) 106946.
- S. Vahabirad, A. Nezamzadeh-Ejehieh, Co-Precipitation Synthesis of BiOI/(BiO) 2CO₃: Brief Characterization and the Kinetic Study in the Photodegradation and Mineralization of Sulfasalazine, *J. Solid State Chem.* 310 (2022) 123018.
- Z.K. Cui, E.K. Hu, S.L. Li, Modification of BiOCl Nanosheets with Bi₂O₃ Nanoparticles by a Facile Two Step Method and the Enhanced Photocatalytic Performance of the Composites, *J. Nano Res.* 46 (2017) 203–211.
- Z. Liu, H. Nie, B. Kong, X. Xu, F. He, W. Wang, Enhanced Visible-Light Photocatalytic Activity of BiOBr/BiOCl Heterojunctions: A Hybrid Density Functional Investigation on the Key Roles of Crystal Facet and I-Doping, *Int. J. Hydrogen Energy* 51 (2024) 733–747.
- D. Ma, J. Zhong, J. Li, C. Burda, R. Duan, Preparation and Photocatalytic Performance of MWCNTs/BiOCl: Evidence for the Superoxide Radical Participation in the Degradation Mechanism of Phenol, *Appl. Surf. Sci.* 480 (2019) 395–403.
- B. Tuo, X. Shi, J. Tian, J. Wang, Preparation and Characterization of BiOCl/TiO₂/MMT Composite Materials, *Mater. Sci.-Pol.* 41 (2) (2023) 354–367.
- A. Zulkiflee, M.M. Khan, A. Khan, M.Y. Khan, H.D.M. Dafalla, M.H. Harunsani, Sn-Doped BiOCl for Photoelectrochemical Activities and Photocatalytic Dye Degradation under Visible Light, *Heliyon* 9 (11) (2023).
- S.Y. Chai, Y.J. Kim, M.H. Jung, A.K. Chakraborty, D. Jung, W.I. Lee, Heterojunctioned BiOCl/Bi₂O₃, a New Visible Light Photocatalyst, *J. Catal.* 262 (1) (2009) 144–149.
- A.P. Periasamy, S. Yang, S.-M. Chen, Preparation and Characterization of Bismuth Oxide Nanoparticles-Multiwalled Carbon Nanotube Composite for the

- Development of Horseradish Peroxidase Based H₂O₂ Biosensor, *Talanta* 87 (2011) 15–23.
- [28] A.V. Abega, H.M. Ngomo, I. Nongwe, H.E. Mukaya, P.-M.-A.-K. Sone, X. Y. Mbianda, Easy and Convenient Synthesis of CNT/TiO₂ Nanohybrid by in-Surface Oxidation of Ti³⁺ Ions and Application in the Photocatalytic Degradation of Organic Contaminants in Water, *Synth. Met.* 251 (2019) 1–14.
- [29] S. Kong, Z. An, W. Zhang, Z. An, M. Yuan, D. Chen, Preparation of Hollow Flower-like Microspherical β -Bi₂O₃/BiOCl Heterojunction and High Photocatalytic Property for Tetracycline Hydrochloride Degradation, *Nanomaterials* 10 (1) (2019) 57.
- [30] A. Caglar, H. Kivrak, N. Aktas, The Effect of Titanium Dioxide-Supported CdSe Photocatalysts Enhanced for Photocatalytic Glucose Electrooxidation under UV Illumination, *Int. J. Hydrogen Energy* 47 (49) (2022) 21130–21145.
- [31] Y.S. Al-Faiyz, M. Gouda, Multi-Walled Carbon Nanotubes Functionalized with Hydroxamic Acid Derivatives for the Removal of Lead from Wastewater: Kinetics, Isotherm, and Thermodynamic Studies, *Polymers* 14 (18) (2022) 3870.
- [32] Q. Zhao, X. Liu, Y. Xing, Z. Liu, C. Du, Synthesizing Bi₂O₃/BiOCl Heterojunctions by Partial Conversion of BiOCl, *J. Mater. Sci.* 52 (2017) 2117–2130.
- [33] X. Shao, Y. Yang, Y. Liu, P. Yan, S. Zhou, T.T. Isimjan, X. Yang, Oxygen Vacancy-Rich N-Doped Carbon Encapsulated BiOCl-CNTs Heterostructures as Robust Electrocatalyst Synergistically Promote Oxygen Reduction and Zn-Air Batteries, *J. Colloid Interface Sci.* 607 (2022) 826–835.
- [34] A. Bouziani, M. Yahya, C.L. Bianchi, E. Falletta, G. Celik, Ternary Polyaniline@Bi₂O₃-BiOCl Nanocomposites as Innovative Highly Active Photocatalysts for the Removal of the Dye under Solar Light Irradiation, *Nanomaterials* 13 (4) (2023) 713.
- [35] G.T. Kenda, C.G. Fotsop, D.R.T. Tchoufon, P.A.N. Kouteu, T.F. Fanle, S.G. Anagho, Building TiO₂-Doped Magnetic Biochars from Citrus Sinensis Peels as Low-Cost Materials for Improved Dye Degradation Using a Mathematical Approach, *Applied Surface Science Advances* 19 (2024) 100554.
- [36] B. Oprea, T. Radu, S. Simon, XPS Investigation of Atomic Environment Changes on Surface of Bi₂O₃-Bi₂O₃ Glasses, *J. Non Cryst. Solids* 379 (2013) 35–39.
- [37] Q. Wang, H. Wu, Q. Gao, D. Lin, Y. Fan, R. Duan, Y. Cong, Y. Zhang, Fabrication of Visible-Light-Active Bi/BiOI-Bi₂O₃ Composite with Enhanced Photocatalytic Activity, *J. Colloid Interface Sci.* 548 (2019) 255–264.
- [38] K.L.T. Nguena, C.G. Fotsop, S.B.L. Ngomade, A.K. Tamo, C.A. Madu, F. Ezema, E. E. Oguzie, Mathematical Modeling Approach for the Green Synthesis of High-Performance Nanoporous Zeolites Na-X Optimized for Water Vapor Sorption, *Mater. Today Commun.* 37 (2023) 107406.
- [39] J. Cai, W. Xin, G. Liu, D. Lin, D. Zhu, Effect of Calcination Temperature on Structural Properties and Photocatalytic Activity of Mn-C-Codoped TiO₂, *Mater. Res.* 19 (2016) 401–407.
- [40] M.J. Uddin, M.A. Islam, S.A. Haque, S. Hasan, M.S.A. Amin, M.M. Rahman, Preparation of Nanostructured TiO₂-Based Photocatalyst by Controlling the Calcining Temperature and pH, *International Nano Letters* 2 (2012) 1–10.
- [41] A.V. Abega, C. Marchal, M.-A. Dziurla, N.C.B. Dantio, D. Robert, Easy Three Steps gC₃N₄ Exfoliation for Excellent Photocatalytic Activity—An in-Depth Comparison with Conventional Approaches, *Mater. Chem. Phys.* 304 (2023) 127803.
- [42] E. Mugunthan, M. Saidutta, P. Jagadeeshbabu, Visible Light Assisted Photocatalytic Degradation of Diclofenac Using TiO₂-WO₃ Mixed Oxide Catalysts, *Environ. Nanotechnol. Monit. Manage.* 10 (2018) 322–330.
- [43] M. Abbadi, A.V. Abega, C.B.D. Nguela, A. Laghzizil, R. Didier, Enhanced Diclofenac Photomineralization under Solar Light Using Ce^{1-x}Zn^xO_{2-x} Solid Solution Catalysts: Synergistic Effect of Photoexcited Electrons and Oxygen Vacancies, *Catalysts* 13 (8) (2023) 1181.
- [44] L.E. Borromeo, L.P. Bongat, J.P.S. Nuñez, K.F. Mendiolo, J.R. Balisomo, Ultraviolet Light (UV)-Induced Photocatalytic Degradation of Diclofenac Using Naturally Derived TiO₂@rGO Composite, *Open Access Library Journal* 10 (4) (2023) 1–13.
- [45] J. Rashid, S. Karim, R. Kumar, M. Barakat, B. Akram, N. Hussain, H.B. Bin, M. Xu, A Facile Synthesis of Bismuth Oxychloride-Graphene Oxide Composite for Visible Light Photocatalysis of Aqueous Diclofenac Sodium, *Sci. Rep.* 10 (1) (2020) 14191.
- [46] W.S. Koe, J.W. Lee, W.C. Chong, Y.L. Pang, L.C. Sim, An Overview of Photocatalytic Degradation: Photocatalysts, Mechanisms, and Development of Photocatalytic Membrane, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 27 (2020) 2522–2565.