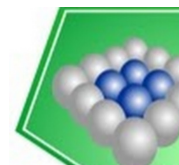




REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID – TLEMCCEN

THÈSE LMD

Présentée à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

DOCTORAT

Spécialité: *Chimie appliquée*

Par :

M^{elle} BENSMAINE Zineb

Sur le thème

Elaboration de photocatalyseurs Innovants à base de titane pour la dégradation de polluants pharmaceutiques de l'eau

Soutenue publiquement le 17/04/25 à Tlemcen devant le jury composé de :

M ^{me} Bedrane Sumeya	Professeur	Université de Tlemcen	Présidente
M ^{me} Elkorso Sanaa	Professeur	Université de Tlemcen	Directrice de thèse
Mr Benguella Belkacem	Professeur	Université de Tlemcen	Examinateur
M ^{me} Azzi Hajer	MCA	Université de Ain Temouchent	Examinatrice
Mr Ali-Dahmane Tewfik	MCA	ESSAT -Tlemcen	Examinateur
M ^{me} Bailon Garcia Esther	Chercheur associé	Université de Grenade	Invitée

*Laboratoire de Catalyse et synthèse en chimie organique (LCSCO)
BP 119, 13000 Tlemcen - Algérie*

Dédicaces

الحمد لله الذي هدانا لهذا وما كنا لنهتدي لولا أن هدانا الله

Je dédie ce travail premièrement à mes parents, sans vos encouragements et prières rien n'aurait été possible.

Votre foi en moi m'a toujours guidé.

À mon cher frère Houssein, qui a toujours été présent.

À ma belle-sœur Faïza, À ma tante Aouïcha. À ma famille paternelle et maternelle.

. À mes amis, pour avoir partagé les bons comme les moins bons moments, pour avoir été là dans les moments de doute et pour avoir fêté avec moi les succès.

Remerciements

Avant tout Je remercie Dieu de m'avoir guidé tout au long de ce parcours et de m'avoir donné la force de surmonter les obstacles pour réaliser cette thèse.

Je tiens à remercier vivement Monsieur Nouredine Choukhou-Braham et Monsieur Chewki Ziani-Cherif ancien et nouveau Directeurs du L.C.S.C.O pour m'avoir accueilli au sein de ce laboratoire.

*Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à **Madame Sanaa Elkorso**, ma directrice de thèse et **professeur à l'université de Tlemcen**, qui a été bien plus qu'une simple encadrante. Sa disponibilité sans faille, ses conseils éclairés et ses encouragements constants m'ont été d'un soutien inestimable tout au long de ce parcours. Son expérience et sa bienveillance m'ont permis de surmonter les difficultés et d'avancer avec confiance. Je la remercie du fond du cœur pour tout ce qu'elle m'a apporté, tant sur le plan scientifique qu'humain.*

*Je souhaite également remercier chaleureusement **Madame Sumeia Bedrane**, **Professeur à l'université de Tlemcen** qui a accepté de présider le jury de cette thèse, ses conseils avisés, son soutien, sa présence constante et ses encouragements m'ont été d'une aide précieuse tout au long de ce parcours.*

*Un grand merci à **Monsieur Francisco Carrasco-Mari**, professeur à **l'université de Grenade « UGR »** de m'avoir accueilli très chaleureusement dans son laboratoire *Materials Polifuncionales Basados en Carbono (UGR-Carbon)* et de m'avoir donné l'accès complet au matériel et aux caractérisations physico-chimiques .*

*Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à **Madame Esther Bailon Garcia**, chercheur associé à **l'université de Grenade « UGR »** pour son encadrement exceptionnel durant mon stage. Sa disponibilité et sa rigueur scientifique alliée à sa bienveillance ont été déterminantes pour la réussite de ce travail. Les connaissances et les compétences que j'ai acquises sous sa supervision m'ouvrent désormais de nouvelles perspectives.*

*Mes vifs remerciements s'adressent aussi à **Monsieur Belkacem Benguella**, Professeur à l'Université de Tlemcen; **Madame Azzi Hajer** maître de conférence « A » à l'Université de Ain Temouchent et **Monsieur Tewfik Ali-Dahmane**, maître de conférence « A » à l'école supérieure en science technique et appliquée à l'université de Tlemcen qui me font l'honneur de juger ce travail et participer à mon jury de thèse.*

Je tiens également à remercier toutes les personnes qui m'ont aidé à réaliser ce travail dans les meilleures conditions au sein du laboratoire. Je cite particulièrement: Fatima, , Sofiane, Hanane à Tlemcen et Dr Agustin , Dr Hakim, lilian, Jhon, Adriana, Edgar à Grenade et tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Zineb BENSMINE

Sommaire

Introduction générale	1
Chapitre I Etude bibliographique	
1. Introduction	7
2. Les différents polluants	7
2.1. Polluants inorganiques	7
2.2. Polluants organiques	8
2.2.1. Les colorants	8
2.2.2. Les pesticides et engrais	9
2.2.3. Les produits pharmaceutiques	9
a. Les antibiotiques	11
b. Les anti-inflammatoires	12
c. Les antiseptiques et antidotes	13
3. Les différentes techniques de dépollution des eaux usées	14
3.1. Les méthodes physiques	15
3.2. Les méthodes chimiques	15
3.2.1. La coagulation-floculation	15
3.2.2. La chloration	16
3.2.3. Les POAs	16
4. Photocatalyse	18
4.1. Les facteurs influents sur la réaction photocatalytique	19
4.1.1. La concentration initiale du polluant	20
4.1.2. La longueur d'onde du rayonnement	20
4.1.3. La température	20
4.1.4. La masse de photocatalyseur	21
4.1.5. PH	21
4.2. Application de la photocatalyse dans la dégradation des composés organiques	21
5. Le semi-conducteur : Dioxyde de titane TiO_2	25
5.1. Les limitations de l'oxyde de titane	26
5.2. Modification du TiO_2	27
5.2.1. Couplage des semi-conducteurs	27
5.2.2. Nouvelle approche : Auto-dopage	30
a. Matériaux noirs TiO_2	30
a.1. Méthodes de préparation des matériaux noirs	31

a.2. Domaine d'applications des matériaux noirs	32
b. Matériaux noirs de ZrO ₂	33
c. Le carbone	34
d. Couplage de matériaux noirs TiO ₂ / ZrO ₂ / Carbone	35
6. Aspect morphologique core@shell des matériaux	38
6.1. Généralités	38
6.2. Différentes méthodes de préparation	40
6.2.1. Sol-Gel	41
6.2.2. Hydrothermale ou solvothermale	43
Conclusion	44
Références bibliographiques	45

Chapitre II Partie expérimentale

1. Produits utilisés	62
2. Préparation des matériaux	63
2.1. Préparation des matériaux core@shell par voie sol-gel	63
2.1.1. Préparation des oxydes simple Core	63
2.1.2. Préparation des Core@shell	63
2.2. Préparation de matériaux core@shell par voie solvothermale	64
2.2.1. Préparation des matériaux noirs	64
a. Optimisation des conditions de synthèse du BTi	64
b. Préparation des matériaux noirs BZr et BTi-Zr	66
2.2.2. Préparation des Sphères de carbone core (Cs)	66
2.2.3. Préparation des Core@shell MO _x -Cs	67
3. Techniques de caractérisation	67
3.1. Analyse thermogravimétrique (ATG)	67
a. Principe	67
b. Analyses	68
3.2. Adsorption/désorption d'azote (BET)	68
a. Principe	68
b. Analyses	71
3.3. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	71
a. Principe	71

b. Analyses	72
3.4. Microscopie électronique en transmission (MET)	72
a. Principe	72
b. Analyses	72
3.5. Diffraction des rayons X (DRX)	72
a. Principe	72
b. Analyses	73
3.6. Spectroscopie UV-visible en réflexion diffuse (UV-Visible en RD)	74
a. Principe	74
b. Analyses	75
3.7. Infra Rouge à Transformée de Fourier (FTIR)	75
a. Principe	75
b. Analyses	75
3.8. Spectrométrie photoélectronique à Rayons X (XPS)	76
a. Principe	76
b. Analyses	76
4. Dégradation des polluants organiques	77
4.1. Les polluants organiques utilisés	77
4.2. La photodégradation des polluants sous rayons UV	78
4.3. La photodégradation sous irradiation visible	78
4.4. Le test photocatalytique	78
4.5. Analyse par spectroscopie UV-visible	79
a. Principe	79
b. Analyses	79
4.6. Mesure du Carbone Organique total	80
a. Principe	80
b. Analyses	80
4.7. Mesure de toxicité	80
Références bibliographiques	81

Chapitre III Matériaux à base de Ti et Zr préparés par sol-gel

1. Propriétés physico-chimiques des matériaux	81
1.1. Caractérisation par thermogravimétrie (ATG)	81
1.2. Caractérisation par adsorption-désorption de N ₂ (BET)	82
1.3. Caractérisation par microscopie électronique	83

1.4. Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX)	85
1.5. Caractérisation par UV-Visible en réflexion diffuse (UV-Vis)	89
1.6. Caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (IRTF)	91
1.7. Caractérisation par Spectroscopie Photoélectronique des rayons X (XPS)	92
2. Evaluation de l'activité photocatalytique des matériaux	94
2.1. Photodegradation du colorant bleu de méthylène (BM)	94
2.2. Photodegradation de l'anti-inflammatoire ibuprofène (IBP)	95
2.3. Photodegradation de l'antibiotique sulfamethoxazole (SMX)	96
2.4. Discussions	98
2.5. Etude de la stabilité des catalyseurs	101
Conclusion	103
Références bibliographiques	104

Chapitre IV Matériaux à base de Ti et Zr préparés par voie solvothermale

1. Propriétés physico-chimiques des matériaux	109
1.1. Caractérisation par adsorption-désorption de N ₂ (BET)	109
1.2. Caractérisation par microscopie électronique	112
1.3. Caractérisation par diffractions des rayons X (DRX)	115
1.4. Caractérisation par UV-Visible en réflexion diffuse (UV-Vis)	117
1.5. Caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (IRTF)	120
1.6. Caractérisation par Spectroscopie Photoélectronique des rayons X (XPS)	121
2. Activité photocatalytique	125
Conclusion	128
Références bibliographiques	130
Discussion et conclusion générale	134

Liste des figures

Chapitre I

Figure I.1	les différentes sources de la pollution aquatique pharmaceutique	10
Figure I.2	les différents procédés d'oxydation avancée	16
Figure I.3	Principe du processus photocatalytique	19
Figure I.4	Les différentes méthodes de modification de TiO ₂	27
Figure I.5	Différence structurale entre le TiO ₂ blanc classique et le TiO ₂ noir	31
Figure I.6	Image MEB des sphères de carbone synthétisés	35
Figure I.7	Images MET des core@shell obtenus par Wu et al.	37
Figure I.8	Images MEB et MET des matériaux core@shell obtenus par Hamad et al.	38
Figure I.9	Différentes classes de core@shell	39
Figure I.10	Les étapes de la formation du gel dans le processus sol-gel	41
Figure I.11	autoclave et ses principaux composants	44

Chapitre II

Figure II.1	préparation des matériaux par voie sol-gel	64
Figure II.2	Etapes de synthèse de BTi par voie solvothermale	65
Figure II.3	Formation des sphères de carbone Cs	66
Figure II.4	Les différentes courbes d'isothermes d'adsorption	69
Figure II.5	Les quatre types de boucles d'hystérésis	70
Figure II.6	Loi de Bragg donnant les valeurs de la distance interréticulaire d.	73
Figure II.7	Schéma du système de spectroscopie photoélectronique (XPS)	76
Figure II.8	Montage de tests photocatalytiques	79

Chapitre III

Figure III.1	Analyse ATG des oxydes mixtes	81
Figure III.2	Isothermes d'adsorption des matériaux	83
Figure III.3	a-d) Images MEB montrant la morphologie des échantillons. (e) Distribution de la taille des particules observée par SEM.	84
Figure III.4	Observation de l'échantillon $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ par HRTEM(a), HAADF (b) et Cartographie (c)	85
Figure III.5	DRX des poudres des échantillons	86
Figure III.6	Évolution des phases du ZrO_2 en fonction de la température de traitement thermique	89
Figure III.7	Les spectres de réflectance diffuse UV-Vis des matériaux	90
Figure III.8	Spectres FTIR des matériaux	92
Figure III.9	Spectres XPS: a) O_{1s} , b) Ti_{2p} , and c) Zr_{3d} .	94
Figure III.10	Cinétique de la dégradation photocatalytique du BM sous irradiation UV	95
Figure III.11	Cinétique de la dégradation photocatalytique de l'IBP sous irradiation UV	96
Figure III.12	Cinétique de la dégradation photocatalytique du SMX sous irradiation UV.	97
Figure III.13	Cinétique de la dégradation photocatalytique du SMX sous irradiation LED bleue	97
Figure III.14	Variation de la concentration en carbone organique total et de la toxicité de la solution traitée avec les photocatalyseurs synthétisés	100
Figure III.15	Etude de la stabilité du catalyseur $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ dans la photodégradation de l'IBP	101
Figure III.16	DRX du $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ après test catalytique	102

Chapitre IV

Figure IV.1	Isothermes d'adsorptions des matériaux noirs	111
Figure IV.2	Images MEB de Cs	112
Figure IV.3	Images TEM de Cs-O	113
Figure IV.4	Images MET des matériaux noirs a)BTi-Cs, b)BZr-Cs, c)B(Zr-Ti)-Cs	114
Figure IV.5	DRX des poudres des échantillons noirs	117
Figure IV.6	Déterminations des énergies de gap des matériaux noirs	119
Figure IV.7	spectres FTIR des matériaux noirs	121
Figure IV.8	Analyses XPS des matériaux des matériaux noirs	124
Figure IV.9	Cinétique de la dégradation photocatalytique du SMX sous irradiation LED bleue en utilisant les matériaux noirs	127
Figure IV.10	Le taux de photodégradation du SMX avec les différents matériaux noirs	127
Figure IV.11	Variation de la concentration en carbone organique total et de la toxicité de la solution traitée avec B(Zr-Ti)-Cs. Symboles colorés (TOC/TOC ₀) Symbole noir (I/I ₀)	128

Discussion et conclusion générale

Figure V	Comparaison entre les différents taux de photodégradation sous irradiation LED bleue en utilisant les deux séries de catalyseurs préparés par sol-gel et solvothermale	137
-----------------	--	-----

Liste des tableaux

Chapitre I

Tableau I.1	Concentrations de SMX, TMP et CIP détectées dans les eaux de surface du monde entier	11
Tableau I.2	Toxicité relative en fonction de la dose du bleu de méthylène (MB) pour différentes études chez les animaux et les humains	14
Tableau I.3	Avantages et inconvénients des différents procédés de traitement des eaux usées	17
Tableau I.4	les différents travaux récents réalisés dans la photodegradation du SMX	22
Tableau I.5	les différents travaux récents réalisés dans la photodegradation de l'ibuprofène	23
Tableau I.6	Les différents travaux réalisés sur la dégradation du bleu de méthylène	24
Tableau I.7	Caractéristiques cristallines du dioxyde de titane	26
Tableau I.8	différents travaux réalisés en photocatalyse en utilisant des matériaux à base de TiO_2 et ZrO_2	30

Chapitre II

Tableau II.1	Produits utilisés	62
Tableau II.2	Les différents types d'isothermes et les propriétés des adsorbants	69
Tableau II.3	propriétés chimique des polluants organiques utilisés	77

Chapitre III

Tableau III.1	propriétés texturales des matériaux	84
Tableau III.2	fractions molaires des phases, taille des cristallites (D) et la distance (d) des échantillons déterminé par DRX	89

Chapitre IV

Tableau IV.1	propriétés texturales des matériaux noirs	109
Tableau IV.2	Tailles des cristaux (D) et distance (d) des matériaux noirs	116

Introduction générale

Introduction générale

La pollution de l'eau, l'un des enjeux environnementaux majeurs de notre époque, représente une menace sérieuse pour les écosystèmes aquatiques et la santé humaine. L'intensification des activités humaines et industrielles entraîne également une augmentation considérable des rejets d'eaux usées, chargées de polluants de natures diverses.

La chimie a été un moteur essentiel dans de nombreux domaines. Bien que l'accent soit aujourd'hui mis sur la « chimie verte », cela ne doit pas dissimuler l'usage croissant de produits chimiques. Parmi ceux utilisés en grandes quantités, on trouve les phénols, les dérivés chlorés tels que les polychlorobiphényles, les anilines, les dérivés nitrés comme les pesticides, ainsi que les hydrocarbures aromatiques polycycliques utilisés dans les colorants et les produits pharmaceutiques. Ces substances sont reconnues mondialement comme des contaminants environnementaux émergents en raison de leur résistance à la biodégradation, de leur persistance dans les milieux aquatiques et surtout de leurs effets néfastes sur la santé humaine notamment leur capacité à perturber le système endocrinien humain [1].

En Afrique, où les ressources en eau douce sont déjà limitées, la pollution de l'eau par les rejets pharmaceutiques représente un enjeu de santé publique majeur. En plus la majorité des pays de ce continent sont des pays sous-développés ou en voie de développement indiquant que l'accès aux soins de santé publique et à l'assainissement de base est insuffisant dans certains de ces pays, ce qui fait de la consommation des eaux polluées un problème de santé majeur [2]. En parlant de l'Algérie il y a des études qui ont trouvé une concentration importante d'anti inflammatoires dans les eaux usées faisant de cette dernière la plus grande parmi les autres trouvés dans d'autres pays [2].

Ces polluants organiques ont été largement dégradés par différentes méthodes biologiques, physiques et chimiques. Les procédés d'oxydation avancés s'avèrent efficaces pour le traitement des eaux usées, offrant d'excellents résultats. Ceux-ci sont liés à la formation de radicaux hautement oxydants au cours de ces processus.

Comparée aux autres méthodes de traitement, la photocatalyse offre plusieurs avantages, tels qu'une efficacité élevée, une bonne stabilité thermique [3] et un coût relativement faible [4]. Ces atouts en font une technologie de choix pour la dégradation des polluants dans les milieux aqueux et atmosphériques.

La photocatalyse s'inscrit dans le cadre plus général de la catalyse hétérogène; il s'agit essentiellement d'un phénomène de surface utilisant des semi-conducteurs tels que le dioxyde de titane (TiO_2). Lorsqu'il est excité par un rayonnement ultraviolet (UV), il génère des paires

Introduction générale

électron-trou. Ces espèces réactives initient des réactions d'oxydo-réduction, permettant ainsi la minéralisation des molécules organiques adsorbées à sa surface.

Le dioxyde de titane (TiO_2) demeure le semi-conducteur de référence en photocatalyse grâce à ses nombreuses qualités: il est inerte, photo-stable, peu coûteux, abondant et non toxique [5]. Ces propriétés en font un matériau de choix pour la dégradation de polluants organiques, tels que les colorants et les composés pharmaceutiques [6, 7]. Sous irradiation lumineuse UV, le TiO_2 peut facilement dégrader les composés organiques en composés non toxiques tels que le CO_2 et l'eau.

De plus, la photocatalyse solaire présente un intérêt particulier pour la dépollution, car elle exploite l'énergie solaire, une source d'énergie propre et gratuite. Cette approche permet de réduire considérablement les coûts d'exploitation et ouvre de nouvelles perspectives pour une application à grande échelle, notamment dans le traitement des eaux usées [8].

Cependant, la large bande interdite du TiO_2 limite l'application du rayonnement solaire, car seule la région ultraviolette (UV) du spectre solaire peut être utilisée par le dioxyde de titane pour la photogénération de paires électron-trou, entraînant une faible utilisation de l'énergie solaire puisque moins de 5 % de l'énergie solaire incidente est exploitable et par conséquent, une faible activité [8].

La combinaison du TiO_2 avec d'autres oxydes métalliques, tels que le dioxyde de zirconium (ZrO_2), est une stratégie efficace pour étendre l'activité photocatalytique vers le visible. Cette synergie résulte de plusieurs facteurs: le transfert de charges photogénérées amélioré entre les deux semi-conducteurs qui limite la recombinaison des paires électron-trou; la nature de type n du ZrO_2 qui favorise la séparation des charges; la création de défauts structuraux au sein du matériau composite qui améliore l'adsorption des polluants et facilite les réactions d'oxydoréduction à la surface du catalyseur [4, 9] et l'amélioration des caractéristiques physico-chimiques telles que la stabilisation de la phase anatase, l'augmentation de la surface spécifique, la diminution de la taille des cristallites, l'amélioration de la stabilité thermique [10].

En plus des propriétés texturales et structurales des catalyseurs, plusieurs études ont souligné l'importance de l'aspect morphologique du matériau catalytique, faisant de la forme core@shell une morphologie de choix dans la catalyse grâce à ses multiples avantages tels que la modification de surface, la capacité d'augmenter la fonctionnalité, la stabilité et la dispersion [11].

Introduction générale

En 2011 une nouvelle approche a été explorée pour améliorer les propriétés photocatalytiques du dioxyde de titane qui est le noircissement du TiO_2 ou également appelé l'auto-dopage Ti^{3+} [12], conduisant à l'obtention de l'oxyde de titane noir ; un matériau capable d'absorber tout ou une partie du spectre visible, résultant en des apparences noires ou colorées. Parmi ses propriétés l'amélioration de la séparation et du transfert de charge [13, 14]. Le titane noir présente une concentration élevée de porteurs d'électrons ($\sim 7,8 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) [7] et une bande interdite étroite d'environ 1,5 eV [8], et par conséquent, il possède une forte absorption de la lumière visible/infrarouge et une activité photocatalytique élevée [15]. Face à ce succès plusieurs chercheurs ont étendu cette approche à d'autres oxydes métalliques ce qui a donné aussi des résultats prometteurs.

La stratégie de cette étude est divisée en deux parties.

La première partie repose sur :

- La préparation par voie sol-gel et la caractérisation
 - des oxydes simples TiO_2 et ZrO_2 afin d'obtenir des cores,
 - des oxydes mixtes $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ et $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ dans le but i) de voir l'effet de l'un des oxydes sur l'autre, ii) de parvenir à la morphologie core@shell.
- L'étude des performances photocatalytiques des matériaux préparés dans la photodégradation sous rayonnement UV et Visible des trois polluants pharmaceutiques à savoir :
 - Le bleu de méthylène (BM) : largement utilisé dans plusieurs domaines allant du domaine pharmaceutique aux textiles.
 - L'ibuprofène (IBP) : parmi les médicaments les plus utilisés en vente libre dans de nombreux pays, surtout au cours de la pandémie COVID-19 [16-18].
 - Le sulfaméthoxazole (SMX) : couramment prescrit pour diverses infections, notamment les infections des voies urinaires. [19].

La deuxième partie est basée sur :

- La préparation par la méthode solvothermale et la caractérisation :
 - des matériaux noirs de TiO_2 (BTi), de ZrO_2 (BZr) et de $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ (BZr-Ti), pour l'amélioration des propriétés optiques,

Introduction générale

- des sphères de Carbone oxygénés (Cs-O), dans l'objectif de réaliser des cores,
 - des matériaux noirs avec les sphères de carbone oxygénés tels que BTi-Cs, BZr-Cs et B(Zr-Ti)-Cs dans la perspective d'effectuer la morphologie core@shell.
- L'étude de la dégradation photocatalytique du sulfaméthoxazole (SMX) sous UV et Visible en présence des matériaux préparés.

Afin de mieux exploiter ce sujet, le travail a été réparti en quatre chapitres :

Le premier chapitre présente un état de l'art sur la pollution de l'eau. Il s'intéresse aux principaux polluants organiques présents dans les milieux aquatiques, à leurs impacts et aux différentes techniques de traitement existantes. Une attention particulière sera portée aux dioxydes de titane (TiO_2) et de zirconium (ZrO_2), en soulignant leurs propriétés, leurs avantages, leurs limites et les différentes stratégies mises en œuvre pour améliorer leurs performances photocatalytiques, la dernière partie sera consacrée pour les matériaux noirs innovants, leurs avantages ainsi que leurs méthodes de synthèse.

Le deuxième chapitre sera destiné à décrire les différentes étapes de préparation des catalyseurs et les méthodes physico-chimiques utilisées pour les analyser. Nous explorerons également les processus de dégradation des polluants organiques utilisés.

Le troisième chapitre est dédié aux matériaux blancs (préparé par voie sol-gel) l'interprétation de leurs résultats de caractérisations, ainsi que l'étude de leur activité photocatalytique.

Le quatrième chapitre concerne l'étude des matériaux innovants noirs (préparés par voie solvothermale), leur caractérisation et leur activité photocatalytique.

A la fin, nous terminerons cette étude par une discussion générale sur tous les résultats obtenus suivie par une conclusion et des perspectives.

Introduction générale

Références bibliographiques

- [1] I. Oller, S. Malato, J. Sánchez-Pérez, Combination of advanced oxidation processes and biological treatments for wastewater decontamination—a review, *Science of the total environment*, 409 (2011) 4141-4166.
- [2] M. Ouda, D. Kadadou, B. Swaidan, A. Al-Othman, S. Al-Asheh, F. Banat, S.W. Hasan, Emerging contaminants in the water bodies of the Middle East and North Africa (MENA): A critical review, *The Science of the total environment*, 754 (2021) 142177.
- [3] Y. Deng, R. Zhao, Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment, *Current Pollution Reports*, 1 (2015) 167-176.
- [4] S. Lacombe, T. Tran-Thi, C. Guillard, J. Herrmann, V. Keller-Spitzer, N. Keller, M. Maurette, P. Pichat, T. Pigot, C. Pulgarin, La photocatalyse pour l'élimination des polluants, *Actualité chimique*, 308 (2007) 79.
- [5] A.G. Agrios, P. Pichat, State of the art and perspectives on materials and applications of photocatalysis over TiO₂, *Journal of Applied Electrochemistry*, 35 (2005) 655-663.
- [6] V. Vaiano, O. Sacco, D. Sannino, P. Ciambelli, Photocatalytic removal of spiramycin from wastewater under visible light with N-doped TiO₂ photocatalysts, *Chemical Engineering Journal*, 261 (2015) 3-8.
- [7] E.S. Elmolla, M. Chaudhuri, The feasibility of using combined TiO₂ photocatalysis-SBR process for antibiotic wastewater treatment, *Desalination*, 272 (2011) 218-224.
- [8] M. Pelaez, N.T. Nolan, S.C. Pillai, M.K. Seery, P. Falaras, A.G. Kontos, P.S.M. Dunlop, J.W.J. Hamilton, J.A. Byrne, K. O'Shea, M.H. Entezari, D.D. Dionysiou, A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications, *Applied Catalysis B: Environmental*, 125 (2012) 331-349.
- [9] Zili Xu, Qiuqing Yang, Chao Xie, Weijun Yan, Y. Du, Structure, luminescence properties and photocatalytic activity of europium doped-TiO₂ nanoparticles, *Journal Of Materials Science*, 40 (2005) 1539– 1541.
- [10] H. Hamad, E. Bailón-García, A.F. Pérez-Cadenas, F.J. Maldonado-Hódar, F. Carrasco-Marín, ZrO₂-TiO₂/Carbon core-shell composites as highly efficient solar-driven photo-catalysts: An approach for removal of hazardous water pollutants, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8 (2020) 104350.
- [11] R. Ghosh Chaudhuri, S. Paria, Core/shell nanoparticles: classes, properties, synthesis mechanisms, characterization, and applications, *Chemical reviews*, 112 (2012) 2373-2433.
- [12] X. Chen, L. Liu, P.Y. Yu, S.S. Mao, Increasing solar absorption for photocatalysis with black hydrogenated titanium dioxide nanocrystals, *science*, 331 (2011) 746-750.
- [13] L. Liao, M. Wang, Z. Li, X. Wang, W. Zhou, Recent Advances in Black TiO₂ Nanomaterials for Solar Energy Conversion, *Nanomaterials (Basel)*, 13 (2023) 468.
- [14] S. Zhu, Z. Yu, L. Zhang, S. Watanabe, Solution Plasma-Synthesized Black TiO₂ Nanoparticles for Solar-Thermal Water Evaporation, *ACS Applied Nano Materials*, 4 (2021) 3940-3948.
- [15] Z. Wang, C. Yang, T. Lin, H. Yin, P. Chen, D. Wan, F. Xu, F. Huang, J. Lin, X. Xie, M. Jiang, H-Doped Black Titania with Very High Solar Absorption and Excellent Photocatalysis Enhanced by Localized Surface Plasmon Resonance, *Advanced Functional Materials*, 23 (2013) 5444-5450.
- [16] S. Chopra, D. Kumar, Ibuprofen as an emerging organic contaminant in environment, distribution and remediation, *Heliyon*, 6 (2020) e04087.
- [17] H.C. Diener, R. Schneider, B. Aicher, Per-capita consumption of analgesics: a nine-country survey over 20 years, *The journal of headache and pain*, 9 (2008) 225-231.
- [18] B.L. Ferreira, D.P. Ferreira, S.F. Borges, A.M. Ferreira, F.H. Holanda, J.G.M. Ucella-Filho, R.A.S. Cruz, W.G. Birolli, R. Luque, I.M. Ferreira, Diclofenac, ibuprofen, and paracetamol

Introduction générale

biodegradation: overconsumed non-steroidal anti-inflammatories drugs at COVID-19 pandemic, *Frontiers in microbiology*, 14 (2023) 1207664.

[19] T.R. Kemnic, M. Coleman, Trimethoprim sulfamethoxazole. Treasure Island, FL, in, StatPearls Publishing, 2023.

Chapitre I. Etude Bibliographique

1. Introduction

L'expression "un verre d'eau peut être une condamnation à mort" prend tout son sens à la lumière des données scientifiques. En Chine, par exemple, environ 190 millions de personnes tombent malades chaque année en raison de la pollution de l'eau, et 60 000 en meurent [1]. Les cancers du foie et de l'estomac sont parmi les principales pathologies associées à cette contamination. De nombreuses autres maladies, telles que l'hépatite, le choléra, la dysenterie, la cryptosporidiose, la giardiase et la typhoïde, sont directement liées à une consommation d'eau polluée [2].

Cette dégradation de la qualité de l'eau, souvent causée par le développement industriel et l'urbanisation, altère les caractéristiques physiques, chimiques et biologiques de l'eau, la rendant impropre à la consommation et à d'autres usages. Les rejets de polluants dans les milieux aquatiques sont à l'origine de cette crise sanitaire, mettant en péril la santé de millions de personnes.

Dans les régions moins développées, environ 70 % des déchets industriels sont déversés dans l'environnement, et près de 90 % des eaux usées industrielles aboutissent dans les cours d'eau [3, 4].

En Algérie des études ont trouvé des concentrations alarmantes de polluants notamment les produits pharmaceutiques dans les eaux usées [5].

Plusieurs types de polluants ont été détectés, englobant les polluants inorganiques (ammonium, nitrite, métaux, etc.), les polluants organiques (pesticides, hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), polychlorobenzènes (PCB), solvants chlorés, colorants, médicaments, etc.) et les polluants microbiologiques (bactéries, virus, levures, champignons, etc.) [6].

2. Les différents polluants

2.1. Polluants inorganiques

Les polluants inorganiques, tels que les composés soufrés (H_2S , HS^- , S_2^- , SO_2 , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) et les métaux lourds (Pb, Al, Hg) ainsi que les métalloïdes (Si, B), constituent une menace majeure pour l'environnement et la santé humaine. La poussière de soufre et les composés soufrés hautement toxiques sont particulièrement dangereux [7], tandis que les métaux lourds,

non biodégradables, s'accumulent dans les chaînes alimentaires, perturbant les équilibres écologiques et pouvant entraîner de graves problèmes de santé à long terme [8].

L'Union Européenne a imposé des directives portant sur les déchets d'équipements électriques et électroniques [9] et des restrictions sur l'utilisation de substances dangereuses [10, 11] Pour un certain nombre d'applications domestiques et industrielles, l'usage de certains constituants comme le plomb et le mercure a été limitée à une concentration massique de 0,1 % [11, 12].

2.2. Polluants organiques

Les polluants organiques sont composés de substances organiques émises par les eaux usées domestiques, industrielles et agricoles. En raison de leur forte persistance, de leur élimination difficile, de leur transfert facile et de leur toxicité extrême, s'infiltrant dans notre organisme et représentent une grave menace pour la santé humaine [8].

Les polluants organiques peuvent être classés en deux types :

Les déchets biodégradables : peuvent être détruits par l'activité bactérienne avec la consommation d'oxygène. Ces contaminants épuisent tout l'oxygène du système d'eau, créant une situation anoxique dans l'environnement. Les unités de fabrication de produits alimentaires, les abattoirs, les industries du papier et du carton, les tanneries, les distilleries et d'autres secteurs produisent une quantité considérable de molécules organiques biodégradables dans leurs effluents et leurs eaux usées.

Les polluants organiques synthétiques : en revanche ils ne sont pas respectueux de l'environnement et peuvent persister dans les masses d'eau pendant de longues périodes. Parmi les exemples fréquemment cités, on trouve les pesticides, les médicaments, les colorants, les plastiques, les solvants et les composés organiques volatils (COV).

Parmi ces polluants synthétiques on cite :

2.2.1- Les colorants

En 1856, William Henry Perkin un étudiant à l'université de Londres âgé de 18 ans travaillait dans le laboratoire de son professeur August Wilhelm von Hofmann tentait de synthétiser la quinine $C_{20}H_{24}N_2O_2$ à partir du goudron de houille quand il a obtenu la mauvéine ouvrant ainsi une grande porte de synthèse de colorants [13].

Un colorant est une substance organique complexe hydrosoluble ou oleosoluble [13, 14] possédant la capacité d'absorber une partie du spectre visible, La couleur est déterminée par la fraction de lumière qui n'est pas absorbée par le colorant mais plutôt réfléchi [13].

Ces substances qu'elles soient naturelles ou synthétiques, interagissent avec le milieu dans lequel elles sont introduites en s'y dissolvant et en s'y dispersant. Les colorants constituent une véritable industrie et un capital de la chimie moderne, grâce à leur stabilité chimique, leur facilité de synthèse et leur variété de couleurs. Ils possèdent deux propriétés spécifiques: la couleur et la capacité à se fixer sur des supports solides comme les textiles, par des techniques de teinture ou d'impression. D'une manière générale, les colorants sont largement utilisés dans l'imprimerie, l'alimentaire, la cosmétique, et notamment dans la teinture de supports textiles (fibres, cuirs, fourrures, bois, plastiques, etc.) [15, 16].

Entre 60 % et 70 % de tous les colorants disponibles sur le marché sont principalement utilisés dans l'industrie textile. Les plus couramment utilisés sont des composés azoïques, qui contiennent des fonctions azo (-N=N-). Bien qu'ils présentent de bonnes propriétés d'adhérence aux fibres textiles, ils peuvent également être toxiques, mutagènes [17] et même cancérigènes [16, 18]. Leur production à grande échelle, environ une tonne par an en 2020 [19], accentue ce problème environnemental.

2.2.2. Les pesticides et engrais

Les pesticides, largement utilisés en agriculture et dans d'autres industries pour contrôler les ravageurs et les maladies, ont révolutionné la production agricole mais suscitent des préoccupations quant à leurs impacts sur l'environnement et la santé humaine. Leur usage remonte à l'antiquité, avec l'utilisation de soufre comme pesticide dans l'Empire romain, et s'est intensifié au siècle dernier grâce aux progrès technologiques et à la demande accrue pour l'alimentation [20]. Une mauvaise qualité de l'eau, résultant de la pollution des sédiments, menace les écosystèmes aquatiques, réduit les populations animales et nuit aux activités récréatives comme la pêche. Lorsque les engrais sont mal gérés, ils provoquent l'eutrophisation des eaux, dégradant l'environnement et la santé [20].

2.2.3. Les produits pharmaceutiques

L'eau joue un rôle crucial dans l'industrie pharmaceutique, intervenant dans une multitude de processus allant de l'industrie pharmaceutique pour la manipulation des matières premières et la purification des médicaments aux effluents hospitaliers et excréments humains

et animales (**Figure I.1**) [21]. En conséquence, la production pharmaceutique génère des volumes importants d'eaux usées [22].

La consommation des médicaments ne cesse d'augmenter en raison de la croissance démographique, ce qui entraîne une hausse de la demande. Actuellement, environ 2 000 principes actifs sont prescrits [23]. Ces molécules complexes, sont classés comme micropolluants. Elles sont détectées dans les eaux de surface, les eaux de mer et même l'eau potable [24], via diverses sources, notamment les eaux usées des industries pharmaceutiques, les effluents hospitaliers et les excréments humaines et animales [21].

Leur utilisation intensive et leur fort caractère hydrophile conduit à une faible élimination par les stations d'épuration conventionnelles ce qui contribue à leur omniprésence dans l'environnement [25].

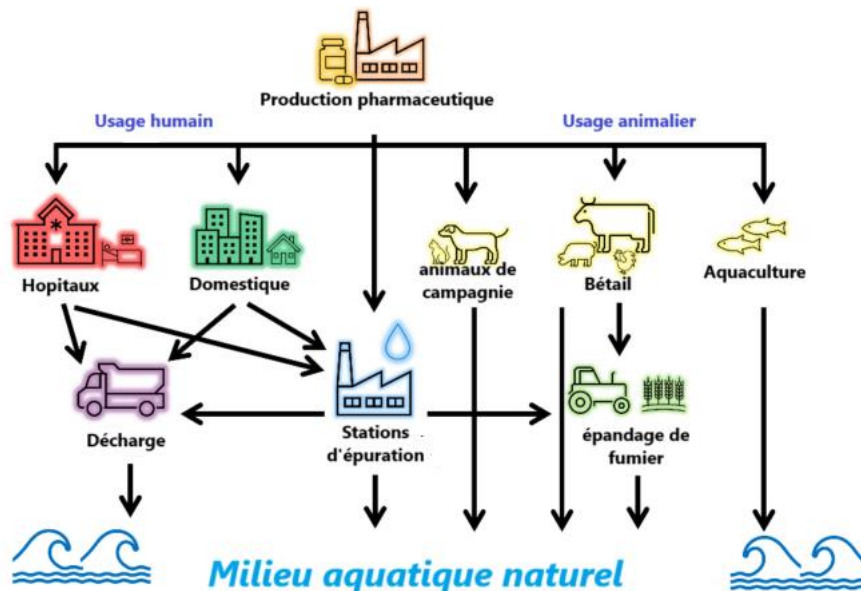


Figure I.1. Les différentes sources de la pollution aquatique pharmaceutique.

Ces substances sont classées en fonction de l'espèce chimique de l'ingrédient actif biologiquement ou de la manière dont il est utilisé pour soigner une maladie particulière :

- Les antibiotiques sont utilisés de manière adéquate pour combattre les bactéries infectieuses.
- Les anti-inflammatoires pour lutter contre les inflammations et les douleurs.
- Les antifongiques ou fongicides ont la capacité de traiter les mycoses, c'est à dire des infections causés par des champignons microscopiques et levures.

- Les antalgiques ou analgésiques sont destinés à réduire la douleur.
- Les antiparasitaires sont utilisés dans le traitement des maladies dues aux parasites et des vers.
- Les antipyrétiques sont capables de s'opposer à l'augmentation de la température corporelle dans le but d'éviter les complications neurologiques ou la déshydratation.
- Les antiseptiques sont des substances chimiques qui sont appliquées sur la peau ou les muqueuses pour détruire ou inhiber la croissance des micro-organismes tels que les bactéries, les champignons et certains virus.

a- Les antibiotiques

Les antibiotiques représentent l'un des produits pharmaceutiques plus préoccupants, ils sont généralement utilisés dans le traitement des maladies infectieuses, il existe différents groupes d'antibiotiques en fonction de leur action ou de leur structure chimique [23], par exemple les β -lactamines, les aminosides, les quinolones, les sulfamides et d'autres.

Parmi ces composés, le sulfaméthoxazole (SMX), le triméthoprime (TMP) et la ciprofloxacine (CIP) sont les substances les plus souvent détectées [23, 26, 27] (**Tableau I.1**). En Afrique, les concentrations maximales de SMX, TMP et CIP sont ~100 fois, ~54 fois and ~125 fois respectivement, supérieurs à ceux en Europe [28].

Tableau I.1. Concentrations de SMX, TMP et CIP détectées dans les eaux de surface du monde entier [23].

Antibiotique	Sulfamethoxazole	Trimethoprim	Ciprofloxacine
Nombre de pays dans lesquels un antibiotique a été identifié	47	29	20
Concentration moyenne ($\mu\text{g/L}$)	0,095	0,037	18,99
Concentration maximale ($\mu\text{g/L}$)	53,8	13,6	6500

Les médicaments sont conçus pour avoir un effet physiologique sur les humains et les animaux à des concentrations minimales de sorte que leur introduction continue représente un risque potentiel pour les organismes aquatiques et terrestres. La présence d'antibiotiques est

particulièrement préoccupante car, leur effet négatif sur les bactéries importantes des écosystèmes (par la mort ou l'inhibition), engendre une accélération de la résistance généralisée des bactéries à ces composés [25]. Une étude récente a révélé que la résistance aux antibiotiques est devenue la première cause de décès par infection dans le monde, surpassant même le VIH et le paludisme [29, 30]. En 2021, ce fléau était déjà responsable de 700 000 décès par an, et les projections indiquent que ce chiffre pourrait atteindre 10 millions d'ici 2050 [23].

En particulier, les antibiotiques sulfonamides peuvent inhiber la croissance des algues et des cyanobactéries, qui sont des composants essentiels de la chaîne alimentaire aquatique [31]. Yan et al. [32] ont démontré que l'antibiotique sulfaméthazine avait des effets toxiques sur les embryons et les poissons-zèbres adultes, provoquant des déformations morphologiques telles que des œdèmes et des courbures de la colonne vertébrale pendant les stades embryonnaire et larvaire. Le sulfaméthoxazole (SMX) est particulièrement préoccupant en raison de sa persistance dans les eaux usées, les eaux de surface, les eaux souterraines et même dans l'eau potable à cause de la faible efficacité de son élimination dans les stations de traitement des eaux usées [25, 33]. Xu et al. [34] ont observé que l'exposition des algues au SMX entraînait des modifications de l'expression génique, affectant la structure ultra structurale des cellules algales et inhibant leur croissance. En outre, il a été constaté que le SMX influençait les processus métaboliques des ARN non codants, affectant ainsi les structures nucléaires et favorisant l'apparition, l'invasion et la métastase des tumeurs.

b- Les anti-inflammatoires

Indispensables dans la pratique médicale, les anti-inflammatoires sont fréquemment prescrits pour soulager les douleurs liées à l'inflammation. Parmi les anti-inflammatoires nous citons :

✓ L'ibuprofène

L'ibuprofène, également connu sous le nom d'IBP ou d'acide 2-[4-(2-méthylpropyl) phényl] propanoïque, il est parmi les médicaments les plus populaires, les plus prescrits et les plus vendus en vente libre dans le monde, il figure parmi les médicaments inscrits sur la liste des médicaments essentiels de l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) en 2010 [35]. L'IBP est largement prescrit pour soulager la fièvre, les douleurs, les inflammations et les blessures mineures. Sa consommation atteint environ 200 tonnes par année [36], il faut considérer aussi que cette consommation a été augmenté durant la pandémie Covid-19 [37].

L'ibuprofène peut se retrouver dans l'environnement par le biais de diverses sources telles que les activités domestiques, agricoles (notamment l'élevage intensif et l'aquaculture) et industrielles, en plus juste 80 % de la dose d'ibuprofène est absorbée par l'organisme humain lorsqu'elle est prise par voie orale [37]. Des études ont documenté sa présence dans les effluents des usines de traitement des eaux usées à des concentrations allant de (0,002 à 95 µg/L), dans les eaux de surface (de 0,01 à 0,4 µg/L) et même dans l'eau potable (de 0,0002 à 0,0013 µg/L) [38]. Ces constatations soulignent l'inefficacité des procédés de traitement actuels pour éliminer complètement ce composé, mettant en évidence sa persistance dans l'environnement d'où vient la nécessité de trouver des méthodes efficaces pour le traiter en raison des effets nocifs qu'il a sur l'écosystème et l'homme, même en faible quantité [39].

C-Antiseptiques et antidotes

Les antiseptiques sont des substances chimiques utilisées pour prévenir ou ralentir la croissance des micro-organismes sur les tissus vivants, principalement pour désinfecter les plaies et prévenir les infections.

✓ Le bleu de méthylène

Le bleu de méthylène est un composé aromatique hétérocyclique découvert en 1876 par Heinrich Caro, un chimiste allemand [40]. Il se caractérise par la présence du groupe thiazine C_4H_5NS qui lui confère sa nature colorante avec un caractère cationique, leur spectre de couleurs s'étend du vert au bleu, et ils démontrent une bonne stabilité à la lumière [40].

Grace à ces propriétés d'oxydo/réduction sensibles il est principalement utilisé depuis des décennies dans le domaine médicale et pharmaceutique autant que [40, 41]:

- Antiseptique et antirhumatismal.
- Antidote.
- Colorant médical.
- Traitement de la méthémoglobinémie.
- Limiteur optique pour la protection des yeux.
- Photosensibilisateur pour le traitement du cancer.

Toutefois, l'utilisation de ce colorant présente des risques significatifs (**Tableau I.2.**) :

- Il peut causer de sévères brûlures oculaires, entraînant des dommages permanents aux yeux chez les humains et les animaux.

- Inhaler ce colorant peut aussi provoquer des problèmes respiratoires.
- Son ingestion peut causer des sensations de brûlure, des nausées, des vomissements, une transpiration excessive et des sueurs froides abondantes [42].
- Il peut bloquer les enzymes oxydases dans le corps, ce qui peut entraîner des maladies graves telles qu'une toxicité du système nerveux central [41].

Tableau I.2. Toxicité relative en fonction de la dose du bleu de méthylène (MB) pour différentes études chez les animaux et les humains [43].

	Doses toxiques (mg/kg)	Symptomes
Rats	1180–1250	Hypotension, apoptose neuronale, baisse de la résistance vasculaire systémique (RVS), diminution de la perfusion rénale et confusion.
Souris	3500	
Brebis	40	
Chiens	10–20	
Humains	2–5	Anémie hémolytique, fièvre, méthémoglobinémie, nausées, vomissements, douleurs thoraciques, dyspnée et hypertension.
	>5	Hypotension réfractaire, diminution du débit sanguin rénal, évanouissement et décoloration cutanée.
	20–80	Toxicité mortelle à la sérotonine.

3. Les différentes techniques de dépollution des eaux usées

La lutte contre la pollution par les composés organiques est donc un enjeu crucial pour la préservation de l'environnement. Cette pollution des eaux, particulièrement problématique dans les pays en développement où les principes du développement durable ne sont pas encore pleinement intégrés, représente un défi majeur [16]. Les effluents contenant les polluants nécessitent donc un traitement spécifique en raison de leur impact particulier sur les eaux réceptrices.

3.1. Les méthodes physiques

Les méthodes physiques sont les méthodes moins efficaces pour la dépollution de l'eau, elles éliminent généralement les contaminants physiques présents dans l'eau, tels que les matières en suspension, les sédiments, les débris et les huiles.

Parmi les méthodes physiques les plus courants, on trouve [44, 45] :

- **La décantation** : souvent utilisé comme première étape pour éliminer les matières en suspension dans l'eau, elle consiste à laisser reposer un mélange pour que les particules solides se déposent au fond.
- **La filtration sur membrane** : comme son nom l'indique c'est une technique qui consiste à filtrer les particules selon la taille de la membrane.
- **Le tamisage** : une méthode de séparation solide-liquide ou solide-solide réalisée avec un tamis qui bloque les grandes particules et laisse passer les plus petits.
- **La centrifugation** : réalisée avec une centrifugeuse dans laquelle sa force pousse les particules les plus dense vers le fond et laisse-les moins dense en haut.
- **La flottation** : c'est une méthode de séparation basée sur l'hydrophobicité, elle sépare les particules hydrophobes (souvent les polluants) des hydrophiles.
- **Adsorption** : c'est un phénomène de surface par lequel les adsorbats (les polluants) se fixent à la surface d'un solide (appelé adsorbant).

Bien que ces procédés de traitement soient efficaces pour réduire la concentration de certains polluants, ils ne permettent pas une élimination complète. Souvent, ils se contentent de transférer la pollution d'un compartiment environnemental à un autre.

Pour cela ; il est nécessaire de développer des technologies permettant une élimination totale de ces substances pour atteindre une véritable dépollution.

3.2. Les méthodes chimiques

3.2.1. La coagulation – floculation : en premier lieu la coagulation se fait en ajoutant un coagulant qui réagit avec l'eau pour former des floes, ensuite le flocculant est ajouté afin de favoriser l'agglomération des floes pour former des structures plus grandes, mais la production de grandes boues est un inconvénient aussi puisqu'il s'agit de grandes concentrations de polluants et d'un autre côté par rapport à son cout élevé.

3-2.2. La chloration : elle consiste à ajouter du chlore à l'eau afin de désinfecter et d'éliminer les micro-organismes pathogènes.

3.2.3 Les POAs : les procédés d'oxydation avancées (POAs) s'imposent comme l'une des méthodes chimiques les plus performantes pour éliminer les contaminants organiques. Leur caractéristique distinctive réside dans la capacité à générer, en milieu aqueux, des radicaux OH[•] hautement réactifs et oxydants. L'attrait principal des radicaux hydroxyles réside dans leur non-sélectivité et leur capacité à réagir avec la quasi-totalité des composés organiques [36, 46]. Cette réactivité exceptionnelle leur permet d'oxyder en un laps de temps réduit, pour parvenir à la conversion complète en une forme moins toxique voire de minéraliser les contaminants organiques.

Ces méthodes incluent la photocatalyse, fenton [3], l'ozonation [47], sonolyse [36], procédés électrochimiques et même leur combinaison [48] (**Figure I.2.**).

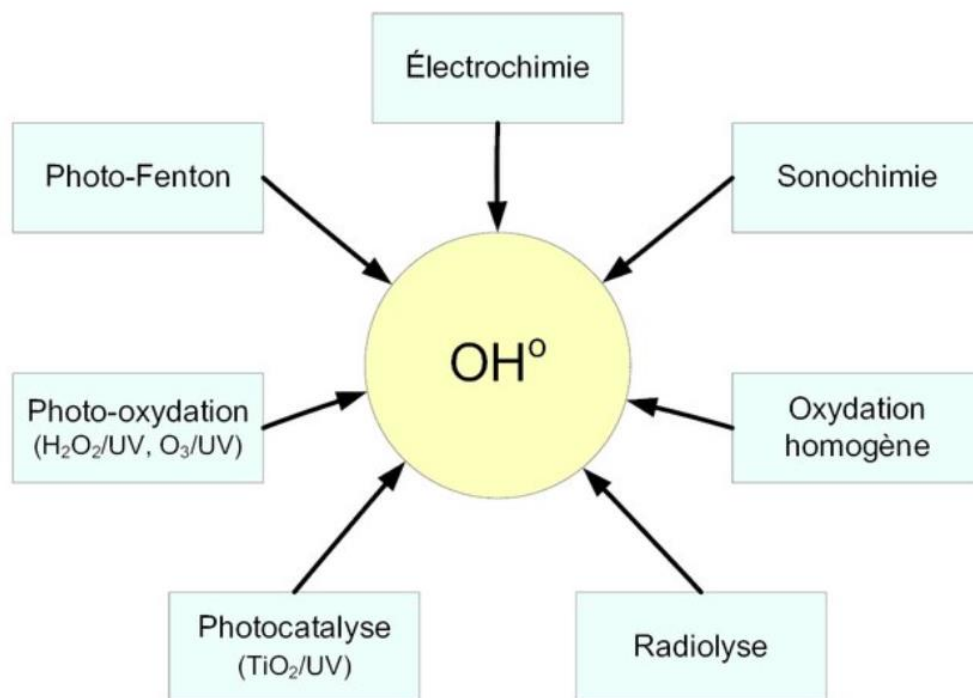


Figure I.2. Les différents procédés d'oxydation avancée.

Les procédés d'oxydation avancés (POAs) se distinguent par leur efficacité supérieure par rapport à d'autres techniques telles que l'adsorption sur charbon actif, le stripping à l'air et l'osmose inverse (**Tableau I.3.**). En effet, ces dernières techniques se limitent au transfert des polluants d'une phase à une autre, sans parvenir à les dégrader ni les détruire [21].

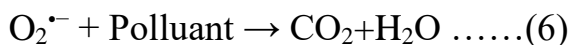
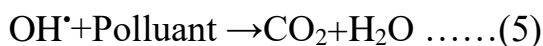
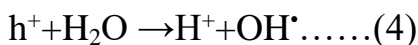
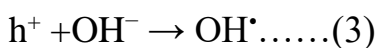
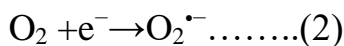
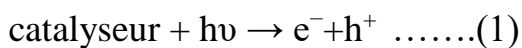
Tableau I.3. Avantages et inconvénients des différents procédés de traitement des eaux usées [44, 49-51].

Méthode	Avantages	Inconvénients
Filtration sur membranes	<ul style="list-style-type: none"> ❖ Rapidité et Simplicité d'utilisation ❖ Traitement de grands volumes ❖ Absence de produits chimiques ❖ Consommation d'énergie optimisée 	<ul style="list-style-type: none"> ❖ Sélectivité ❖ Investissement important ❖ Exigence de pré et post traitement
Coagulation – floculation	<ul style="list-style-type: none"> ❖ Système simple et rapide 	<ul style="list-style-type: none"> ❖ Ajout obligatoire de produits chimiques ❖ Formation de boues ❖ Système couteux ❖ Coagulants non réutilisables
Adsorption	<ul style="list-style-type: none"> ❖ Processus simple et efficace ❖ Faible coût 	<ul style="list-style-type: none"> ❖ Sélectivité ❖ Processus long et limite en terme de volume ❖ Formation des boues ❖ Absence d'élimination définitive du polluant
Chloration	<ul style="list-style-type: none"> ❖ Faible coût et disponibilité ❖ Haute solubilité dans l'eau ❖ Toxique pour les agents pathogènes. 	<ul style="list-style-type: none"> ❖ Formation de sous-produits de chloration cancérigènes ❖ Corrosivité ❖ Formation du gaz dangereux Cl₂
Ozonation	<ul style="list-style-type: none"> ❖ Traitement de gros volumes 	<ul style="list-style-type: none"> ❖ Coûts de fonctionnement élevés ❖ Efficacité limitée pour certains polluants
Fenton	<ul style="list-style-type: none"> ❖ Utilisation sur de larges volumes ❖ Pas d'influence de la turbidité ❖ Processus simple ❖ Réutilisation ❖ Régénération du fer possible 	<ul style="list-style-type: none"> ❖ pH-dépendant 3 < pH < 5. ❖ Nécessité d'ajout de Fer et de H₂O₂. ❖ Sensibilité de la réaction aux concentrations (Inhibition par excès de réactifs) ❖ Production excessive de boues ferreuses qui pose des difficultés d'élimination et peut entraîner une pollution secondaire.
Photocatalyse	<ul style="list-style-type: none"> ❖ Système simple et efficace ❖ Une efficace même pour de faibles concentrations en polluants ❖ Une technologie destructive et non sélective. ❖ La réaction est réalisée dans les conditions ambiantes 	<ul style="list-style-type: none"> ❖ Efficacité et durée de vie limitée des lampes UV.

4- Photocatalyse

Cette technologie, parmi les procédés d'oxydation avancées, s'inscrit dans le domaine de la catalyse hétérogène et repose essentiellement sur l'excitation d'un semi-conducteur comme le dioxyde de titane (TiO₂), reconnu pour ses propriétés oxydantes sous irradiation lumineuse dont l'énergie $h\nu$ est supérieure à l'énergie de sa bande interdite E_g ($h\nu > E_g$) [52]. Cette absorption d'énergie entraîne l'excitation du semi-conducteur, où un électron (e⁻) passe de la bande de valence à la bande de conduction, créant ainsi des "trous" (h⁺) dans la bande de valence. Cette excitation confère au semi-conducteur un pouvoir oxydo-réducteur, favorisant l'oxydation des molécules d'eau adsorbées pour produire des radicaux hydroxyles HO[•] et la réduction de l'oxygène moléculaire dissocié pour générer le radical anion superoxyde O₂^{•-} [53]. Ces radicaux possèdent une forte capacité oxydante, permettant d'initier la dégradation photocatalytique des polluants adsorbés à la surface jusqu'à leur complète minéralisation en CO₂ et H₂O (**Figure I.3**). Outre le TiO₂, d'autres oxydes métalliques semi-conducteurs ont également démontré une grande efficacité dans le domaine de la photocatalyse [54].

Elle se distingue par plusieurs avantages par rapport aux autres procédés notamment un rendement élevé, une stabilité thermique [55], un système simple et peu coûteux, et une résistance à la corrosion [54].



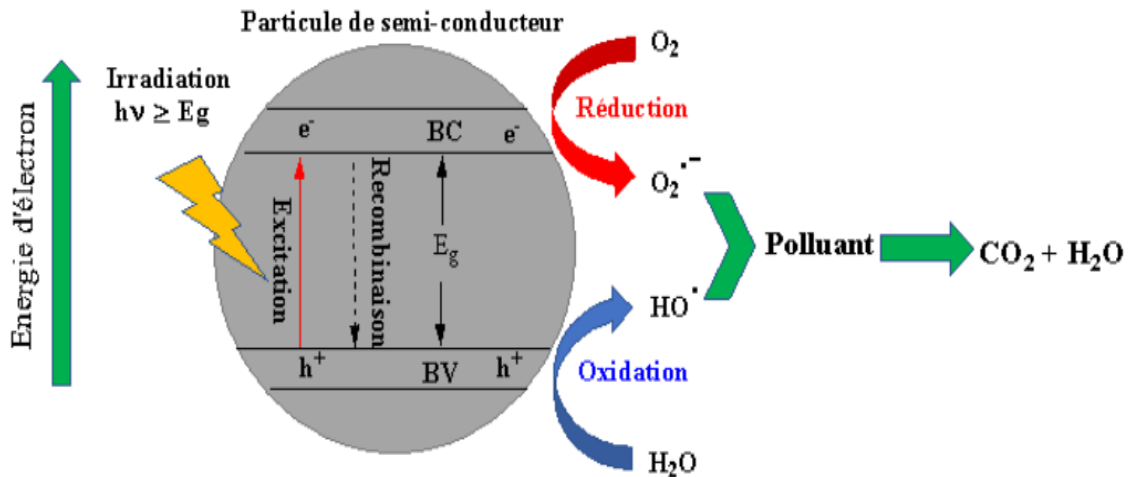


Figure I.3. Principe du processus photocatalytique [56].

Comme pour la catalyse hétérogène classique, le processus global peut être décomposé en cinq étapes élémentaires indépendantes [57] :

1. Transfert des réactifs de la phase fluide vers la surface du catalyseur.
2. Adsorption d'au moins un des réactifs sur la surface du catalyseur.
3. Réaction en phase adsorbée sur la surface du catalyseur.
4. Désorption du ou des produits de la surface du catalyseur.
5. Retrait des produits de la région d'interface.

4.1. Les facteurs influents sur la vitesse et le rendement de la réaction photocatalytique [23, 58]:

La vitesse de la réaction photocatalytique dépend de deux types de paramètres : des uns qui sont liés aux conditions de la réaction comme :

*pH de la solution * concentration initiale du polluant *intensité de la lumière * masse du catalyseur * température et d'autres qui ont une relation directe avec les propriétés du photocatalyseur comme :

*surface spécifique *bande de gap * taille des cristaux.

4.1.1. La concentration initiale du polluant [23] :

La concentration initiale d'un contaminant est un paramètre crucial dans un processus photocatalytique. Des chercheurs ont étudié son effet sur la photodégradation des produits pharmaceutiques en faisant varier la concentration initiale des polluants cibles dans des conditions similaires. Il a été trouvé une diminution importante de l'efficacité de la photodégradation lorsque la concentration du polluant a été augmenté.

Plusieurs facteurs expliquent cette tendance. Tout d'abord, une concentration élevée de polluant sature les sites actifs du photocatalyseur, limitant ainsi la génération d'espèces réactives nécessaires à la dégradation. De plus, la formation de sous-produits et d'intermédiaires lors de la réaction entre en compétition avec les molécules de polluant pour ces sites actifs, ralentissant le processus. Par ailleurs, une solution plus concentrée en polluant absorbe davantage de lumière, réduisant ainsi la quantité de photons atteignant le photocatalyseur. Enfin, certains polluants peuvent eux-mêmes absorber les photons, limitant encore la production d'espèces réactives.

4.1.2. La longueur d'onde du rayonnement :

La vitesse initiale de réaction est évidemment dépendante de la longueur d'onde du rayonnement incident. Afin de créer des paires électrons-trous, il faut irradier le semiconducteur avec des photons d'une énergie égale ou supérieure à celle de sa bande interdite. L'énergie peut s'exprimer en longueur d'onde du photon à partir de l'équation suivante :

$$E = h \cdot c / \lambda$$

λ : la longueur d'onde des photons (nm).

E : l'énergie de la bande interdite du semiconducteur (eV).

C : la vitesse des photons ($c = 3,0.10^8$ m.s⁻¹)

h : la constante de Planck $h = 6,63.10^{-34}$ (J.s)

4.1.3. La température :

La température affecte également le processus photocatalytique; ce dernier n'est pas activé thermiquement mais par l'énergie lumineuse ce qui permet notamment de travailler à température ambiante. Il faut noter qu'une augmentation de la température augmente la recombinaison (h^+ , e^-) et la désorption des réactifs entraînant ainsi une diminution de l'activité photocatalytique.

4.1.4 La masse de photocatalyseur :

La masse du photocatalyseur est corrélée avec la concentration des paires électron-trous (générées lors du processus), et se traduit directement sur la vitesse de la réaction. Cette dernière augmente avec la masse du catalyseur jusqu'à atteindre un palier correspondant à l'absorption totale ; la masse optimale est fonction de la forme du réacteur et des conditions expérimentales. En effet, jusqu'à une certaine quantité de photocatalyseur, toute la surface photocatalytique est exposée au rayonnement UV. Au-delà de cette quantité, certaines particules font écran à leurs voisines, empêchant ainsi leur activation.

4.1.5. PH :

Le pH joue un rôle crucial dans la décomposition photocatalytique des polluants organiques. Il affecte la concentration en ions H^+ et OH^- , influençant ainsi la génération d'espèces réactives et la chimie de surface du photocatalyseur. L'efficacité de la photocatalyse dépend fortement des propriétés de surface du photocatalyseur, notamment de sa charge de surface, déterminée par le pH de la solution et son point de charge nulle (pH_{PZC}).

4.2. Application de la photocatalyse dans la dégradation des composés organiques

L'utilisation massive de médicaments dont la consommation dépasse les milliers de tonnes par an, a entraîné une pollution diffuse des milieux aquatiques par des substances pharmaceutiques. Ces polluants, caractérisés par leur persistance et leur toxicité, représentent une menace sérieuse pour la santé humaine et les écosystèmes [59].

La dégradation partielle de ces polluants peut même engendrer des produits de transformation plus toxiques. Il est donc urgent de développer des procédés de traitement efficaces pour convertir ces substances en composés inoffensifs tels que de petits acides organiques, du dioxyde de carbone (CO_2) et de l'eau (H_2O) [36] et limiter ainsi leur dispersion dans l'environnement. Les **Tableaux I.4. I.5 et I.6** représentent les travaux récents de la dégradation du sulfaméthaxazol (SMX) de l'ibuprofène (IBP) et du bleu de méthylène (BM) par la photocatalyse hétérogène respectivement.

Tableau I.4. Les différents travaux récents réalisés dans la photodegradation du SMX.

Matériaux	Méthode de synthèse	Conditions	Rendement	Réf
TiO ₂ co-dopé avec F-Pd	Hydrothermale assistée par micro- ondes	Solaire; t=70min; [Cat]=1g/ L; [SMX]= 30 ppm;	Dég: 98% Min: 93 %	[60]
TiO ₂ film mince	TiO ₂ Commercial	UV; t=420 min; [Cat]= 4g/L; [SMX]= 10 ppm;	Dég: 97%	[61]
TiO ₂ supporté par du biochar	Sol-gel	UV λ = 254 nm P= 15 W t=360 min; [Cat]. 5 g/L; [SMX]= 10ppm;	Dég: 91% Min: 81%	[62]
Ce _{0.8} Gd _{0.2} O _{2-δ} /TiO ₂	Co-precipitation	Lampe UV de mercure P= 15 W t=120 min [Cat]= 0,1g/L [SMX]= 25 ppm	Dég: 97%	[63]
Ce _{0.9} Zr _{0.1} O ₂	Hydrothermale	Stimulateur solaire; t=30 min [Cat] = 0,1 g/ L [SMX]= 10 ppm	Dég: 91 %	[64]

Tableau I.5. Les différents travaux récents sur la photodegradation de l'ibuprofène.

Matériaux	Méthode de synthèse	Conditions	Rendement	Réf
TiO ₂ ZnO	Commercial	Lampe UV t = 15 min λ = 254 nm P = 40 w [IBP]= 20 ppm [catalyseur]= 2 g/L	TiO ₂ : Dég: 99 % Min : 32 % ZnO : Dég: 86 % Min :47 %	[65]
Ce-Ag/TiO ₂	DPU	Lampe visible t = 240 min λ = 420 nm P = 40 w [IBP]= 10 ppm [catalyseur]=0.1 g/L	Dég :98 % Min :98 %	[39]
1% Zn-PC/TiO ₂ 1% Cu-PC/TiO ₂ TiO ₂	Imprégnation Imprégnation Anatase	Lampe UV t = 6 h λ= 365 nm [IBP]= 10 mg/L [catalyseur]= 0,1 g/L	Dég= 60 % Dég= 90 % Dég= 90 %	[66]
α-Fe ₂ O ₃	Hydrothermale	UV- lampe de mercure t = 2 h λ = 265 nm P = 125 W [IBP]= 5mg/ L [catalyseur]=0,2 g/L	Dég= 80 %	[67]
TiO ₂ Anatase	/	Lampe UV t = 6 h λ = 365 nm [IBP]= 10 mg/ L [catalyseur]=0,1 g/L	Dég= 86 %	[68]
CeO ₂ (NPS) TiO ₂ (P25)	Procédé solvothermal	Lampe UV t = 5 h λ = 365 nm P = 4 W [IBP]=10 mg/L [catalyseur]=0,37 g/L	Dég = 90 % Dég = 90 %	[69]

Tableau I.6. Les différents travaux réalisés sur la dégradation du bleu de méthylène

Matériaux	Méthode de synthèse	Conditions	Rendement	Réf
β -Cu ₂ V ₂ O ₇ /Zn ₂ V ₂ O ₆	Synthèse hydrothermale	Lampe 300 Xenon t=65min [BM]=100 ppm	Dég = 98,7%	[70]
CuO/Bi ₂ O ₃	Synthèse par imprégnation	Lampe UV λ = 254 nm t= 120min [BM]= 200 ppm [catalyseur]=0,2g/L	Dég:= 88,3%	[71]
5%PTh/ZnO	Synthèse par voie sol-gel	Lampe à mercure haute puissance P= 250W t= 180min [BM]=200 ppm [catalyseur]=1 g/L	Dég = 95%	[72]
Bi ₂ O ₄ /ZnO	Synthèse hydrothermale	Lampe à mercure haute P= 300W t= 30min [BM]= 10 ppm [catalyseur]= 0,5g/L	Dég = 98,5% Min= 70 %	[73]
WZnO-NH ₂ @H ₃ PW ₁₂ O ₄₀	Synthèse humide à basse température	Rayons solaires t= 90 min [BM]= 12 ppm [catalyseur]=0,1 g/L	Dég = 95%	[74]

Cependant ; l'utilisation d'une source lumineuse UV artificielle, coûteuse en énergie, constitue la principale limitation de cette technique. Par conséquent, la photocatalyse solaire est particulièrement intéressante pour l'élimination des polluants en utilisant l'énergie solaire comme seule source d'énergie, ce qui permet d'économiser les coûts d'exploitation et en fait une voie possible pour sa mise en œuvre dans l'industrie ou dans le traitement tertiaire d'une station d'épuration des eaux usées [22]. Ainsi, l'utilisation de l'énergie solaire est présentée comme une alternative durable puisque le coût d'installation et d'exploitation des AOP est relativement élevé.

C'est pour cela il est intéressant d'explorer des matériaux capables d'exploiter directement l'énergie solaire naturelle.

5. Le semi-conducteur : Dioxyde de titane TiO_2

Le dioxyde de titane (TiO_2) a attiré une attention considérable durant ces dernières 40 ans, en raison de sa combinaison exceptionnelle de propriétés physiques et chimiques, conduisant à un large éventail d'applications dans divers domaines. Ses propriétés comprennent une grande stabilité [75], une faible toxicité [53, 76], une activité photocatalytique élevée [77], une résistance à la corrosion [78], une abondance [79], une rentabilité [75, 80] et un grand pouvoir oxydant [81].

Le dioxyde de titane (TiO_2) offre un large éventail d'applications prometteuses, telles que :

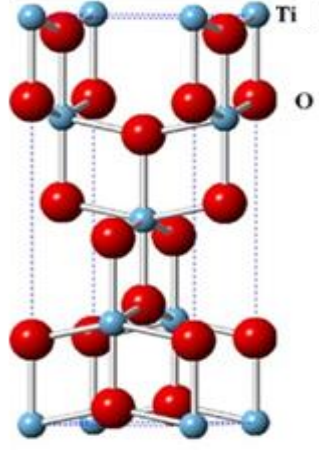
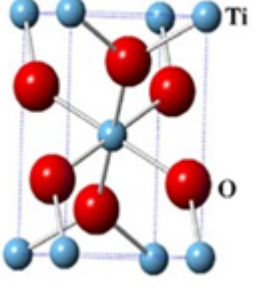
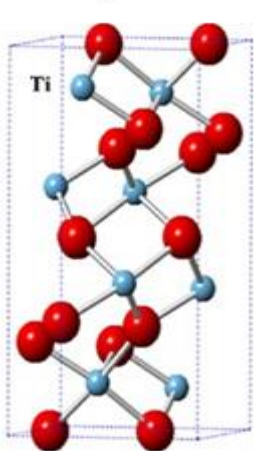
- La purification de l'air/eau [82, 83].
- La séparation de l'eau et la réduction d'hydrogène [84, 85].
- Les surfaces autonettoyantes [86].
- La biodégradation des bactéries[87] et des virus [88].
- La dégradation des cellules cancéreuses [89].
- Les peintures [90].
- Cosmétiques [91, 92].
- Plastiques [93].
- Additifs alimentaires [94].

- **Différentes formes cristallographiques de TiO_2**

Le dioxyde de titane (TiO_2) existe sous plusieurs formes cristallines (**Tableau I.7.**), dont le rutile, l'anatase et la brookite.

Généralement l'anatase se forme à des basses températures de calcination ($<600\text{ }^\circ\text{C}$), ce qui explique sa grande surface spécifique [57], et une densité de surface plus élevée de sites actifs pour l'adsorption et pour la catalyse [75].

Tableau I.7. Caractéristiques cristallines du dioxyde de titane [95].

Paramètres	Anatase	Rutile	Brookite
Réseau cristallin			
Paramètres de maille (nm)	a = b = 0,3782 c = 0,9502	a = b = 0,4587 c = 0,2954	a = 0,9184 b = 0,5447 c = 0,5145
Température de stabilité (°C)	400	500	700
Densité (g/mL)	3,79	4,13	3,99
Eg (eV)	3,2	3,0	3,14
Indice de réfraction	2,561-2,488	2,561-2,488	2,583-2,7

En photocatalyse, seuls le rutile et l'anatase présentent des performances notables, l'anatase étant généralement plus actif que le rutile [96, 97]. Cette différence d'activité s'explique par plusieurs facteurs [53, 98] :

-Taille des particules.

-Surface spécifique.

- Teneur superficielle en OH:

- Adsorption des photons UV et mobilité des charges générées au sein du TiO₂.

5.1. Les limitations de l'oxyde de titane

Bien que l'oxyde de titane (TiO₂) soit un photocatalyseur prometteur, il présente certaines limites. Sa large bande interdite ($\approx 3,2$ eV), le rend sensible uniquement dans la région ultraviolette (entre 200 et 400 nm), ce qui représente moins que 5% du spectre solaire. Cette

faible absorption de lumière se traduit par une efficacité photocatalytique limitée [99], de plus, la forte recombinaison électron-trou des matériaux TiO_2 , couplée à une faible surface spécifique et une faible conductivité électrique, réduit considérablement son efficacité quantique et sa capacité d'adsorption des polluants [79, 100, 101].

5.2. Modification du TiO_2

Pour améliorer son activité dans le visible et pour utiliser les rayons solaires, le TiO_2 a été largement modifié par les chercheurs: dopage par les métaux [39, 83, 102] et les non métaux [103], la variation de méthodes de synthèse, le couplage avec un adsorbant, le dépôt de métaux ou l'utilisation de la méthode d'induction photonique [104] et le couplage de semi-conducteurs [80] (Figure I.4).

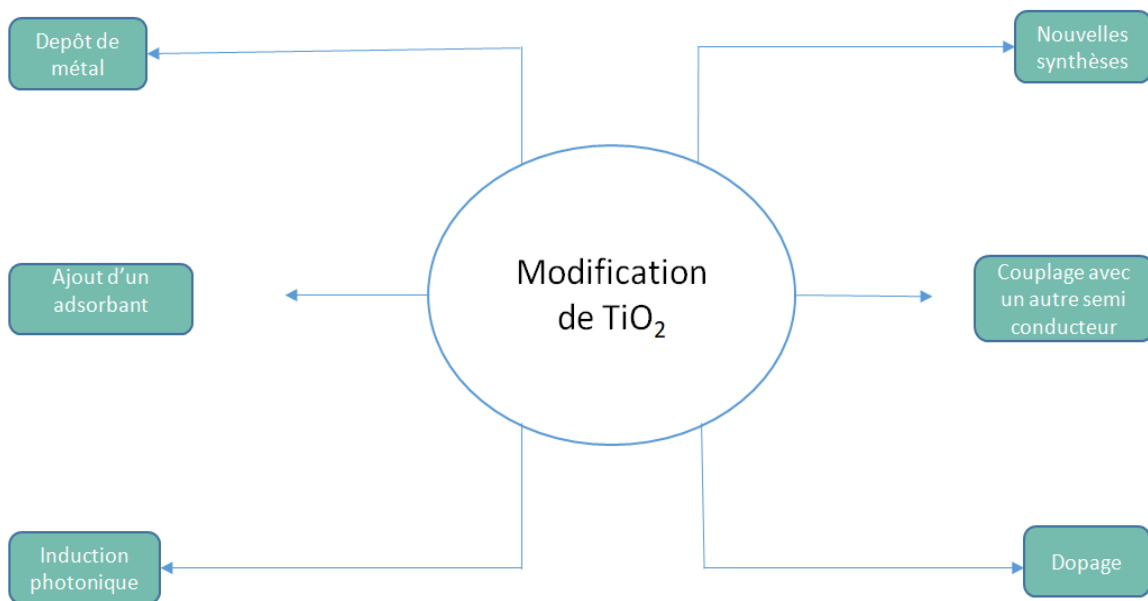


Figure I.4. Les différentes méthodes de modification de TiO_2 .

5.2.1. Couplage des semi-conducteurs

Ces dernières années, les oxydes mixtes ont suscité un intérêt croissant en raison de leur polyvalence et de leur potentiel à créer de nouveaux matériaux aux propriétés sur mesure. La combinaison de différents oxydes (ZrO_2 , ZnO , SnO_2 , CeO_2 , V_2O_3 etc.) permet de générer de nouvelles structures cristallines et de modifier les caractéristiques de surface et aussi à la formation de sites acides de Brønsted [105, 106], notamment en créant de nouveaux sites actifs ou par incorporation d'un oxyde dans la structure de réseau de l'autre [105, 107]. Ces

modifications se traduisent par une augmentation de l'activité catalytique, de la sélectivité et de l'efficacité dans de nombreuses applications, allant de la catalyse et de la photochimie à l'optique et à la biotechnologie [105, 108]. De plus, la diminution de la taille des cristallites à l'échelle nanométrique offre un moyen supplémentaire de moduler les propriétés de ces matériaux.

✓ Oxyde de zirconium (ZrO_2)

La zircone (ZrO_2) se distingue comme un oxyde métallique crucial et distinctif, largement utilisé dans le domaine des céramiques en raison de son point de fusion élevé, de sa stabilité thermique [109] et de sa résistance à l'oxydation [110].

Ses applications actuelles couvrent un large éventail [109]:

- Bijouterie [111].
- Membranes de piles à combustible [112].
- Capteurs d'oxygène [102].
- Crayons de combustible nucléaire [113].
- Matériau réfractaire [114].
- Outils de coupe [115].
- Vannes [116].
- Agent de broyage haute densité [117].
- Joints de pompe [118].
- Suscepteurs de chauffage par radiofréquence [110].
- Catalyseur [119, 120].

Par ailleurs ; le succès des oxydes de zirconium et de titane, ainsi que de leurs combinaisons, s'explique par leurs propriétés exceptionnelles et les synergies qui émergent de leur association présentant notamment une augmentation de leurs propriétés acido-basiques, ce qui favorise leur utilisation en catalyse [105, 121, 122].

Parmi ces réactions catalytiques, nous citons :

*La déshydrogénation du propane [123].

- *L'isolation thermique [124].
- *La diffusion Raman [125].
- *L'hydrolyse catalytique [126].
- *La combustion du méthane [127].
- *l'optique [128],
- *l'adsorption
- *photodégradation [129, 130].

En photocatalyse, l'activité de l'oxyde de zirconium est associée à sa nature de semi-conducteur de type n, montrant de bonnes performances dans la dégradation de différents polluants [23, 27]. Cependant, l'activité photocatalytique n'a pas été obtenue sous lumière visible, car la valeur rapportée pour l'énergie de la bande interdite de cet oxyde est élevée (5,1 eV) [28]. Néanmoins, ce paramètre peut être considérablement abaissé en présence d'autres semi-conducteurs tels que le dioxyde de titane (TiO_2) selon les méthodes de préparation (sol-gel, précipitation, hydrothermale, etc.) [29], améliorant ainsi son utilisation potentielle en tant que photocatalyseur.

L'étude des oxydes mixtes de titane et de zirconium suscite un intérêt croissant en raison de leur potentiel à offrir des propriétés inédites (**Tableau I.8**). En effet, l'incorporation de zirconium dans le réseau de titane améliore significativement les propriétés photocatalytiques du matériau, notamment en favorisant la séparation des charges photogénérées et en réduisant les recombinaisons [131, 132]. Ces améliorations sont attribuables à la stabilisation de la phase anatase, à l'augmentation de la surface spécifique et à la formation de liaisons Ti-O-Zr [132, 133]. En plus à la création de nouveaux oxydes, le titanate de zirconium (ZrTiO_4) en particulier qui présente un fort potentiel pour des applications telles que les piles à combustible à oxyde solide, grâce à ses propriétés catalytiques remarquables et à sa stabilité thermique [108, 121].

Au-delà des applications catalytiques, ces oxydes mixtes ont également trouvé des applications dans divers autres domaines tels que les couches minces photoconductrices, les capteurs de gaz, les piles à combustible et les technologies céramiques [121].

Tableau I.8. Différents travaux réalisés en photocatalyse en utilisant des matériaux à base de TiO₂ et ZrO₂.

Matériau	Polluant	Conditions	Rendement	Réf
Nanoparticules de ZrO ₂	*Jaune d'éosine *bleu de bromophénol *Réduction de Cr (VI)	Lampe UV	50%/ 120 min 75%/ 120 min 96%/ 60 min	[134]
Zr/TiO ₂	Méthyle orange	Rayons solaires	82%/ 180 min	[135]
TiO ₂ /ZrO ₂ /g-C ₃ N ₄ Ti:Zr 1:0 9:1 7:3 5:5 3:7 1:9 0:1	chlorhydrate de berbérine	Stimulateur solaire	78%/ 60 min 87%/ 60 min 86%/ 60 min 64%/ 60 min 51%/ 60 min 46%/ 60 min 33%/ 60 min	[77]
Matériaux core-shell ZrO ₂ -TiO ₂ /Carbon	Orange G	Stimulateur solaire	58%/ 60 min	[132]
TiO ₂ dopé avec Zr ⁴⁺	Alachlore	Lampe UV	100%/ 300 min	[133]
ZrO ₂ /TiO ₂ /Fe ₃ O ₄	naproxen	Lampe UV	100%/ 90 min	[136]

5.2.2. Nouvelle approche : Auto-dopage

a. Matériaux noirs TiO₂

Pour remédier aux limitations des photocatalyseurs classiques à base de TiO₂, Chen et al. ont exploré en 2011 le titane noir (Ti³⁺), également connu sous le nom de TiO₂ auto dopé comme alternative prometteuse [137]. Ce matériau présente une absorption de la lumière visible nettement supérieure en raison de sa structure électronique unique, ouvrant la voie à des performances photocatalytiques améliorées. Le titane noir peut être synthétisé sous diverses formes, telles que des nanotubes [138], et les core@shell [139], et se caractérise par sa couleur noire ou colorée. Des études ont démontré que le titane noir offre une efficacité meilleure de

séparation et de transfert de charges [99, 140], ainsi qu'une concentration élevée de porteurs de charges (environ $7,8 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$).

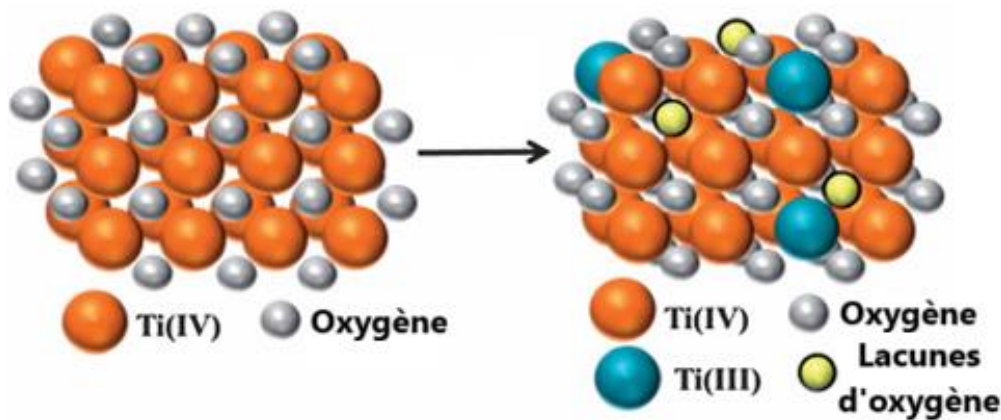
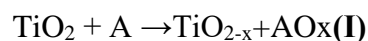


Figure I.5. Différence structurale entre le TiO₂ blanc classique et le TiO₂ noir [141].

a.1. Méthodes de préparation des matériaux noirs

-La réduction du TiO₂ blanc : elle se fait soit par hydrogénation à haute température, soit par réduction en phase solide [99, 142]. La méthode de réduction à haute température utilise généralement de l'hydrogène ou un mélange gazeux contenant de l'hydrogène [118, 143, 144]. Cai et al. [144] ont synthétisé avec succès du titane noir en utilisant un mélange H₂/N₂ contenant 10 % d'hydrogène tandis que Sinhamahapatra et al. [145] ont utilisé 5 % H₂/Ar.

Pour la réduction en phase solide les matériaux souvent utilisés sont le NaBH₄ [146], le CaH₂ [147] et d'autres matériaux réductibles [147]. La méthode de réduction peut être exprimée par l'équation (I) de réaction :



- Traitement thermique par Ar [138, 148].
- Irradiation laser [149].
- Assisté par dépôt de métal [145].
- Plasma-H₂ [150].
- Traitement organique par agent chélateur lithium-amine [151, 152].
- Traitement par faisceau d'électrons [153].
- Implantation de protons [154].
- Réduction électrochimique [155].

a.2. Domaine d'applications des matériaux noirs

L'ensemble des propriétés améliorées des matériaux noirs ont ouvert un large éventail d'applications potentielles :

Dans le domaine des batteries, Chen et al. [156] suggèrent que les défauts de structure dans l'oxyde de titane noir peuvent créer des voies supplémentaires pour le transport ionique, un facteur clé pour les performances des batteries. Ces défauts améliorent également la conductivité électronique grâce à l'autodopage par Ti^{3+} , qui induit la formation de lacunes d'oxygène. Ceci est particulièrement avantageux par rapport au titane blanc, où les impuretés introduites par les défauts peuvent diminuer la stabilité thermique. Par conséquent, le titane noir avec ses défauts ajustés offre une alternative supérieure.

L'oxyde de titane noir présente également un potentiel dans le domaine médical. Des études suggèrent que son excellent effet photothermique contrôlable peut conduire à la destruction in vitro de cellules tumorales et à une inhibition efficace de la croissance tumorale in vivo sous irradiation laser proche infrarouge [157, 158]. De plus, le TiO_2 noir a démontré une excellente cytocompatibilité et une amélioration d'adhésion [157].

Concernant les super condensateurs [138, 159], le TiO_2 conventionnel était utilisé en raison de sa conductivité et de l'interconnexion efficace du matériau actif, qui améliorent fortement les propriétés de capacité. Cependant, en ce qui concerne son mécanisme de charge, il a été principalement suggéré que le TiO_2 apporte une très faible capacité non faradique [160, 161]. Néanmoins, il a été rapporté que la réduction de la taille des particules de TiO_2 en dessous de 10 nm entraîne un comportement pseudo-capacitif du matériau résultant, conduisant à une augmentation de la capacité, jusqu'à 90-120 $mF\ cm^{-2}$. Cela met en évidence l'avantage potentiel de l'utilisation de nanoparticules de titane noir dans les applications de super-condensateurs [138, 162]. Leur taille plus petite et leurs propriétés potentiellement améliorées par rapport au TiO_2 classique suggèrent qu'ils pourraient offrir une capacité améliorée.

En photocatalyse, le TiO_2 autodopé par Ti^{3+} a trouvé de diverses applications dans divers domaines notamment la production d'hydrogène [84, 145, 152, 163, 164] comme Sinhamahapatra et al. [145] qui ont obtenu d'excellents résultats dans la production d'hydrogène en utilisant le TiO_2 noir. Ces performances améliorées résultent de la forte absorption de la lumière visible et infrarouge par le titane noir et de sa haute activité photocatalytique [150], la photoréduction du CO_2 [165-167] ainsi que la dépollution de l'eau [80, 94, 153, 168-170]. Liu et al. [80] ont obtenu de très bons résultats en utilisant $NiO-TiO_2$

noir dans la photodégradation du toluène arrivant à 80 % de photodégradation et 56 % de minéralisation.

Hamad et al. [94] ont utilisé le titane noir dans la photodégradation du colorant orange G sous lumière visible et ont obtenu une dégradation totale après 40 min. Ainsi ils ont attribué cet excellent résultat à un effet synergétique de la petite taille des cristallines, de la forte absorption de la lumière visible, de la bande interdite réduite de la présence de Ti^{3+} , de la surface spécifique amélioré et aussi de l'amélioration des interactions entre la surface et le polluant.

Khan et al. [153] ont testé le TiO_2 noir dans la photodégradation du bleu de méthylène sous irradiation visible et ont obtenu une dégradation de l'ordre de 90 % après 7 h de réaction contrairement au dioxyde de titane classique blanc qui n'a pas dépassé les 20 % de dégradation, de même ils ont expliqué la grande amélioration d'activité par modification de surface, les lacunes d'oxygène et la présence des défauts Ti^{3+} .

Wu et al. ont rapporté que le TiO_2 noir synthétisé présentait une dégradation photocatalytique impressionnante de la tétracycline qui est un antibiotique très difficile à dégrader [171]. Son efficacité de dégradation de la tétracycline était de 66,2 % sous illumination de lumière visible, ce qui était supérieur à celle du dioxyde de titane blanc et du dioxyde de titane dopé. De plus, il a été établi que O^{2-} et h^+ contribuent de manière significative dans le processus de dégradation, ce qui était différent du TiO_2 original, offrant de nouvelles perspectives pour la protection de l'environnement. La stabilité de la dégradation photocatalytique de la tétracycline a été mesurée dans quatre expériences répétées sur 960 min sans désactivation apparente après quatre cycles [171].

b. Matériaux noirs de ZrO_2

Inspirés par le succès du titane noir, les chercheurs ont exploré le concept de « noircissement » d'autres oxydes métalliques [80, 172-174], dont l'oxyde de zirconium [110], pour améliorer potentiellement ses performances, en particulier ses propriétés optiques.

Les études sur le noircissement de l'oxyde de zirconium à faible bande interdite par création de lacunes d'oxygène sont encore peu nombreuses dans la littérature. En effet, le noircissement de la zircone est généralement obtenu par l'incorporation de pigments tels que les oxydes de chrome ou de nickel. Noircir la zircone sans introduction d'impuretés est une idée très intéressante mais compliquée à la fois [175].

L'oxyde de zirconium noir s'est distingués par ses applications prometteuses :

Dans les batteries :des études indiquent qu'elle peut potentiellement empêcher la dégradation des performances des batteries en raison de sa conductivité électronique améliorée, de sa stabilité structurelle élevée et de sa capacité de cyclage robuste [176]. Cette conductivité améliorée facilite un transport efficace des charges entre les matériaux actifs au sein d'une batterie.

Dans la production d'hydrogène [177, 178] et dans la photodégradation : la zircone a montré son efficacité, Teeparthi et al. [120] ont testé la zircone noire dans la photodégradation du bleu de méthylène et ils ont obtenu un taux de dégradation de 66 % après 300 min , ils ont attribué ce résultat à l'augmentation de la densité des nano pores et au faible taux de recombinaison électron-trou.

Sinhamahapatra et al. ont synthétisé le ZrO_2 noir en réduisant le ZrO_2 blanc avec du 5 % H_2/Ar , chose qui a amélioré significativement son absorbance dans le visible et qui a amélioré ses propriétés optiques par une baisse d'énergie de gap de 5 eV jusqu'à 1.9 eV [177], en plus de ça ce nouveau matériau a montré une excellente stabilité [177].

Wang et al. ont dopé des nanotubes de titane avec le ZrO_2 noir, pour le tester dans la réduction des métaux lourds, ils ont obtenu des résultats intéressants grâce à l'augmentation des lacunes d'oxygène ce qui a inhibé la recombinaison électron-trou [179].

c. Le carbone

Les matériaux à base de carbone sont choisis comme un candidat prometteur car il s'agit d'un matériau conducteur, robuste et stable avec des propriétés électriques et une résistance mécanique distinctives. En outre, le carbone possède une grande capacité à stocker des électrons pour maintenir la séparation des charges des porteurs photogénérés, ce qui est une caractéristique importante pour les matériaux de support de catalyseur de qualité supérieure et essentielle pour les applications photocatalytiques basées sur des nanostructures [180, 181].

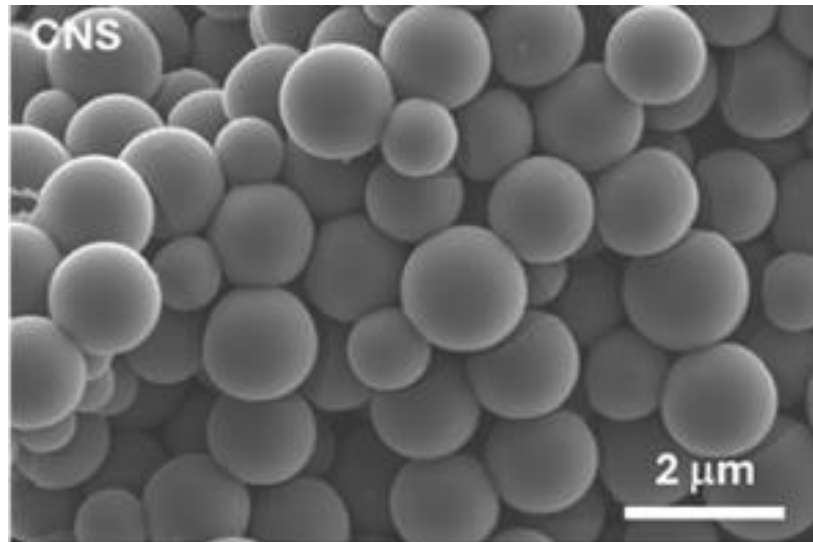


Figure I.6. Image MEB des sphères de carbone synthétisés [182].

D'un autre côté, plusieurs chercheurs ont amélioré les propriétés photocatalytiques et d'adsorption de ces matériaux en les modifiant à l'aide de carbone. Cette amélioration significative est attribuée à plusieurs facteurs [183]:

- Taille cristalline réduite.
- Surface spécifique élevée.
- Confinement de l'énergie de bande interdite.
- Cristallinité améliorée.
- Modification de la structure des défauts (Ti^{3+} et lacunes d'oxygène).
- Propriétés de surface favorables.
- Haute stabilité thermique et chimique.
- Méthodes de préparation respectueuses de l'environnement [98-100].
- Matériau facilement disponible et rentable.

d. Couplage de matériaux noirs TiO_2 / ZrO_2 / Carbone

Parlant des matériaux TiO_2 , ZrO_2 avec les particules de carbone il existe une synergie qui peut être décrite comme suit [119, 132] :

- Favorisation de la réduction de la phase semi-conductrice créant des lacunes d'oxygène et des espèces Ti^{3+} qui réduisent la bande interdite et confèrent une forte absorption de la lumière visible.
- Minimisation de la recombinaison des électrons et des trous.
- Amélioration de l'adsorption des contaminants à la surface des photocatalyseurs, suivie du transfert d'électrons à l'interface TiO_2 -solution.
- Résolution du problème d'agrégation de TiO_2 lors de la synthèse.
- Inhibition de la transformation de l'anatase en rutile.
- Les particules de carbone servent d'ancres chimiques pour stabiliser les espèces de titane les plus proches afin de faire le pont entre les deux composants pour favoriser le transfert de charge [184].

Ali et al. [183] ont démontré que le graphène SBA/ TiO_2 présente une résistance à la photocorrosion et une efficacité élevée dans la dégradation de l'antibiotique tétracycline (89 %) et du colorant bleu de méthylène (98 %) sous une lampe xénon. Ces auteurs ont obtenu une meilleure activité photocatalytique du graphène SBA/ TiO_2 par rapport au SBA/ TiO_2 seul.

Wu et al. [184] ont élaboré des matériaux core@shell à base de sphères de carbone (Cs) et dioxyde de titane (TiO_2) afin d'améliorer l'activité du titane dans le visible, et ont trouvé qu'effectivement la structure inter faciale du matériau core@shell joue un rôle important dans la réalisation de la photocatalyse à la lumière visible. Des études théoriques DFT ont certifié que les groupes hydroxyle (OH) liés au squelette carboné, lorsqu'ils sont suffisamment conjugués constituent les espèces les plus favorables pour assurer l'ancrage et le pontage à l'interface, facilitant ainsi la formation de niveaux de dopage favorisant l'absorption de la lumière visible et d'une hétérojonction propice à la séparation des charges photogénérées. L'obtention de la structure core@shell a été confirmée par MEB et MET (**Figure I.7**).

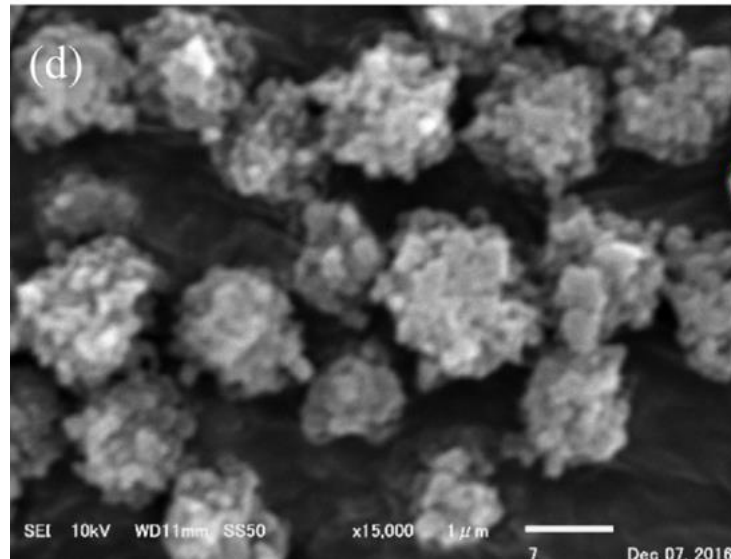


Figure I.7. Images MET des core@shell obtenus par Wu et al. [184]

Hamad et al. [132] ont synthétisé des matériaux core@shell ZrO_2 - TiO_2 / Carbone par voie sol-gel pour les tester dans la photodégradation d'un polluant organique Orange G, ensuite ils ont comparé ces résultats avec ceux des matériaux purs (TiO_2 et ZrO_2) et d'autre part (ZrO_2 /C et TiO_2 /C). Ils ont trouvé que les composites ZrO_2 - TiO_2 /C présentent une performance de photodégradation Orange G améliorée sous lumière visible par rapport aux semi-conducteurs purs et aux composites semi-conducteurs/C purs. Ce comportement photocatalytique amélioré, a été expliqué par un effet synergique entre les phases carbone et TiO_2 - ZrO_2 . D'une part, la formation de nanostructures hybrides ZrO_2 - TiO_2 prolonge la durée de vie des porteurs de charge photogénérés améliorant ainsi la photoactivité et d'autre part, la matrice de carbone affecte la dispersion des semi-conducteurs en augmentant la surface accessible à l'adsorption des polluants et en diminuant la distance que l'électron-trou photogénéré doit parcourir pour migrer vers la surface et donc la probabilité de recombinaison électron-trou, favorise la réduction de la phase semi-conductrice créant des lacunes d'oxygène et des espèces Ti^{3+} qui réduisent la bande interdite et confèrent une forte absorption de la lumière visible, agit comme accepteur d'électrons en diminuant la recombinaison électron-trou. L'obtention de la structure core@shell a été confirmée par MEB et MET (**Figure I.8**).

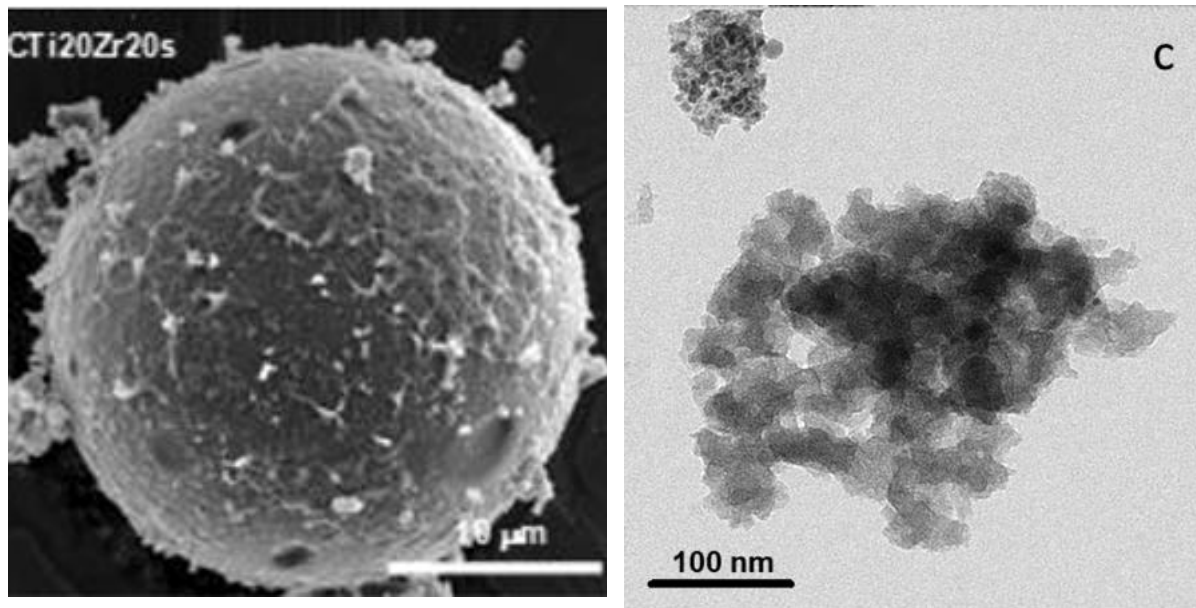


Figure I.8. Images MEB et MET des matériaux core@shell obtenus par Hamad et al. [132].

6. Aspect morphologique core@shell des matériaux

À la fin des années 1980, les chercheurs ont découvert que les particules d'oxyde mixtes colloïdaux hétérogènes, composites, ont une meilleure efficacité que leurs particules des oxydes individuelles correspondantes. Dans certains cas, elles développent même de nouvelles propriétés [185]; qui ne dépendent pas seulement de leur taille, mais sont également liées à leur forme [185].

Pour cela, les progrès de nouvelles techniques de synthèse ont permis de synthétiser non seulement des nanoparticules de forme symétrique (sphérique), mais aussi une grande variété d'autres formes [185] : telles que cubes [186], prismes [187], hexagones [188], octaèdres [189], disques [190], fils [191], bâtonnets [192], tubes [193].....

6.1. Généralités

Le terme core@shell est un terme anglais qui veut dire cœur-coquille, a été utilisé pour la première fois en 1990 [194].

Comme leur nom l'indiquent les matériaux core @shell sont des matériaux composites, ils se composent de deux ou plusieurs matériaux, ils sont définis de manière générale comme comprenant un cœur (matériau interne) et une coquille (matériau externe).

Le choix des matériaux core@shell dépend généralement de l'application finale et de l'utilisation prévue.

Il existe différentes classes de nanoparticules core@shell « **(Figure I.9.)**, mais les sphériques concentriques sont les plus courantes, où une particule sphérique simple est entièrement recouverte par une coquille d'un matériau différent [185].

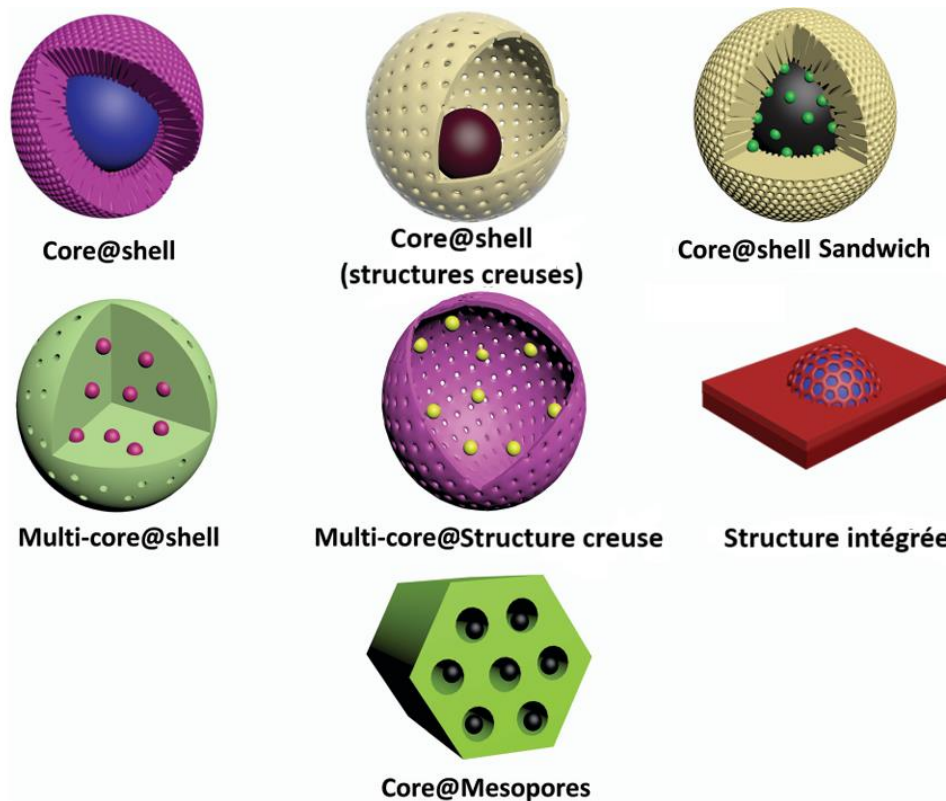


Figure I.9. Différentes classes de core@shell [185].

Les avantages de ces structures sont multiples, tel que la modification de surface, la capacité d'augmenter la fonctionnalité, la stabilité, la dispersion, la libération contrôlée du core [185].

Les propriétés peuvent être modifiées en changeant soit les matériaux constitutifs, soit le rapport core/shell [195].

Par ailleurs, l'encapsulation d'un matériau précieux par un matériau moins coûteux offre un intérêt économique évident, permettant de réduire les coûts de production tout en préservant les propriétés du matériau de base.

Les nanoparticules core@shell sont largement utilisées dans différentes applications telles que le biomédical [196, 197], la catalyse [198, 199], l'amélioration de la photoluminescence [200], stockage d'énergie [201], détection de gaz [201]...

Les nanoparticules core@shell sont également utilisées comme modèle pour la préparation de particules creuses après élimination du core par dissolution ou calcination, les particules creuses nano et microscopiques sont utilisées à diverses fins, telles que les micro-vaisseaux, les supports catalytiques [202], les adsorbants [203], les matériaux de construction légers [204] et les isolants thermiques et électriques [205].

Au cours des dix dernières années, le TiO_2 à structure core@shell a suscité un intérêt considérable en tant que photocatalyseur idéal en raison de son absorption améliorée de la lumière visible et de son efficacité photocatalytique pour la dépollution, la production d'hydrogène, l'ablation photothermique des cellules cancéreuses et d'autres applications [194]. La construction de TiO_2 à structure cœur-coquille constituerait une excellente stratégie pour ajuster ses propriétés sans effets secondaires évidents.

Il est même prévisible que les nanostructures core@shell métal-semiconducteur fonctionnalisées présentent un potentiel futur par rapport aux autres assemblages dans les applications de remédiation environnementale via le traitement photocatalytique des eaux usées, car elles peuvent effectuer une photocatalyse efficace sous l'action de la lumière solaire [201].

6.2. Différentes méthodes de préparation

Les nanoparticules core@shell sont élaborées avec de nombreuses méthodes de synthèse telles que le procédé sol-gel, la production hydrothermale, la technique d'émulsion de polymérisation, la polymérisation par microémulsion, la synthèse solvothermale et la méthode de dépôt chimique en phase vapeur [201].

Ces particules sont généralement préparées par une voie de synthèse à deux ou plusieurs étapes. Dans un premier temps, le core est fabriqué, puis le shell est formé sur la particule centrale par diverses techniques adaptées à la variété des nanostructures core@shell et de leurs morphologies de surface [206].

6.2.1. Sol-gel :

La méthode sol-gel, une voie colloïdale de synthèse polyvalente permettant d'obtenir une large gamme de matériaux, des nanoparticules aux structures macroscopiques, est particulièrement appréciée pour la production de nanoparticules uniformes et de haute pureté [79]. Ses applications sont multiples et ont évolué au fil des décennies, allant des combustibles nucléaires aux matériaux de pointe actuels comme les catalyseurs, les verres, couches minces et de fibres [207].

✓ Description du processus sol-gel

La méthode sol-gel est une approche de synthèse ascendante ("bottom-up"). Le produit final est obtenu par une série de réactions chimiques irréversibles [29-31]. Ces réactions transforment des molécules homogènes initiales (sol) en une molécule tridimensionnelle infinie et lourde appelée gel [32-35]. La conversion du sol en gel s'effectue par un processus de "condensation" conduisant à un gel humide [36-38]. La **Figure I.10.** illustre les différentes étapes du procédé sol-gel.

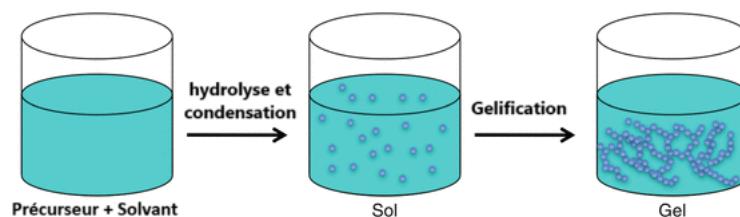


Figure I.10. Les étapes de la formation du gel dans le processus sol-gel

La préparation des catalyseurs par sol-gel suit les étapes suivantes :

- Préparation des gels : La formation d'un gel s'effectue en trois étapes bien distinctes :
 - Formation de solution homogène: le précurseur est bien dissout dans les solvants en sorte d'avoir une solution bien homogène.
 - Formation d'un sol colloïdal : Un sol représente une dispersion stable de particules colloïdales au sein d'un liquide ; Un sol est obtenu par hydrolyse et condensation partielle d'un précurseur.
 - La transition sol-gel : Au-delà d'un certain seuil de concentration, de pH ou de température, les particules d'un sol interagissent suffisamment pour former un

réseau tridimensionnel, donnant naissance à un gel. Ce phénomène, appelé gélification, transforme un liquide visqueux en un solide élastique.

- Le vieillissement de ce réseau par des mécanismes de condensation et d'agrégation
- Séchage : Le séchage vise à remplacer l'intégralité du solvant dans les pores du gel par de l'air, tout en préservant la structure du réseau solide.

Différents modes de séchage sont possibles, et les deux principaux sont :

- Séchage évaporatif pour obtenir un xérogel.
- Séchage supercritique pour obtenir un aérogel.
- Calcination : Il s'agit d'un traitement thermique qui confère au catalyseur sa structure externe caractéristique et aussi qui permet l'obtention d'une bonne résistance mécanique.

✓ **Avantages de la méthode sol-gel [208, 209]:**

- Contrôle précis de la cinétique des processus : La méthode sol-gel permet un contrôle précis de la vitesse des réactions et de la formation des nanoparticules, ce qui se traduit par une maîtrise fine de la structure et des propriétés des matériaux finaux.
- Préparation à basse température : La synthèse par sol-gel s'effectue généralement à des températures relativement basses (entre 70 et 320 °C), comparées à d'autres techniques comme la fusion (1400-3600 °C). Cela permet de synthétiser des matériaux sensibles à la chaleur et d'utiliser des substrats fragiles.
- Homogénéité des produits finaux : Le mélange des réactifs au niveau moléculaire dans la solution sol assure une distribution homogène des éléments et une grande pureté des matériaux obtenus.
- Possibilité de préparer des phases métastables: elle permet de synthétiser des phases métastables, c'est-à-dire des phases qui n'existent pas dans des conditions thermodynamiques d'équilibre. Cela ouvre de nouvelles possibilités pour le développement de matériaux aux propriétés inédites.
- Fabrication de matériaux sous différentes formes: cette méthode est flexible et permet de produire des matériaux sous différentes formes physiques, telles que des poudres, des films minces, des monolithes poreux et des fibres.
- Fabrication de composites homogènes à haute pureté: ce procédé permet la fabrication de composites hautement homogènes et d'une pureté exceptionnelle, pouvant atteindre 99,99 %.

Néanmoins, elle présente quelques inconvénients comme:

- Temps de procédé important: La synthèse par sol-gel peut être un processus long, avec des étapes de séchage et de calcination qui peuvent prendre plusieurs heures ou jours.
- Coût élevé des précurseurs alkoxydes: Certains précurseurs alkoxydes peuvent être coûteux, ce qui peut limiter l'application de la méthode.

6.2.2. Hydrothermale ou solvothermale :

La synthèse hydrothermale est reconnue comme une méthode chimique douce présentant un avantage majeur qui est la formation de produits purs à basse température [210].

La synthèse hydrothermale correspond à des réactions hétérogènes réalisées en milieu aqueux, dans des conditions de température et de pression supérieures à 100 °C et 1 bar respectivement, permettant ainsi d'augmenter la solubilité des réactifs et de favoriser la formation de nouveaux composés [211].

Cette méthode est appelée aussi solvothermale qui regroupe les synthèses réalisées avec des solvants autres que l'eau.

Bien que les définitions de la synthèse hydrothermale puissent varier, il est indéniable que cette méthode s'impose comme une alternative plus respectueuse de l'environnement pour la production de matériaux. En effet, elle permet de réduire significativement la consommation énergétique et l'utilisation de solvants nocifs comparant à d'autres procédés, répondant ainsi aux enjeux environnementaux actuels et futurs.

D'autre part le procédé hydrothermal s'est avéré le plus préférable car dans cette méthode, la taille des cristaux peut être contrôlée et miniaturisée [210], et il permet l'obtention de solides souvent inaccessibles par des voies conventionnelles.

Les synthèses hydrothermales sont généralement réalisées dans des autoclaves en teflon ou encore appelés « bombe de minéralisation » (**FigureI.11.**), ils sont constitués d'une enceinte métallique dans laquelle est logée une cuve amovible en polytétrafluoroéthylène et peuvent résister à des hautes températures et pressions [212].



Figure 1.11. Autoclave et ses principaux composants.

Conclusion

Cette recherche bibliographique révèle que les traitements conventionnels n'arrivent pas à éliminer efficacement les micropolluants pharmaceutique, néanmoins les POAs s'avèrent comme technique de choix pour remédier à ce problème. La photocatalyse en particulier qui repose sur l'excitation d'un semi-conducteur comme le TiO_2 , a montré son efficacité dans le traitement des eaux polluées, sauf que son application se limite à la région ultraviolette, d'où vient la nécessité de développer des matériaux aptes d'absorber tout le spectre lumineux, spécialement les rayons naturels visible. La réflexion la plus simple était le couplage de TiO_2 avec un autre semi-conducteur comme le dioxyde de zirconium. Ces matériaux seront préparés par la voie sol-gel dans le but d'obtenir la morphologie core@shell. La deuxième réflexion plus innovante était l'auto dopage de TiO_2 et ZrO_2 par voie hydrothermale, puis l'ajout des sphères de carbone pour avoir la morphologie core@shell. D'après la littérature, peu d'études ont exploité ces composés pour la dégradation des polluants pharmaceutiques, notamment le sulfaméthoxazole, l'ibuprofène et le bleu de méthylène. C'est dans ce contexte que s'inscrit notre travail, visant à exploiter ces matériaux comme photocatalyseurs pour l'élimination de ces contaminants.

Références bibliographiques

- [1] T. Tao, K. Xin, A sustainable plan for China's drinking water, *Nature*, 511 (2014) 527-528.
- [2] Q. Wang, Z. Yang, Industrial water pollution, water environment treatment, and health risks in China, *Environ Pollut*, 218 (2016) 358-365.
- [3] C. Li, Y. Mei, G. Qi, W. Xu, Y. Zhou, Y. Shen, Degradation characteristics of four major pollutants in chemical pharmaceutical wastewater by Fenton process, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9 (2021) 104564.
- [4] S.V.P. Mylapilli, S.N. Reddy, Sub and supercritical water oxidation of pharmaceutical wastewater, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7 (2019) 103165.
- [5] M. Ouda, D. Kadadou, B. Swaidan, A. Al-Othman, S. Al-Asheh, F. Banat, S.W. Hasan, Emerging contaminants in the water bodies of the Middle East and North Africa (MENA): A critical review, *The Science of the total environment*, 754 (2021) 142177.
- [6] S. Lacombe, T. Tran-Thi, C. Guillard, J. Herrmann, V. Keller-Spitzer, N. Keller, La photocatalyse pour l'élimination des polluants, *L'actualité chimique*, 308 (2007) 79.
- [7] A.H. Saeidian, L. Youssefian, M. Najji, H. Mahmoudi, S.M. Barnada, C. Huang, K. Naghipoor, A. Hozhabrpour, J.S. Park, F. Manzo Margiotta, F. Vahidnezhad, Z. Saffarian, K. Kamyab-Hesari, M. Tolouei, N. Faraji, S.Z. Azimi, G. Namdari, P. Mansouri, J.L. Casanova, V. Beziat, E. Jouanguy, J. Uitto, H. Vahidnezhad, Whole transcriptome-based skin virome profiling in typical epidermodysplasia verruciformis reveals alpha-, beta-, and gamma-HPV infections, *JCI insight*, 8 (2023).
- [8] L. Liang, F. Xi, W. Tan, X. Meng, B. Hu, X. Wang, Review of organic and inorganic pollutants removal by biochar and biochar-based composites, *Biochar*, 3 (2021) 255-281.
- [9] E. Directive, 96/EC of the European Parliament and of the Council of 27 January 2003 on waste electrical and electronic equipment (WEEE), *Official Journal of the European Union L*, 37 (2002) 24-38.
- [10] E. Directive, 95/EC of the European Parliament and of the Council of 27 January 2003 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment, *Official Journal L*, 37 (2002) 13.
- [11] J. Rödel, W. Jo, K.T. Seifert, E.M. Anton, T. Granzow, D. Damjanovic, Perspective on the development of lead-free piezoceramics, *Journal of the American Ceramic Society*, 92 (2009) 1153-1177.
- [12] E. Directive, Restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment (RoHS), *Off. J. Eur. Communities*, 46 (2013) 19-23.
- [13] S. Benkhaya, S. M' rabet, A. El Harfi, A review on classifications, recent synthesis and applications of textile dyes, *Inorganic Chemistry Communications*, 115 (2020) 107891.
- [14] F. Vázquez-Ortega, I. Lagunes, Á. Trigos, Cosmetic dyes as potential photosensitizers of singlet oxygen generation, *Dyes and Pigments*, 176 (2020) 108248.
- [15] B. Dave, G. Sanghvi, *Enzyme Action for Dye Degradation*, (2022) 141-163.
- [16] N.H. SALAH, Etude de la dégradation photocatalytique de polluants organiques en présence de dioxyde de titane, en suspension aqueuse et en lit fixe, in, thèse de doctorat-université de Constantine, 2012.

- [17] G. de Aragao Umbuzeiro, H.S. Freeman, S.H. Warren, D.P. de Oliveira, Y. Terao, T. Watanabe, L.D. Claxton, The contribution of azo dyes to the mutagenic activity of the Cristais River, *Chemosphere*, 60 (2005) 55-64.
- [18] K. Sahel, N. Perol, H. Chermette, C. Bordes, Z. Derriche, C. Guillard, Photocatalytic decolorization of Remazol Black 5 (RB5) and Procion Red MX-5B—Isotherm of adsorption, kinetic of decolorization and mineralization, *Applied Catalysis B: Environmental*, 77 (2007) 100-109.
- [19] S. Noreen, H.N. Bhatti, M. Iqbal, F. Hussain, F.M. Sarim, Chitosan, starch, polyaniline and polypyrrole biocomposite with sugarcane bagasse for the efficient removal of Acid Black dye, *International journal of biological macromolecules*, 147 (2020) 439-452.
- [20] I. Zahoor, A. Mushtaq, Water Pollution from Agricultural Activities: A Critical Global Review, 23 (2023) 164-176.
- [21] E.S. Elmolla, M. Chaudhuri, The feasibility of using combined TiO₂ photocatalysis-SBR process for antibiotic wastewater treatment, *Desalination*, 272 (2011) 218-224.
- [22] J. Zhan, Z. Li, G. Yu, X. Pan, J. Wang, W. Zhu, X. Han, Y. Wang, Enhanced treatment of pharmaceutical wastewater by combining three-dimensional electrochemical process with ozonation to in situ regenerate granular activated carbon particle electrodes, *Separation and Purification Technology*, 208 (2019) 12-18.
- [23] A. Kutuzova, T. Dontsova, W. Kwapinski, Application of TiO₂-Based Photocatalysts to Antibiotics Degradation: Cases of Sulfamethoxazole, Trimethoprim and Ciprofloxacin, *Catalysts*, 11 (2021) 728.
- [24] K. Kummerer, The presence of pharmaceuticals in the environment due to human use--present knowledge and future challenges, *Journal of environmental management*, 90 (2009) 2354-2366.
- [25] M. Munoz, C. Javier, Z. M. de Pedro, J. A. Casas, Antibiotics abatement in synthetic and real aqueous matrices by H₂O₂/natural magnetite, *Catalysis Today*, 313 (2017) 142-147.
- [26] T. aus der Beek, F.A. Weber, A. Bergmann, S. Hickmann, I. Ebert, A. Hein, A. Kuster, Pharmaceuticals in the environment--Global occurrences and perspectives, *Environmental toxicology and chemistry*, 35 (2016) 823-835.
- [27] S. Rodriguez-Mozaz, I. Vaz-Moreira, S. Varela Della Giustina, M. Llorca, D. Barcelo, S. Schubert, T.U. Berendonk, I. Michael-Kordatou, D. Fatta-Kassinos, J.L. Martinez, C. Elpers, I. Henriques, T. Jaeger, T. Schwartz, E. Paulshus, K. O'Sullivan, K.M.M. Parnanen, M. Virta, T.T. Do, F. Walsh, C.M. Manaia, Antibiotic residues in final effluents of European wastewater treatment plants and their impact on the aquatic environment, *Environment international*, 140 (2020) 105733.
- [28] S. Fekadu, E. Alemayehu, R. Dewil, B. Van der Bruggen, Pharmaceuticals in freshwater aquatic environments: A comparison of the African and European challenge, *Science of the total environment*, 654 (2019) 324-337.
- [29] C.J. Murray, K.S. Ikuta, F. Sharara, L. Swetschinski, G.R. Aguilar, A. Gray, N. Tasak, Global burden of bacterial antimicrobial resistance in 2019: a systematic analysis, *Lancet*, 399 (2022) 629-655.
- [30] F.C. Lessa, D.M. Sievert, Antibiotic Resistance: A Global Problem and the Need to Do More, *Clinical infectious diseases : an official publication of the Infectious Diseases Society of America*, 77 (2023) S1-S3.

- [31] J. Zhou, X. Yun, J. Wang, Q. Li, Y. Wang, A review on the ecotoxicological effect of sulphonamides on aquatic organisms, *Toxicology reports*, 9 (2022) 534-540.
- [32] Z. Yan, Q. Yang, W. Jiang, J. Lu, Z. Xiang, R. Guo, J. Chen, Integrated toxic evaluation of sulfamethazine on zebrafish: Including two lifespan stages (embryo-larval and adult) and three exposure periods (exposure, post-exposure and re-exposure), *Chemosphere*, 195 (2018) 784-792.
- [33] Y. Luo, W. Guo, H.H. Ngo, L.D. Nghiem, F.I. Haib, J. Zhang, S. Liang, X. C. Wang, A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment, *Science of the total environment*, 473 (2014) 619-641.
- [34] D. Xu, Y. Xie, J. Li, Toxic effects and molecular mechanisms of sulfamethoxazole on *Scenedesmus obliquus*, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 232 (2022) 113258.
- [35] S. Chopra, D. Kumar, Ibuprofen as an emerging organic contaminant in environment, distribution and remediation, *Heliyon*, 6 (2020) e04087.
- [36] S. Adityosulindro, L. Barthe, K. Gonzalez-Labrada, U.J. Jauregui Haza, H. Delmas, C. Julcour, Sonolysis and sono-Fenton oxidation for removal of ibuprofen in (waste)water, *Ultrasonics sonochemistry*, 39 (2017) 889-896.
- [37] B.L. Ferreira, D.P. Ferreira, S.F. Borges, A.M. Ferreira, F.H. Holanda, J.G.M. Ucella-Filho, R.A.S. Cruz, W.G. Birolli, R. Luque, I.M. Ferreira, Diclofenac, ibuprofen, and paracetamol biodegradation: overconsumed non-steroidal anti-inflammatory drugs at COVID-19 pandemic, *Frontiers in microbiology*, 14 (2023) 1207664.
- [38] A. Azzouz, E. Ballesteros, Influence of seasonal climate differences on the pharmaceutical, hormone and personal care product removal efficiency of a drinking water treatment plant, *Chemosphere*, 93 (2013) 2046-2054.
- [39] H. Chaker, S. Fourmentin, L. Chérif-Aouali, Efficient Photocatalytic Degradation of Ibuprofen under Visible Light Irradiation Using Silver and Cerium Co-Doped Mesoporous TiO₂, *ChemistrySelect*, 5 (2020) 11787-11796.
- [40] T.M. WILSON., ON THE CHEMISTRY AND STAINING PROPERTIES OF CERTAIN DERIVATIVES OF THE METHYLENE BLUE GROUP WHEN COMBINED WITH EOSIN, *American Journal of Physiology*, 19 (1907) 647-670.
- [41] R. Begum, J. Najeeb, A. Sattar, K. Naseem, A. Irfan, A.G. Al-Sehemi, Z.H. Farooqi, Chemical reduction of methylene blue in the presence of nanocatalysts: a critical review, *Reviews in Chemical Engineering*, 36 (2020) 749-770.
- [42] A.B. Karim, B. Mounir, M. Hachkar, M. Bakasse, A. Yaacoubi, Élimination du colorant basique « Bleu de Méthylène » en solution aqueuse par l'argile de Safi, *Revue des sciences de l'eau*, 23 (2010) 375-388.
- [43] D.-M. Osorio-Aguilar, H.-A. Saldarriaga-Noreña, M.-A. Murillo-Tovar, J. Vergara-Sánchez, J. Ramírez-Aparicio, L. Magallón-Cacho, M.-L. García-Betancourt, Adsorption and Photocatalytic Degradation of Methylene Blue in Carbon Nanotubes: A Review with Bibliometric Analysis, *Catalysts*, 13 (2023) 1480.
- [44] H.B. Mansour, O. Boughzala, d. Dridi, D. Barillier, L. Chekir-Ghedira, R. Mosrati, Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement, *Revue des sciences de l'eau*, 24 (2011) 209-238.

- [45] Z.H. Liu, Y. Kanjo, S. Mizutani, Removal mechanisms for endocrine disrupting compounds (EDCs) in wastewater treatment - physical means, biodegradation, and chemical advanced oxidation: a review, *The Science of the total environment*, 407 (2009) 731-748.
- [46] D. Kanakaraju, B.D. Glass, M. Oelgemöller, Titanium dioxide photocatalysis for pharmaceutical wastewater treatment, *Environmental Chemistry Letters*, 12 (2013) 27-47.
- [47] J. Nawrocki, B. Kasprzyk-Hordern, The efficiency and mechanisms of catalytic ozonation, *Applied Catalysis B: Environmental*, 99 (2010) 27-42.
- [48] S.O. Ganiyu, M. Zhou, C.A. Martínez-Huitle, Heterogeneous electro-Fenton and photoelectro-Fenton processes: A critical review of fundamental principles and application for water/wastewater treatment, *Applied Catalysis B: Environmental*, 235 (2018) 103-129.
- [49] G. Gedda, K. Balakrishnan, R.U. Devi, K.J. Shah, Introduction to Conventional Wastewater Treatment Technologies: Limitations and Recent Advances, *materials research forum*, 1 (2021) 1-36.
- [50] F. Zaviska, P. Drogui, G. Mercier, J.-F. Blais, Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels: Application à la dégradation des polluants réfractaires, *Revue des sciences de l'eau*, 22 (2009) 535-564.
- [51] M.M. Bello, A.A. Abdul Raman, A. Asghar, A review on approaches for addressing the limitations of Fenton oxidation for recalcitrant wastewater treatment, *Process Safety and Environmental Protection*, 126 (2018) 119-140.
- [52] a. J. Haider, Z. N. Jameel, I. H. M. Al-Hussaini, Review on : Titanium Dioxide Applications, *Energy Procedia*, 157 (2019) 17-29.
- [53] M. Pelaez, N.T. Nolan, S.C. Pillai, M.K. Seery, P. Falaras, A.G. Kontos, P.S.M. Dunlop, J.W.J. Hamilton, J.A. Byrne, K. O'Shea, M.H. Entezari, D.D. Dionysiou, A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications, *Applied Catalysis B: Environmental*, 125 (2012) 331-349.
- [54] S. Lacombe, T. Tran-Thi, C. Guillard, J. Herrmann, V. Keller-Spitzer, N. Keller, M. Maurette, P. Pichat, T. Pigot, C. Pulgarin, La photocatalyse pour l'élimination des polluants, *Actualité chimique*, 308 (2007) 79.
- [55] Y. Deng, R. Zhao, Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment, *Current Pollution Reports*, 1 (2015) 167-176.
- [56] A. J. Haider, Z. N. Jameel, I.H.M. Al-Hussaini, Review on: Titanium Dioxide Applications, *Energy procedia* 157 (2019) 17-29.
- [57] J.M. Herrmann, Heterogeneous photocatalysis: state of the art and present applications In honor of Pr. R.L. Burwell Jr. (1912–2003), Former Head of Ipatieff Laboratories, Northwestern University, Evanston (Ill), *Topics in Catalysis*, 34 (2005) 49-65.
- [58] U.I. Gaya, A.H. Abdullah, Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 9 (2008) 1-12.
- [59] J.M. Aguirre-Cortés, Á. Munguía-Ubierna, A. Moral-Rodríguez, A.F. Pérez-Cadenas, F. Carrasco-Marín, E. Bailón-García, Size-miniaturization of TiO₂-ZrO₂ coupled semiconductors to develop highly efficient visible- driven photocatalysts for the degradation of drugs in wastewater, *Applied Surface Science*, 670 (2024) 160609.

- [60] M. Jahdi, S.B. Mishra, E.N. Nxumalo, S.D. Mhlanga, A.K. Mishra, Smart pathways for the photocatalytic degradation of sulfamethoxazole drug using F-Pd co-doped TiO₂ nanocomposites, *Applied Catalysis B: Environmental*, 267 (2020) 118716.
- [61] O. Ahmed, M.-N. Pons, H. Lachheb, A. Houas, O. Zahraa, Degradation of sulfamethoxazole by photocatalysis using supported TiO₂, *Sustainable Environment Research*, 24 (2014) 381-387.
- [62] Jihyun R. Kim, E. Kan, Heterogeneous Photocatalytic Degradation of Sulfamethoxazole in Water Using a Biochar-Supported TiO₂ Photocatalyst, *Journal of environmental management*, 180 (2016) 94-101.
- [63] M.H. de Matos Rodrigues, P.A. Rodrigues de Sousa, K.C.M. Borges, L. de Melo Coelho, R. de Fátima Gonçalves, M.D. Teodoro, F. Vilella da Motta, R. Maribondo do Nascimento, M.G. Júnior, Enhanced degradation of the antibiotic sulfamethoxazole by heterogeneous photocatalysis using Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{2-δ}/TiO₂ particles, *Journal of Alloys and Compounds*, 808 (2019) 151711.
- [64] P. Li, M. Guo, Wang Qiang, Z. Li, C. Wang, N. Chen, C.-C. Wang, C. Wan, S. Chen, Controllable synthesis of cerium zirconium oxide nanocomposites and their application for photocatalytic degradation of sulfonamides, *Applied Catalysis B: Environmental* 259 (2019) 107-118.
- [65] M. Tanveer, G.T. Guyer, G. Abbas, Photocatalytic degradation of ibuprofen in water using TiO₂ and ZnO under artificial UV and solar irradiation, *Water environment research : a research publication of the Water Environment Federation*, 91 (2019) 822-829.
- [66] R. Krakowiak, J. Musiał, R. Frankowski, M. Sychala, J. Mielcarek, B. Dobosz, R. Krzyminiwski, M. Sikorski, W. Bendzinska-Berus, E. Tykarska, R. Blazejewski, A. Zgoła-Grześkowiak, B.J. Stanisław, D.T. Młynarczyk, T. Gosłinski, Phthalocyanine-Grafted Titania Nanoparticles for Photodegradation of Ibuprofen, *Catalysts*, 10 (2020) 1328.
- [67] M. Ulfa, D. Prasetyoko, H. Bahruji, R.E. Nugraha, Green synthesis of hexagonal hematite (α -Fe₂O₃) flakes using pluronic F127-gelatin template for adsorption and photodegradation of ibuprofen, *Materials*, 14 (2021) 6779.
- [68] R. Krakowiak, R. Frankowski, K. Myłkie, M. Kotkowiak, D.T. Młynarczyk, A. Dudkowiak, B.J. Stanisław, A. Zgoła-Grześkowiak, M. Ziegler-Borowska, T. Gosłinski, Titanium (IV) oxide nanoparticles functionalized with various meso-porphyrins for efficient photocatalytic degradation of ibuprofen in UV and visible light, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10 (2022) 108432.
- [69] N. Gallucci, M. Hmoudah, E. Martinez, A. El Qanni, M. Di Serio, L. Paduano, G. Vitiello, V. Russo, Photodegradation of ibuprofen using CeO₂ nanostructured materials: Reaction kinetics, modeling, and thermodynamics, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10 (2022) 107866.
- [70] M. Ashraf, I. Khan, N. Baig, A.H. Hendi, M.F. Ehsan, N. Sarfraz, A Bifunctional 2D Interlayered β -Cu₂V₂O₇/Zn₂V₂O₆ (CZVO) Heterojunction for Solar-Driven Nonsacrificial Dye Degradation and Water Oxidation, *Energy Technology*, 9 (2021) 2100034.
- [71] F. Poorsajadi, M.H. Sayadi, M. Hajiani, M.R. Rezaei, Synthesis of CuO/Bi₂O₃ nanocomposite for efficient and recycling photodegradation of methylene blue dye, *International journal of environmental Analytical Chemistry*, 102 (2022) 7165-7178.

- [72] M. Faisal, F.A. Harraz, M. Jalalah, M. Alsaiani, S.A. Al-Sayari, M.S. Al-Assiri, Polythiophene doped ZnO nanostructures synthesized by modified sol-gel and oxidative polymerization for efficient photodegradation of methylene blue and gemifloxacin antibiotic, *Materials Today Communications*, 24 (2020) 101048.
- [73] J. Cheng, X. Wang, Z. Zhang, Y. Shen, K. Chen, Y. Guo, X. Zhou, R. Bai, Synthesis of flower-like Bi₂O₃/ZnO heterojunction and mechanism of enhanced photodegradation for organic contaminants under visible light, *Research on Chemical Intermediates*, 44 (2018) 6569-6590.
- [74] R. Tayebee, E. Esmaeili, B. Maleki, A. Khoshniat, M. Chahkandi, N. Mollania, Photodegradation of methylene blue and some emerging pharmaceutical micropollutants with an aqueous suspension of WZnO-NH₂@H₃PW₁₂O₄₀ nanocomposite, *Journal of Molecular Liquids*, 317 (2020) 113928.
- [75] J.-M. Herrmann, Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants, *Catalysis Today*, 53 (1999) 115-129.
- [76] R. Acharya, P. Pani, Visible light susceptible doped TiO₂ photocatalytic systems: an overview, *Materials Today: Proceedings*, 67 (2022) 1276-1282.
- [77] P. Ding, H. Ji, P. Li, Q. Liu, Y. Wu, M. Guo, Z. Zhou, S. Gao, W. Xu, W. Liu, Q. Wang, S. Chen, Visible-light degradation of antibiotics catalyzed by titania/zirconia/graphitic carbon nitride ternary nanocomposites: a combined experimental and theoretical study, *Applied Catalysis B: Environmental*, 300 (2022) 120633.
- [78] T. ul Haq, M. Pasha, Y. Tong, S.A. Mansour, Y. Haik, Au nanocluster coupling with Gd-Co₂B nanoflakes embedded in reduced TiO₂ nanosheets: Seawater electrolysis at low cell voltage with high selectivity and corrosion resistance, *Applied Catalysis B: Environmental*, 301 (2022) 120836.
- [79] D.R. Eddy, M.D. Permana, L.K. Sakti, G.A.N. Sheha, Solihudin, S. Hidayat, T. Takei, N. Kumada, I. Rahayu, Heterophase Polymorph of TiO₂ (Anatase, Rutile, Brookite, TiO₂ (B)) for Efficient Photocatalyst: Fabrication and Activity, *Nanomaterials (Basel)*, 13 (2023).
- [80] J. Liu, Y. Li, J. Ke, S. Wang, L. Wang, H. Xiao, Black NiO-TiO₂ nanorods for solar photocatalysis: Recognition of electronic structure and reaction mechanism, *Applied Catalysis B: Environmental*, 224 (2018) 705-714.
- [81] V. Verma, M. Al-Dossari, J. Singh, M. Rawat, M.G.M. Kordy, M. Shaban, A Review on Green Synthesis of TiO₂ NPs: Photocatalysis and Antimicrobial Applications, *Polymers*, 14 (2022).
- [82] T. Ochiai, D. Aoki, H. Saito, Y. Akutsu, M. Nagata, Analysis of Adsorption and Decomposition of Odour and Tar Components in Tobacco Smoke on Non-Woven Fabric-Supported Photocatalysts, *Catalysts*, 10 (2020) 304.
- [83] M. Honda, T. Ochiai, P. Listiani, Y. Yamaguchi, Y. Ichikawa, Low-Temperature Synthesis of Cu-Doped Anatase TiO₂ Nanostructures via Liquid Phase Deposition Method for Enhanced Photocatalysis, *Materials (Basel)*, 16 (2023) 639.
- [84] Y. Liu, N. Jiang, M. Lyu, J. Wei, G. Wei, X. Han, Q. Shang, Q. Zhang, Y. Liu, H. Liu, TiO₂/black phosphorus heterojunction modified by Ag nanoparticles for efficient photoelectrochemical water splitting, *Materials Chemistry and Physics*, 301 (2023) 127624.

- [85] T. Takata, J. Jiang, Y. Sakata, M. Nakabayashi, N. Shibata, V. Nandal, K. Seki, T. Hisatomi, K. Domen, Photocatalytic water splitting with a quantum efficiency of almost unity, *Nature*, 581 (2020) 411-414.
- [86] S. Banerjee, D.D. Dionysiou, S.C. Pillai, Self-cleaning applications of TiO₂ by photo-induced hydrophilicity and photocatalysis, *Applied Catalysis B: Environmental*, 176-177 (2015) 396-428.
- [87] D. Zhang, L. Chen, M. Xu, G. Feng, B. Zhang, H. Zhang, C. Yang, Q. Yu, L. Wang, Visible-light responsive PVDF/carbon sphere@ TiO₂ membrane for dye scavenging and bacteria inactivation, *Applied Surface Science*, 605 (2022) 154755.
- [88] I. De Pasquale, C. Lo Porto, M. Dell'Edera, M.L. Curri, R. Comparelli, TiO₂-based nanomaterials assisted photocatalytic treatment for virus inactivation: perspectives and applications, *Current opinion in chemical engineering*, 34 (2021) 100716.
- [89] M. Matijević, J. Žakula, L. Korićanac, M. Radoičić, X. Liang, L. Mi, J.F. Tričković, A.V. Šobot, M.N. Stanković, Đ. Nakarada, Controlled killing of human cervical cancer cells by combined action of blue light and C-doped TiO₂ nanoparticles, *Photochemical & Photobiological Sciences*, 20 (2021) 1087-1098.
- [90] M. Diebold, Optimizing the benefits of TiO₂ in paints, *Journal of Coatings Technology and Research*, 17 (2020) 1-17.
- [91] B. Dreno, A. Alexis, B. Chuberre, M. Marinovich, Safety of titanium dioxide nanoparticles in cosmetics, *Journal of the European Academy of Dermatology and Venereology : JEADV*, 33 Suppl 7 (2019) 34-46.
- [92] A. Berardinelli, F. Parisi, TiO₂ in the food industry and cosmetics, in: *Titanium Dioxide (TiO₂) and Its Applications*, Elsevier, 2021, pp. 353-371.
- [93] Y. Liang, H. Ding, Mineral-TiO₂ composites: Preparation and application in papermaking, paints and plastics, *Journal of Alloys and Compounds*, 844 (2020) 156139.
- [94] H. Hamad, E. Bailón-García, F.J. Maldonado-Hódar, A.F. Pérez-Cadenas, F. Carrasco-Marín, S. Morales-Torres, Synthesis of Ti_xO_y nanocrystals in mild synthesis conditions for the degradation of pollutants under solar light, *Applied Catalysis B: Environmental*, 241 (2019) 385-392.
- [95] S.D. Mo, W.Y. Ching, Electronic and optical properties of three phases of titanium dioxide: Rutile, anatase, and brookite, *Physical review. B, Condensed matter*, 51 (1995) 13023-13032.
- [96] T. Luttrell, S. Halpegamage, J. Tao, A. Kramer, E. Sutter, M. Batzill, Why is anatase a better photocatalyst than rutile?--Model studies on epitaxial TiO₂ films, *Scientific reports*, 4 (2014) 4043.
- [97] J. Matos, R. Montana, E. Rivero, A. Escudero, D. Uzcategui, Influence of anatase and rutile phase in TiO₂ upon the photocatalytic degradation of methylene blue under solar irradiation in presence of activated carbon, *Water science and technology : a journal of the International Association on Water Pollution Research*, 69 (2014) 2184-2190.
- [98] Silvia G. Botta, J.A. Navio, Maria C. Hidalgo, Gloria M. Restrepo, M.I. Litter, Photocatalytic properties of ZrO₂ and Fe/ZrO₂ semiconductors prepared by a sol-gel technique, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 129 (1999) 89-99.
- [99] L. Liao, M. Wang, Z. Li, X. Wang, W. Zhou, Recent Advances in Black TiO₂ Nanomaterials for Solar Energy Conversion, *Nanomaterials (Basel)*, 13 (2023) 468.

- [100] M. Dahl, Y. Liu, Y. Yin, Composite titanium dioxide nanomaterials, *Chemical reviews*, 114 (2014) 9853-9889.
- [101] D. Prashad Ojha, M. Babu Poudel, H. Joo Kim, Investigation of electrochemical performance of a high surface area mesoporous Mn doped TiO₂ nanoparticle for a supercapacitor, *Materials Letters*, 264 (2020) 127363.
- [102] T. Wen, L. Yuan, Z. Yan, Y. Jin, Z. Liu, J. Yu, Enhancement of the electrochemical performance in MgO stabilized ZrO₂ oxygen sensors by co-doping trivalent metal oxides, *Current Applied Physics*, 39 (2022) 133-139.
- [103] A.K. Chakraborty, S. Ganguli, M.A. Sabur, Nitrogen doped titanium dioxide (N-TiO₂): Electronic band structure, visible light harvesting and photocatalytic applications, *Journal of Water Process Engineering*, 55 (2023) 104183.
- [104] A.D.R. G. Nagaraj¹, A. Albert Irudayaraj¹, R.L. Josephine², Tuning the Optical Band Gap of Pure TiO₂ via Photon Induced Method, *optik*, 179 (2019) 889-894.
- [105] M.E. Manriquez, M. Picquart, X. Bokhimi, T. López, P. Quintana, J.M. Coronado, X-Ray Diffraction, and Raman Scattering Study of Nanostructured ZrO₂-TiO₂ Oxides Prepared by Sol-Gel, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 8 (2008) 1-7.
- [106] A.M. Youssef, Decomposition of isopropanol on magnesium oxide/silica in relation to texture, acidity and chemical composition, *Applied Catalysis A: General*, 81(1) (1992) 1-13.
- [107] M. Ozawa, K. Matuda, S. Suzuki, Microstructure and oxygen release properties of catalytic alumina-supported CeO₂-ZrO₂ powders, *Journal of Alloys and Compounds*, 303-304 (2000) 56-59.
- [108] A. George, S. Solomon, J.K. Thomas, A. John, Characterizations and electrical properties of ZrTiO₄ ceramic, *Materials Research Bulletin*, 47 (2012) 3141-3147.
- [109] A. Elmouwahidi, E. Bailón-García, A.F. Pérez-Cadenas, F.J. Maldonado-Hódar, J. Castelo-Quibén, F. Carrasco-Marín, Electrochemical performances of supercapacitors from carbon-ZrO₂ composites, *Electrochimica Acta*, 259 (2018) 803-814.
- [110] D.H.A. Besisa, E.M.M. Ewais, Black zirconia composites with enhanced thermal, optical and mechanical performance for solar energy applications, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 225 (2021) 111063.
- [111] P.P. Fedorov, E.G. Yarotskaya, Zirconium dioxide. Review, *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases*, 23 (2021) 169-187.
- [112] R. Vinodh, M. Purushothaman, D. Sangeetha, Novel quaternized polysulfone/ZrO₂ composite membranes for solid alkaline fuel cell applications, *International Journal of Hydrogen Energy*, 36 (2011) 7291-7302.
- [113] Y.-H. Lee, I.-H. Kim, H.-K. Kim, H.-G. Kim, Role of ZrO₂ oxide layer on the fretting wear resistance of a nuclear fuel rod, *Tribology International*, 145 (2020) 106146.
- [114] V. Sokolov, M. Gasparyan, S. Kirov, Melted and cast high-zirconium containing refractories and their production prospects, *Refractories and Industrial Ceramics*, 63 (2022) 256-261.
- [115] H. Patel, H. Patil, Tribological performance based machinability investigations of Al₂O₃-ZrO₂ ceramic cutting tool in dry machining of Ti-6Al-4V alloy, *Tribology International*, 176 (2022) 107776.
- [116] I.E. Yousif, T.S. Othman, M.Z. Hasan, Investigation of Thermal Behaviour of (Steel Alloy (44K2), Titanium Aluminide, SiO₂, Al₂O₃, ZrO₂) Materials on Internal Combustion

- Engine Valves, *International Journal of Mechanical Engineering and Robotics Research*, 11 (2022) 583-591.
- [117] J. Chen, H. Yang, C.-M. Xu, J.-G. Cheng, Y.-W. Lu, Preparation of ZrO₂ microspheres by spray granulation, *Powder Technology*, 385 (2021) 234-241.
- [118] A. Naldoni, M. Allieta, S. Santangelo, M. Marelli, F. Fabbri, S. Cappelli, C.L. Bianchi, R. Psaro, V. Dal Santo, Effect of nature and location of defects on bandgap narrowing in black TiO₂ nanoparticles, *Journal of the American Chemical Society*, 134 (2012) 7600-7603.
- [119] Esther Bailón-García, Abdelhakim Elmouwahidi, Francisco Carrasco-Marín, Agustín F. Pérez-Cadenas, F.J. Maldonado-Hódar, Development of Carbon-ZrO₂ composites with high performance as visible-light photocatalysts, *Applied Catalysis B: Environmental*, 217 (2017) 540-550.
- [120] S.R. Teeparthi, E.W. Awin, R. Kumar, Dominating role of crystal structure over defect chemistry in black and white zirconia on visible light photocatalytic activity, *Scientific reports*, 8 (2018) 5541.
- [121] B.M. Reddy, A. Khan, Recent Advances on TiO₂-ZrO₂ Mixed Oxides as Catalysts and Catalyst Supports, *Catalysis Reviews*, 47 (2007) 257-296.
- [122] M.E. Manríquez, T. López, R. Gómez, J. Navarrete, Preparation of TiO₂-ZrO₂ mixed oxides with controlled acid-basic properties, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 220 (2004) 229-237.
- [123] G. Wang, L. Zhou, S. Liu, N. Tang, C. Zhu, X. Zhu, C. Li, C. Yang, H. Shan, Highly active and stable Y₂O₃ promoted TiO₂-ZrO₂ catalyst for propane dehydrogenation, *Chemical Engineering Journal*, 477 (2023) 147047.
- [124] J. Dong, Y. Xie, L. Liu, Z. Deng, W. Liu, L. Zhu, X. Wang, D. Xu, G. Zhang, Lightweight and resilient ZrO₂-TiO₂ fiber sponges with layered structure for thermal insulation, *Advanced Engineering Materials*, 24 (2022) 2101603.
- [125] X. Shi, Y. Guo, Z. Li, M. He, Z. Zhu, X. Sun, H. Sun, M. Zhang, J. Li, Y. Huang, The synergetic enhancement of the porous ZrO₂@ TiO₂ heterostructure and the plasmonic silver nanoparticles for efficient surface-enhanced Raman scattering, *Applied Organometallic Chemistry*, 37 (2023) e7133.
- [126] X. Tan, T. Zhou, Z. Li, G. Ren, L. Jia, T. Liu, Catalytic Hydrolysis of CFC-12 over MoO₃/ZrO₂-TiO₂, *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.*, 38 (2023) 59-64.
- [127] S. Wang, Y. Zhang, G. Lei, J. Bao, Y. Zhan, Rational design of three-dimensional porous Ir-supported TiO₂-ZrO₂ microspheres for low temperature methane combustion, *International Journal of Hydrogen Energy*, 48 (2023) 20279-20289.
- [128] N. Nosidlak, J. Jaglarz, A. Vallati, P. Dulan, M. Jurzecka-Szymacha, S. Gierałtowska, A. Seweryn, Ł. Wachnicki, B.S. Witkowski, M. Godlewski, The Optical Properties of Thin Film Alloys of ZnO, TiO₂ and ZrO₂ with Al₂O₃ Synthesised Using Atomic Layer Deposition, *Coatings*, 13 (2023) 1872.
- [129] N. Yaacob, G.P. Sean, N.A.M. Nazri, A.F. Ismail, M.N.Z. Abidin, M.N. Subramaniam, Simultaneous oily wastewater adsorption and photodegradation by ZrO₂-TiO₂ heterojunction photocatalysts, *Journal of Water Process Engineering*, 39 (2021) 101644.
- [130] J.G. Swadener, Strain Engineering of ZrO₂@ TiO₂ Core@ shell Nanoparticle Photocatalysts, in: *Solar*, MDPI, 2023, pp. 15-24.

- [131] M. Babaei, C. Dehghanian, P. Taheri, M. Babaei, Effect of duty cycle and electrolyte additive on photocatalytic performance of TiO₂-ZrO₂ composite layers prepared on CP Ti by micro arc oxidation method, *Surface and Coatings Technology*, 307 (2016) 554-564.
- [132] H. Hamad, E. Bailón-García, A.F. Pérez-Cadenas, F.J. Maldonado-Hódar, F. Carrasco-Marín, ZrO₂-TiO₂/Carbon core-shell composites as highly efficient solar-driven photocatalysts: An approach for removal of hazardous water pollutants, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8 (2020) 104350.
- [133] L. Kumaresan, A. Prabhu, M. Palanichamy, E. Arumugam, V. Murugesan, Synthesis and characterization of Zr⁴⁺, La³⁺ and Ce³⁺ doped mesoporous TiO₂: evaluation of their photocatalytic activity, *Journal of hazardous materials*, 186 (2011) 1183-1192.
- [134] S. Mishra, A.K. Debnath, K.P. Muthe, N. Das, P. Parhi, Rapid synthesis of tetragonal zirconia nanoparticles by microwave-solvothermal route and its photocatalytic activity towards organic dyes and hexavalent chromium in single and binary component systems, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 608 (2021) 125551.
- [135] N. Binitha, Z. Yaakob, R. Resmi, Influence of synthesis methods on zirconium doped titania photocatalysts, *Open Chemistry*, 8 (2010) 182-187.
- [136] M.H. Zare, A. Mehrabani-Zeinabad, Photocatalytic activity of ZrO(2)/TiO(2)/Fe(3)O(4) ternary nanocomposite for the degradation of naproxen: characterization and optimization using response surface methodology, *Scientific reports*, 12 (2022) 10388.
- [137] X. Chen, L. Liu, P.Y. Yu, S.S. Mao, Increasing solar absorption for photocatalysis with black hydrogenated titanium dioxide nanocrystals, *science*, 331 (2011) 746-750.
- [138] M. Salari, K. Konstantinov, H.K. Liu, Enhancement of the capacitance in TiO₂ nanotubes through controlled introduction of oxygen vacancies, *Journal of Materials Chemistry*, 21 (2011) 5128.
- [139] M. Tian, C. Liu, J. Ge, D. Geohegan, G. Duscher, G. Eres, Recent progress in characterization of the core-shell structure of black titania, *Journal of Materials Research*, 34 (2019) 1138-1153.
- [140] S. Zhu, Z. Yu, L. Zhang, S. Watanabe, Solution Plasma-Synthesized Black TiO₂ Nanoparticles for Solar-Thermal Water Evaporation, *ACS Applied Nano Materials*, 4 (2021) 3940-3948.
- [141] X. Liu, G. Zhu, X. Wang, X. Yuan, T. Lin, F. Huang, Progress in Black Titania: A New Material for Advanced Photocatalysis, *Advanced Energy Materials*, 6 (2016) 1600452.
- [142] S.G. Ullattil, S.B. Narendranath, S.C. Pillai, P. Periyat, Black TiO₂ Nanomaterials: A Review of Recent Advances, *Chemical Engineering Journal*, 343 (2018) 708-736.
- [143] X. Jiang, Y. Zhang, J. Jiang, Y. Rong, Y. Wang, Y. Wu, C. Pan, Characterization of Oxygen Vacancy Associates within Hydrogenated TiO₂: A Positron Annihilation Study, *The Journal of Physical Chemistry C*, 116 (2012) 22619-22624.
- [144] J. Cai, M. Wu, Y. Wang, H. Zhang, M. Meng, Y. Tian, X. Li, J. Zhang, L. Zheng, J. Gong, Synergetic Enhancement of Light Harvesting and Charge Separation over Surface-Disorder-Engineered TiO₂ Photonic Crystals, *Chem*, 2 (2017) 877-892.
- [145] A. Sinhamahapatra, J.-P. Jeon, J.-S. Yu, A new approach to prepare highly active and stable black titania for visible light-assisted hydrogen production, *Energy & Environmental Science*, 8 (2015) 3539-3544.

- [146] M. Koohgard, M. Hosseini-Sarvari, Black TiO₂ nanoparticles with efficient photocatalytic activity by visible-light and low temperature: Regioselective C-N bond cleavage toward the synthesis of thioureas, sulfonamides, and propargylamines, *Catalysis Science & Technology*, 10 (2020) 6825–6839.
- [147] L. Andronic, A. Enesca, Black TiO₂ Synthesis by Chemical Reduction Methods for Photocatalysis Applications, *Frontiers in chemistry*, 8 (2020) 565489.
- [148] M. Tian, M. Mahjouri-Samani, G. Eres, R. Sachan, M. Yoon, M.F. Chisholm, K. Wang, A.A. Poretzky, C.M. Rouleau, D.B. Geohegan, G. Duscher, Structure and Formation Mechanism of Black TiO Nanoparticles, *American Chemical Society.*, 9 (2015) 10482–10488.
- [149] D. Yao, Z. Hu, L. Zheng, S. Chen, W. Lü, H. Xu, Laser-engineered black rutile TiO₂ photoanode for CdS/CdSe-sensitized quantum dot solar cells with a significant power conversion efficiency of 9.1%, *Applied Surface Science*, 608 (2023) 155230.
- [150] Z. Wang, C. Yang, T. Lin, H. Yin, P. Chen, D. Wan, F. Xu, F. Huang, J. Lin, X. Xie, M. Jiang, H-Doped Black Titania with Very High Solar Absorption and Excellent Photocatalysis Enhanced by Localized Surface Plasmon Resonance, *Advanced Functional Materials*, 23 (2013) 5444-5450.
- [151] K. Zhang, S. Ravishankar, M. Ma, G. Veerappan, J. Bisquert, F. Fabregat-Santiago, J.H. Park, Overcoming Charge Collection Limitation at Solid/Liquid Interface by a Controllable Crystal Deficient Overlayer, *Advanced Energy Materials*, 7 (2016) 1600452.
- [152] Z. Kan, L. Wang, J.K. Kim, M. Ma, An Order/Disorder/Water Junction System for Highly Efficient Co-Catalyst-Free Photocatalytic Hydrogen Generation, *Energy & Environmental Science*, 9 (2016) 499-503.
- [153] M.M. Khan, S.A. Ansari, D. Pradhan, M.O. Ansari, D.H. Han, J. Lee, M.H. Cho, Band gap engineered TiO₂nanoparticles for visible light induced photoelectrochemical and photocatalytic studies, *J. Mater. Chem. A*, 2 (2014) 637-644.
- [154] N. Liu, V. Haublein, X. Zhou, U. Venkatesan, M. Hartmann, M. Mackovic, T. Nakajima, E. Spiecker, A. Osvet, L. Frey, P. Schmuki, "Black" TiO₂ Nanotubes Formed by High-Energy Proton Implantation Show Noble-Metal-co-Catalyst Free Photocatalytic H₂-Evolution, *Nano letters*, 15 (2015) 6815-6820.
- [155] H. Li, Z. Chen, C.K. Tsang, Z. Li, X. Ran, C. Lee, B. Nie, L. Zheng, T. Hung, J. Lu, B. Pan, Y.Y. Li, Electrochemical doping of anatase TiO₂in organic electrolytes for high-performance supercapacitors and photocatalysts, *J. Mater. Chem. A*, 2 (2014) 229-236.
- [156] J. Chen, Z. Ding, C. Wang, H. Hou, Y. Zhang, G. Zou, X. Ji, Black Anatase Titania with Ultrafast Sodium-Storage Performances Stimulated by Oxygen Vacancies, *ACS applied materials & interfaces*, 8 (2016) 9142-9151.
- [157] W. Zhang, J. Gu, K. Li, J. Zhao, H. Ma, C. Wu, C. Zhang, Y. Xie, F. Yang, X. Zheng, A hydrogenated black TiO₂ coating with excellent effects for photothermal therapy of bone tumor and bone regeneration, *Materials Science and Engineering: C*, 102 (2019) 458-470.
- [158] Z. Amiri, A. Hasani, F. Abedini, M. Malek, H.R. Madaah Hosseini, Urease-Powered Black TiO₂ Micromotors for Photothermal Therapy of Bladder Cancer, *ACS applied materials & interfaces*, 16 (2024) 3019-3030.
- [159] C. Kim, S. Kim, J. Lee, J. Kim, J. Yoon, Capacitive and Oxidant Generating Properties of Black Colored TiO₂ Nanotube Array Fabricated by Electrochemical Self-Doping, *ACS applied materials & interfaces*, 7 (2015) 7486.

- [160] Y. Xie, L. Zhou, C. Huang, H. Huang, J. Lu, Fabrication of nickel oxide-embedded titania nanotube array for redox capacitance application, *Electrochimica Acta*, 53 (2008) 3643-3649.
- [161] B. Conway, W. Pell, Double-layer and pseudocapacitance types of electrochemical capacitors and their applications to the development of hybrid devices, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 7 (2003) 637-644.
- [162] C.-M. Chuang, C.-W. Huang, H. Teng, J.-M. Ting, Enhancement of electrochemical capacitance using Ni-modified carbon nanofibers prepared by a hydrothermal process, *Journal of The Electrochemical Society*, 157 (2010) K113.
- [163] Y. Zhu, D. Liu, M. Meng, H₂ Spillover Enhanced Hydrogenation Capability of TiO₂ Used for Photocatalytic Splitting of Water: A Traditional Phenomenon for New Application, *Chem. Commun*, 50 (2014) 6049–6051.
- [164] S. Ida, S.S. Justin, P. Wilson, B. Neppolian, Visible light active black TiO₂ nanostructures and its RGO based nanocomposite for enhanced hydrogen generation and electrochemical potency, *Applied Surface Science Advances*, 7 (2022) 100215.
- [165] W. Qingli, Z. Zhaoguo, C. Xudong, H. Zhengfeng, D. Peimei, C. Yi, Z. Xiwen, Photoreduction of CO₂ using black TiO₂ films under solar light, *Journal of CO₂ Utilization*, 12 (2015) 7-11.
- [166] W. Zhang, J. Xue, Q. Shen, S. Jia, J. Gao, X. Liu, H. Jia, Black single-crystal TiO₂ nanosheet array films with oxygen vacancy on {001} facets for boosting photocatalytic CO₂ reduction, *Journal of Alloys and Compounds*, 870 (2021) 159400.
- [167] J. Gao, Q. Shen, R. Guan, J. Xue, X. Liu, H. Jia, Q. Li, Y. Wu, Oxygen vacancy self-doped black TiO₂ nanotube arrays by aluminothermic reduction for photocatalytic CO₂ reduction under visible light illumination, *Journal of CO₂ Utilization*, 35 (2020) 205-215.
- [168] J. Dong, J. Han, Y. Liu, A. Nakajima, S. Matsushita, S. Wei, W. Gao, Defective black TiO₂ synthesized via anodization for visible-light photocatalysis, *ACS applied materials & interfaces*, 6 (2014) 1385-1388.
- [169] F. Teng, M. Li, C. Gao, G. Zhang, P. Zhang, Y. Wang, L. Chen, E. Xie, Preparation of black TiO₂ by hydrogen plasma assisted chemical vapor deposition and its photocatalytic activity, *Applied Catalysis B: Environmental*, 148-149 (2014) 339-343.
- [170] S. Benjedim, J. Castelo-Quibén, E. Bailón-García, E.M. Lotfi, A.F. Pérez-Cadenas, V. Slovák, J. Kalina, F. Carrasco-Marín, Activated carbon-based coloured titania nanoparticles with high visible radiation absorption and excellent photoactivity in the degradation of emerging drugs of wastewater, *Carbon*, 178 (2021) 753-766.
- [171] S. Wu, X. Li, Y. Tian, Y. Lin, Y.H. Hu, Excellent photocatalytic degradation of tetracycline over black anatase-TiO₂ under visible light, *Chemical Engineering Journal*, 406 (2021) 126747.
- [172] W. Zhao, G. Zhu, T. Lin, F. Xu, F. Huang, Black Nb₂O₅ nanorods with improved solar absorption and enhanced photocatalytic activity, *Dalton Trans*, 45 (2016) 3888-3894.
- [173] K. Edalati, I. Fujita, S. Takechi, Y. Nakashima, K. Kumano, H. Razavi-Khosroshahi, M. Arita, M. Watanabe, X. Sauvage, T. Akbay, T. Ishihara, M. Fuji, Z. Horita, Photocatalytic activity of aluminum oxide by oxygen vacancy generation using high-pressure torsion straining, *Scripta Materialia*, 173 (2019) 120-124.

- [174] T. Xia, P. Wallenmeyer, A. Anderson, J. Murowchick, L. Liu, X. Chen, Hydrogenated black ZnO nanoparticles with enhanced photocatalytic performance, *RSC Advances*, 4 (2014) 41654-41658.
- [175] L.M. Ud Din, V. Kumar, Oxygen-deficient low band gap black zirconia nanoparticle synthesis and tailoring its band gap/photoluminescence via silver doping, *Physica B: Condensed Matter*, 652 (2023) 414626.
- [176] Y.J. Kim, G.-Y. Kim, H.-S. Kim, S. Kim, B. Kim, Y.J. Choi, J. Kim, J. Kim, W.-H. Ryu, Highly conductive ZrO_{2-x} spheres as bifunctional framework stabilizers and gas evolution relievers in nickel-rich layered cathodes for lithium-ion batteries, *Composites Part B: Engineering*, 238 (2022) 109911.
- [177] A. Sinhamahapatra, J.P. Jeon, J. Kang, B. Han, J.S. Yu, Oxygen-Deficient Zirconia (ZrO_{2-x}): A New Material for Solar Light Absorption, *Scientific reports*, 6 (2016) 27218.
- [178] Q. Wang, K. Edalati, Y. Koganemaru, S. Nakamura, M. Watanabe, T. Ishihara, Z. Horita, Photocatalytic hydrogen generation on low-bandgap black zirconia (ZrO₂) produced by high-pressure torsion, *Journal of Materials Chemistry A*, 8 (2020) 3643-3650.
- [179] S. Wang, Z. Zhang, W. Huo, X. Zhang, F. Fang, Z. Xie, J. Jiang, Single-crystal-like black Zr-TiO₂ nanotube array film: An efficient photocatalyst for fast reduction of Cr(VI), *Chemical Engineering Journal*, 403 (2021) 126331.
- [180] Y. Zou, D. Ma, D. Sun, S. Mao, C. He, Z. Wang, X. Ji, J.-W. Shi, Carbon nanosheet facilitated charge separation and transfer between molybdenum carbide and graphitic carbon nitride toward efficient photocatalytic H₂ production, *Applied Surface Science*, 473 (2019) 91-101.
- [181] Y. Huang, R. Li, D. Chen, X. Hu, P. Chen, Z. Chen, D. Li, Synthesis and characterization of CNT/TiO₂/ZnO composites with high photocatalytic performance, *Catalysts*, 8 (2018) 151.
- [182] E. Fajardo-Puerto, N. Lopez-Garcia, A. Elmouwahidi, E. Bailon-Garcia, F. Carrasco-Marin, L.D. Ramirez-Valencia, A.F. Perez-Cadenas, Size Control of Carbon Xerogel Spheres as Key Factor Governing the H₂O₂ Selectivity in Metal-Free Bifunctional Electro-Fenton Catalysts for Tetracycline Degradation, *Gels*, 10 (2024) 306.
- [183] A. Ali, M. Shoeb, Y. Li, B. Li, M.A. Khan, Enhanced photocatalytic degradation of antibiotic drug and dye pollutants by graphene-ordered mesoporous silica (SBA 15)/TiO₂ nanocomposite under visible-light irradiation, *Journal of Molecular Liquids*, 324 (2020) 114696.
- [184] H. Wu, X.-L. Wu, S. Mine, M. Matsuoka, Y.-H. Chu, Z.-M. Wang, Crafting carbon sphere-titania core-shell interfacial structure to achieve enhanced visible light photocatalysis, *Applied Surface Science*, 534 (2020) 147566.
- [185] R. Ghosh Chaudhuri, S. Paria, Core/shell nanoparticles: classes, properties, synthesis mechanisms, characterization, and applications, *Chemical reviews*, 112 (2012) 2373-2433.
- [186] M. Yamada, S. Kon, M. Miyake, Synthesis and size control of Pt nanocubes with high selectivity using the additive effect of NaI, *Chemistry letters*, 34 (2005) 1050-1051.
- [187] M. Jitianu, D.V. Goia, Zinc oxide colloids with controlled size, shape, and structure, *Journal of Colloid and Interface Science*, 309 (2007) 78-85.
- [188] J. Ahmed, S. Sharma, K.V. Ramanujachary, S.E. Lofland, A.K. Ganguli, Microemulsion-mediated synthesis of cobalt (pure fcc and hexagonal phases) and cobalt-nickel alloy nanoparticles, *Journal of Colloid and Interface Science*, 336 (2009) 814-819.

- [189] E. Schmidt, A. Vargas, T. Mallat, A. Baiker, Shape-selective enantioselective hydrogenation on Pt nanoparticles, *Journal of the American Chemical Society*, 131 (2009) 12358-12367.
- [190] X. Qu, L. Omar, T.B.H. Le, L. Tetley, K. Bolton, K.W. Chooi, W. Wang, I.F. Uchegbu, Polymeric amphiphile branching leads to rare nanodisc shaped planar self-assemblies, *Langmuir*, 24 (2008) 9997-10004.
- [191] G. Cao, D. Liu, Template-based synthesis of nanorod, nanowire, and nanotube arrays, *Advances in colloid and interface science*, 136 (2008) 45-64.
- [192] H.-M. Bok, S. Kim, S.-H. Yoo, S.K. Kim, S. Park, Synthesis of perpendicular nanorod arrays with hierarchical architecture and water slipping superhydrophobic properties, *Langmuir*, 24 (2008) 4168-4173.
- [193] R. Xiao, S.I. Cho, R. Liu, S.B. Lee, Controlled electrochemical synthesis of conductive polymer nanotube structures, *Journal of the American Chemical Society*, 129 (2007) 4483-4489.
- [194] H. Hu, Y. Lin, Y.H. Hu, Synthesis, structures and applications of single component core-shell structured TiO₂: A review, *Chemical Engineering Journal*, 375 (2019) 122029.
- [195] S.J. Oldenburg, R.D. Averitt, S.L. Westcott, N.J. Halas, Nanoengineering of optical resonances, *Chemical Physics Letters*, 288 (1998) 243-247.
- [196] K. Min-Jung, C. Yong-Ho, K. Dong Ho, K. Ki Hyeon, Magnetic Behaviors of Surface Modified Superparamagnetic Magnetite Nanoparticles, *IEEE Transactions on Magnetics*, 45 (2009) 2446-2449.
- [197] V. Salgueiriño-Maceira, M.A. Correa-Duarte, Increasing the Complexity of Magnetic Core/Shell Structured Nanocomposites for Biological Applications, *Advanced Materials*, 19 (2007) 4131-4144.
- [198] Direct Assembly of Gold Nanoparticle “Shells” on Polyurethane Microsphere “Cores” and Their Application as Enzyme Immobilization Templates, *Chemistry of materials*, 15 (2003) 1944-1949.
- [199] Sonali Das, J. Pe, K. Hidajat, B.C. Gates, S. Kawi, rez-Ramírez, Jinlong Gong, N. Dewangan, Core-shell structured catalysts for thermocatalytic, photocatalytic, and electrocatalytic conversion of CO₂, *Royal Society of Chemistry*, 49 (2020) 2937-3004.
- [200] G.H. Ma, J. He, K. Rajiv, S.H. Tang, Y. Yang, M. Nogami, Observation of resonant energy transfer in Au:CdS nanocomposite, *Applied Physics Letters*, 84 (2004) 4684-4686.
- [201] K. Mondal, A. Sharma, Recent advances in the synthesis and application of photocatalytic metal-metal oxide core-shell nanoparticles for environmental remediation and their recycling process, *The Royal Society of Chemistry*, 6 (2016) 83589-83612.
- [202] K. Sakanishi, H.-u. Hasuo, M. Kishino, I. Mochid, Catalytic Activity of NiMo Sulfide Supported on a Particular Carbon Black of Hollow Microsphere in the Liquefaction of a Subbituminous Coal, *Energy & Fuels*, 10 (1996) 216-219.
- [203] Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores, *science*, 279 (1998) 548-552.
- [204] J. Wijnhoven, W.L. Vos, Preparation of photonic crystals made of air spheres in titania, *science*, 281 (1998) 802-804.
- [205] J.P. ANSERMET, E. BAERISWYL, Dielectric study of hollow microsphere composites, *JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE*, 29 (1994) 2841-2846.

- [206] V.A. Bershtein, V.M. Gun'ko, L.M. Egorova, N.V. Guzenko, E.M. Pakhlov, V.A. Ryzhov, V.I. Zarko, Well-defined oxide core-polymer shell nanoparticles: interfacial interactions, peculiar dynamics, and transitions in polymer nanolayers, *Langmuir*, 26 (2010) 10968-10979.
- [207] J. Zha, H. Roggendorf, *Sol-gel science, the physics and chemistry of sol-gel processing*, Ed. by CJ Brinker and GW Scherer, Academic Press, Boston 1990, xiv, 908 pp., bound—ISBN 0-12-134970-5, in, Wiley Online Library, 1991.
- [208] S. Elkorso, Synthèse et caractérisation des catalyseurs à base de vanadium : VO₂-M_xO_y (M = Ti, Si, Al, Zr, Ce). Application à l'oxydation du cyclohexène, in, université de Tlemcen-Algérie, 2013.
- [209] D. Bokov, A. Turki Jalil, S. Chupradit, W. Suksatan, M. Javed Ansari, I.H. Shewael, G.H. Valiev, E. Kianfar, Z. Wang, *Nanomaterial by Sol-Gel Method: Synthesis and Application*, *Advances in Materials Science and Engineering*, 2021 (2021) 1-21.
- [210] A. Behbahani, S. Rowshanzamir, A. Esmailifar, Hydrothermal Synthesis of Zirconia Nanoparticles from Commercial Zirconia, *Procedia Engineering*, 42 (2012) 908-917.
- [211] A. Rabenau, The Role of Hydrothermal Synthesis in Preparative Chemistry, *Angewandte Chemie International*, 24 (1985) 1026-1040.
- [212] W.E. Seyfried Jr, D.R. Janecky, M.E. Berndt, Rocking autoclaves for hydrothermal experiments: II. The flexible reaction-cell system, hydrothermal experiment techniques, 23 (1987) 216-239.

Chapitre II. Partie expérimentale

Ce chapitre se concentre sur la description des techniques employées pour la préparation des matériaux utilisés dans cette étude, ainsi que sur les principes et les conditions d'utilisation des différentes méthodes de caractérisation et d'analyse appliquées tout au long de cette thèse.

Les différents matériaux ont été élaborés pour but d'obtention des core@shell connus par leurs meilleures performances catalytiques. Pour cela :

Les oxydes simples TiO_2 et ZrO_2 ainsi que les oxydes mixtes $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$; $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ avec un pourcentage molaire (75 %-25 %) sont préparés par la méthode sol-gel. Le rapport molaire (75 %-25 %) a été choisi afin d'étudier l'impact de la présence majoritaire de l'un des oxydes par rapport à l'autre.

Cependant, les matériaux noirs ; TiO_2 (BTi), ZrO_2 (BZr), $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ (BZr-Ti) avec un pourcentage molaire de 70 % TiO_2 et 30 % ZrO_2 , carbone (Cs), TiO_2 -carbone (BTi-Cs), ZrO_2 -carbone (BZr-Cs) et $(\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2)$ -carbone (B(Zr-Ti)-Cs) ont été synthétisés par voie solvothermale.

Nous détaillons également les paramètres de la réaction test, qui consiste à dégrader trois molécules organiques modèles : le bleu de méthylène, Sulfaméthazole (SMX) et l'ibuprofène en utilisant les catalyseurs préparés.

1. Produits utilisés

Tableau II.1. Produits utilisés.

Produits	Fournisseurs	Pureté	Caractéristiques
Isopropoxyde de titane (Ti[OCH(CH ₃) ₂] ₄)	Sigma-Aldrich	97 %	M= 284,22 g.mol ⁻¹
Propoxyde de zirconium en solution (Zr(OCH ₂ CH ₂ CH ₃) ₄)	Sigma-Aldrich	70 % en 1- propanol	M= 327,57 g.mol ⁻¹
Propanol (CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH)	Sigma-Aldrich	99 %	M=60,0952 g.mol ⁻¹
Ammoniaque (NH ₄ OH)	Sigma-Aldrich	33 %	M=35,04 g.mol ⁻¹
Ammoniac	VWR chemicals	28 %	M=17,03 g.mol ⁻¹
Bromure de cétyltriméthylammonium (CTAB) ([(CH ₃ (CH ₂) ₁₅ N(CH ₃) ₃]Br)	Sigma-Aldrich	≥ 99 %	M=364,45 g.mol ⁻¹
Resorcinol (C ₆ H ₆ O ₂)	Alfa Aesar	99 %	M=110,11 g.mol ⁻¹
Méthanol (H ₃ COH)	VWR chemicals	≥ 99 %	M= 32,04 g.mol ⁻¹
Ethanol (H ₃ CCH ₂ OH)	VWR chemicals	96 %	M=46,07 g.mol ⁻¹
Acetonitrile (H ₃ CCN)	VWR chemicals	≥ 99 %	M= 41,05 g.mol ⁻¹
Formaldehyde (HCHO)	Alfa Aesar	37 %	M=30,03 g.mol ⁻¹
Sulfaméthoxazole (C ₁₀ H ₁₁ N ₃ O ₃ S)	Sigma-Aldrich	99 %	M= 253,28 g.mol ⁻¹
Ibuprofène (C ₁₃ H ₁₈ O ₂)	Aldrich	99 %	M=206,28 g.mol ⁻¹
Bleu de méthylène	Dolder	-	M=319.85 g.mol ⁻¹

2. Préparation des matériaux

2.1. Préparation des matériaux core@shell par voie sol-gel

La méthode sol-gel, une voie colloïdale de synthèse polyvalente permettant d'obtenir une large gamme de matériaux, des nanoparticules aux structures macroscopiques, est particulièrement appréciée pour la production de nanoparticules uniformes et de haute pureté [1]. Ses applications sont multiples et ont évolué au fil des décennies, allant des combustibles nucléaires aux matériaux de pointe actuels comme les catalyseurs, les verres, couches minces et de fibres [2].

2.1.1. Préparation des oxydes simple Core

La synthèse des oxydes simples Core a été inspiré du protocole de Sadek et al. [3].

L'oxyde de titane a été synthétisé en combinant une solution S1, contenant 0,031 mole d'ammoniaque, 1,58 mole d'eau et du propanol comme solvant, avec une solution S2 contenant 0,1 mole d'isopropoxyde de titane et du propanol. Ce mélange (S1 et S2) a été mis sous agitation pendant 6 h à 60 °C, suivi d'un vieillissement de 16 h à température ambiante. Après une période de séchage de 8 h à 80 °C, le matériau a été soumis à une calcination pendant 1 h à 500 °C, avec une augmentation de température progressive de 3 °C par minute.

L'oxyde de zirconium a été préparé selon le même protocole en utilisant 0,05 mole de tétrapropylzirconate.

2.1.2. Préparation des Core@shell

La méthode de synthèse des matériaux core@shell a été inspiré du protocole de Zhao et al. [4].

Afin de synthétiser $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ avec un rapport molaire (75 %-25 %), 0,01 mole de TiO_2 a été dispersée dans l'eau et agitée pendant 24 h à température ambiante. 0,03 mole de tétrapropylzirconate solubilisé dans le propanol ont été ajoutées. Le pH a été ajusté à 3 puis la solution a été agitée pendant 24 h à 60 °C. L'échantillon a été séché pendant 8 h à 80 °C puis calciné pendant 2 h à 400 °C.

L'oxyde mixte $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ a été préparé par le même procédé en utilisant 0,01 mole de ZrO_2 et 0,03 mole d'isopropoxyde de titane.

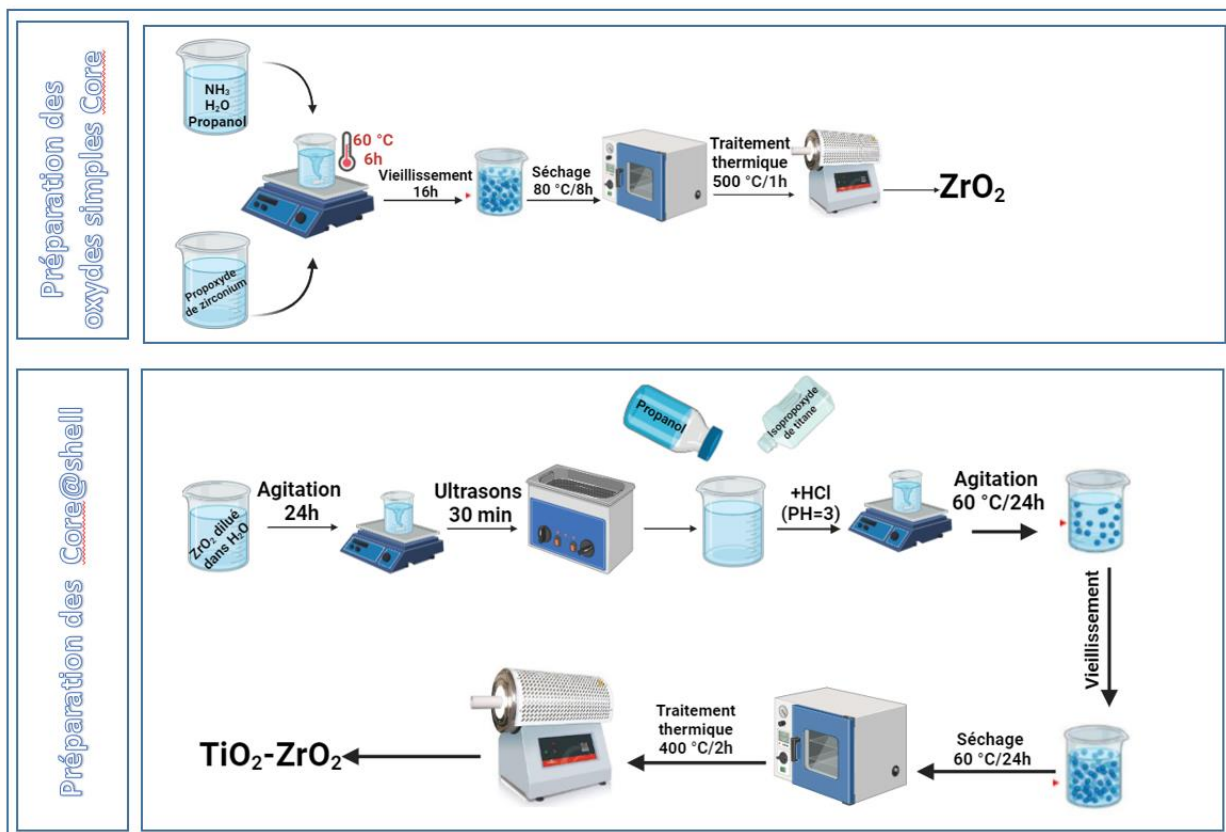


Figure II.1 Préparation des matériaux par voie sol-gel.

3. Techniques de caractérisations

Les matériaux préparés ont été caractérisés par les techniques de caractérisations suivantes:

- ✓ Analyse thermogravimétrique (ATG).
- ✓ Adsorption-désorption de N_2 (BET).
- ✓ Microscopie électronique à Balayage (MEB).
- ✓ Microscopie électronique à transmission (MET).
- ✓ Diffraction des Rayons X (DRX).
- ✓ Spectroscopie UV-Visible en réflexion diffuse (UV-Vis en RD).
- ✓ Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (FTIR).
- ✓ Spectrométrie photoélectronique à Rayons X (XPS).

3.1. Analyse thermogravimétrique (ATG)

a. Principe

C'est une technique d'analyse basée sur la détermination de la stabilité thermique d'un matériau ainsi que sa fraction de composants volatils en s'appuyant sur le changement de masse qui se produit lors du traitement thermique. Cette analyse peut être réalisée sous air ou sous

atmosphère inerte telle que l'hélium l'argon ou, l'azote. La variation de masse d'un matériau est calculée lorsqu'il est soumis à un balayage de température en atmosphère contrôlée, fournissant ainsi des informations sur des phénomènes physiques comme les transitions de phase, l'absorption, l'adsorption et la désorption ou des phénomènes chimiques comme la chimisorption, la décomposition thermique et les réactions d'oxydoréduction.

b. Analyses

Les analyses ont été effectuées à l'aide d'un appareil de type LINSEIS.STA.PT.1600. à la faculté des Sciences- Université de Tlemcen-Algérie. Une masse du matériau entre 20 à 30 mg est mise dans un creuset en platine supporté sur une balance à l'intérieur du four. L'analyse se fait sous air avec une montée de température de 10 °C/min dans l'intervalle de températures entre 25 à 800 °C.

3.2. Adsorption/désorption d'azote à 77 K

a. Principe :

L'adsorption-désorption de l'azote est une technique d'analyse texturale basée sur l'étude des composés poreux par adsorption d'azote à une température voisine de son point d'ébullition et de pouvoir déterminer leurs surfaces spécifiques (m^2/g) par la méthode Brunauer, Emmet et Teller à partir des isothermes d'adsorption/désorption. Le volume poreux (cm^3/g) et le diamètre des pores sont déterminés par la méthode BJH dans le cas des matériaux mésoporeux ou par la méthode t_{plot} ou α_{plot} dans le cas de matériaux microporeux.

Cette technique repose sur la détermination du volume d'une monocouche de molécules gazeuses adsorbées sur la surface d'un matériau. Puisque la surface de la monocouche est la même que celle du solide, il suffit de déterminer son volume pour avoir la surface spécifique S du matériau. Sachant qu'une molécule d'azote occupe une surface de $16,2 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$

L'analyse est initiée par l'adsorption d'azote sur la surface du matériau à des pressions relatives croissantes. Le changement du volume adsorbé en fonction de la pression donne l'isotherme d'adsorption. Le sens contraire de l'adsorption c'est la désorption des quantités d'azote restantes adsorbées aux pressions décroissantes. Quand les deux isothermes ne sont pas superposables, le phénomène d'hystérésis se produit.

Selon la classification de l'IUPAC il existe six allures d'isothermes (**Figure II.4**) et quatre types de boucles d'hystérésis (**Figure II.5**).

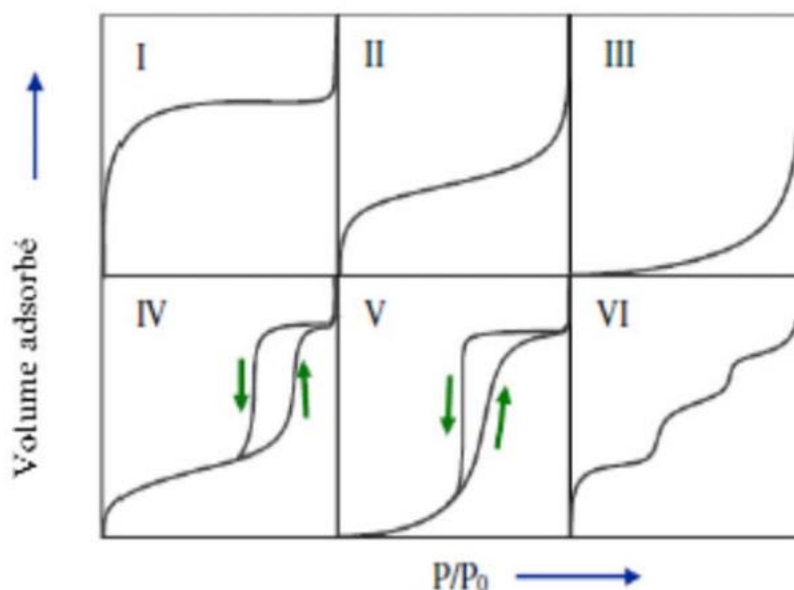


Figure II.4. Les différentes courbes d'isothermes d'adsorption [10].

Chaque forme d'isotherme correspond à un type de matériau spécifique. **Le Tableau II.2** présente un résumé des propriétés des adsorbants associés à chacun des six types d'isothermes.

Tableau II.2. Les différents types d'isothermes et les propriétés des adsorbants.

Isotherme	Propriétés
I	Adsorbants microporeux : diamètre des pores < 2nm
II	Adsorbants non poreux ou macroporeux - macroporeux : diamètre des pores > 50nm
III	Le type III est très rare, lié à des adsorbants non poreux ou macroporeux
IV	Adsorbants mésoporeux $2\text{nm} \leq \text{diamètre des pores} \leq 50\text{nm}$
V	Adsorbants mésoporeux Le type V est très rare
VI	Adsorbants dont les surfaces sont assez bien définies. Les isothermes type VI sont rares aussi.

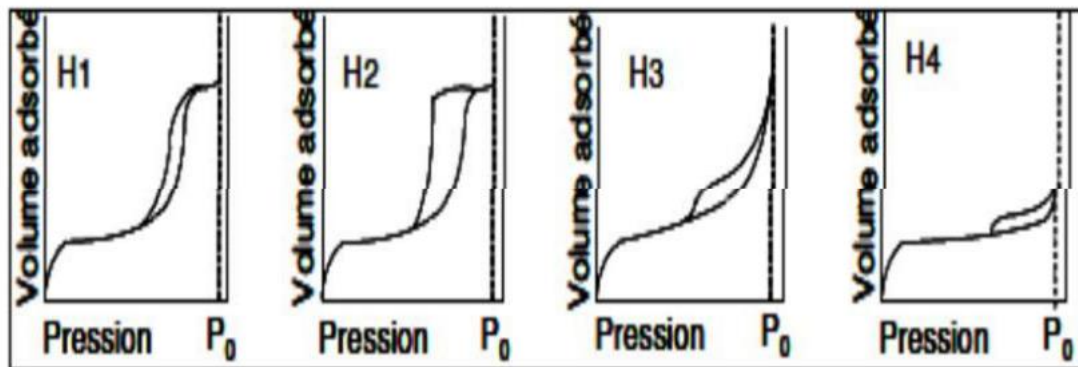


Figure II.5. Les quatre types de boucles d'hystérésis [11].

Type H1 est souvent lié à des matériaux solides composés d'agglomérats conduisant à des distributions étroites de tailles des pores.

Type H2 concerne les solides poreux présentant une distribution non uniforme en termes de tailles et des formes des pores, où les effets de réseaux, tels que le blocage des pores, jouent un rôle majeur. Cela se manifeste notamment dans les agrégats où les particules peu liées entre elles.

Type H3 et H4 sont observés pour les agrégats qui créent des pores en fentes de tailles non uniformes (H3) et uniformes (H4).

Parmi plusieurs théories décrivant ces isothermes la plus employée est l'équation de Brunauer, Emmet et Teller [12] :

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{(c - 1)}{V_m c} \cdot \frac{P}{P_0} + \frac{1}{V_m c}$$

Avec :

V: le volume de vapeur adsorbé par gramme de solide [cm^3/g].

P : pression.

P_0 : la pression atmosphérique.

V_m : le volume de vapeur nécessaire pour recouvrir entièrement la surface du solide d'une couche monomoléculaire d'adsorbant par unité de masse d'adsorbant [cm^3/g d'adsorbant].

C : une constante caractéristique du système gaz.

Si le système étudié suit ce modèle BET, le tracé de l'équation BET est une droite dont la pente et l'ordonnée à l'origine donnent accès à V_m et C.

$$S = \frac{V_m \cdot N_A \cdot S'}{V_M \cdot m}$$

Avec :

S : la surface spécifique ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$).

V_m : volume de gaz adsorbé correspondant à une monocouche (m^3).

N_A : le nombre d'Avogadro ($6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$).

S' : la surface occupée par une molécule de gaz (pour N_2 $S'=16,2 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$).

V_M : volume molaire de l'azote ($\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$).

m : masse de l'échantillon (g).

b. Analyses

Pour réaliser la mesure, une masse définie de l'échantillon est introduite dans une cellule de mesure puis dégazée pendant 2 h à 250 °C sous un flux d'hélium et d'azote à pression réduite située autour de 100 mTorr. Après dégazage, l'échantillon est à nouveau pesé. La cellule est ensuite placée dans la chambre de mesure puis dans un bain d'azote liquide à 77 K. La désorption est mesurée après réchauffement de la cellule à température ambiante.

Les mesures ont été effectuées au laboratoire de Catalyse et synthèse organique LCSCO-Université de Tlemcen-Algérie sur un Micromeritics 3flex.

3.3. Microscopie Electronique à Balayage

a. Principe

La microscopie électronique à balayage permet d'atteindre des facteurs d'agrandissement allant jusqu'à 200 000 fois, ce qui permet d'étudier la texture, la morphologie et l'homogénéité des matériaux et d'effectuer une analyse qualitative ainsi que l'estimation de la taille et la dispersion d'éventuelles des particules en surface [13].

Le microscope électronique à balayage implique l'analyse des électrons secondaires ou rétrodiffusés qui résultent du bombardement de l'échantillon par un canon à électrons. Les électrons secondaires proviennent de la couche superficielle de l'échantillon. Etant de faible

énergie ils nécessitent donc d'être amplifié avant d'être rediffusés, le phénomène de visualisation tridimensionnelle observé sur un cliché est expliqué par l'augmentation du nombre d'électrons secondaires lorsque l'angle d'incidence des électrons sur la surface de l'échantillon diminue, cela signifie que le nombre de d'électrons réfléchis augmente sur les reliefs en arêtes et en en pointes.

b. Analyses

La morphologie des matériaux a été obtenu à l'aide d'un microscope LEO (Carl Zeiss) GEMINI-1530 microscope à l'université de Grenade- Espagne.

3.4. Microscopie électronique en transmission

a. Principe :

La Microscopie électronique en transmission (MET) est une technique d'imagerie puissante qui utilise un faisceau d'électrons focalisé pour analyser la structure interne des matériaux à l'échelle atomique. En faisant traverser un échantillon ultra-mince par ce faisceau, on obtient une image haute résolution qui révèle les détails de la nanostructure.

b. Analyses

Les images MET ont été obtenues à l'aide d'un Thermo Fisher Scientific microscope model Talos F200X. Les analyses ont été effectuées à l'université de Grenade- Espagne.

3.5. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X permet d'identifier la nature des phases cristallines présentes dans un solide. Cependant, plusieurs mailles cristallines doivent se succéder pour former des raies de diffraction visibles. Si le nombre de mailles constituant les cristallites est faible, les raies de diffraction apparaîtront larges. Cette propriété permet dans certains cas de déterminer la taille des cristallites.

a. Principe :

Les rayons X sont des rayonnements électromagnétiques avec des longueurs d'onde de l'ordre de l'angström. Etant donné que ces longueurs d'onde sont proches des distances interatomiques des solides que nous voulons analyser, les rayons X sont diffractés lorsqu'ils traversent un réseau cristallin. Le réseau cristallin est constitué d'un empilement de plans atomiques. On considère une série de plans réticulaires (hkl) parallèles et équidistants **dhkl**, et

une onde plane incidente de longueur d'onde λ et de vecteur d'onde k_0 , faisant avec les plans un angle θ , appelé angle de Bragg. Afin que deux rayons diffractés donnent lieu à une interférence constructive, il faut que la différence de chemin optique entre ces deux soit un multiple de la longueur d'onde λ , ce qui est exprimé par la loi de Bragg :

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta$$

Cette équation est faite de deux paramètres expérimentaux variables, θ et λ , dont un seul peut être fixé arbitrairement afin de réaliser les conditions de diffraction sur une famille de plans (hkl). On utilise la méthode des poudres, où λ est fixé et θ est variable. Des interférences constructives seront donc observées uniquement aux angles comme dit la loi de Bragg. Le nombre entier n , qui représente l'ordre de réflexion [2].

Aussi, on peut estimer la taille moyenne des cristallites à partir de l'élargissement des pics de diffraction en utilisant la relation de Scherrer [9]:

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

Où D est la taille moyenne des cristallites (Å), k la constante de Scherrer, λ la longueur d'onde du rayonnement monochromatique (Å), θ l'angle de Bragg (Rad) et β la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction (Rad).

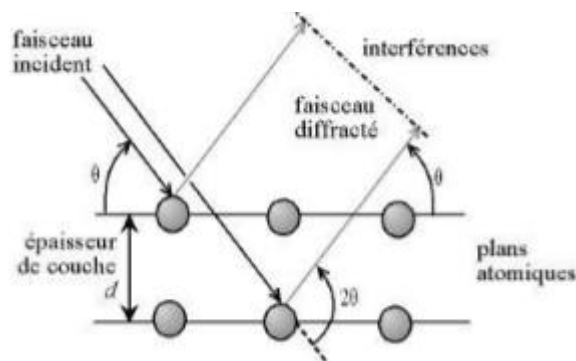


Figure II.6. Loi de Bragg donnant les valeurs de la distance interréticulaire d .

b. Analyse :

Nos matériaux ont été analysés à l'aide d'un diffractomètre RigakuMiniFlex 600 à la faculté des Sciences- Université de Tlemcen-Algérie, mené d'une anticathode de cuivre (Cu

$K\alpha$). Les diffractogrammes sont obtenus à température ambiante dans un domaine 2θ compris entre 10° et 80° avec un pas de $0,01^\circ$ et un temps d'acquisition de $2^\circ.\text{min}^{-1}$

3.6. Spectroscopie UV-visible en réflexion diffuse :

a. Principe

La spectroscopie UV-visible, une méthode d'analyse basée sur l'interaction entre la matière et un rayonnement électromagnétique dans le domaine ultraviolet et visible, a été employée pour caractériser les poudres synthétisées. En absorbant les photons incidents, les électrons de valence des ions métalliques sont excités, donnant lieu à des spectres d'absorption caractéristiques. Ces spectres permettent de déterminer l'état d'oxydation et l'environnement chimique des ions métalliques. Pour les échantillons solides, la spectroscopie en réflexion diffuse a été utilisée afin d'étudier l'absorption de la lumière par les chromophores présents à la surface des matériaux

La lumière peut être réfléchiée de deux manières: de manière spéculaire (R_s), comme sur un miroir, ou de manière diffuse (R_d), dans toutes les directions.

Étant donné que la réflexion spéculaire est un phénomène de surface, elle ne fournit aucune information sur les propriétés d'absorption du matériau en profondeur. C'est la réflexion diffuse, qui résulte de l'interaction du rayonnement avec le volume du matériau, qui permet d'évaluer son pouvoir absorbant.

De plus, cette technique donne une estimation sur la valeur de la bande interdite (gap optique) sur des poudres solides, dans un domaine spectral allant de 200 à 800 nm. Pour calculer cette valeur, le chercheur Kubelka-Munk [14] avait utilisé une formule qui relie la réluctance R à l'absorbance A :

$$\alpha = \frac{(1 - R)^2}{2R}$$

Où : α : le coefficient d'absorption, et R le coefficient de réflexion. La valeur du gap (E_g) pour un semi-conducteur est calculée à partir de l'équation de Tauc :

$$\alpha h\nu = B(h\nu - E_g)^n$$

Où : B est une constante caractéristique du semi-conducteur, h est la constante de Plank et ν la fréquence du photon.

Graphiquement, la valeur du gap optique est déterminée par le tracé de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ dans le cas de l'énergie indirecte et $(\alpha h\nu)^2$ dans le cas de l'énergie directe en fonction de $(h\nu - E_g)$. La

valeur de l'intersection de la tangente de la courbe avec l'axe des abscisses est égale au gap avec $E_g = h\nu$.

b. Analyse

Le spectre d'absorption est obtenu après analyse de la lumière transmise ou réfléchie par le milieu absorbant placé entre la source lumineuse et le détecteur. Les spectrophotomètres sont équipés d'une ou deux sources polychromatiques, un milieu dispersif qui sépare les différentes fréquences (monochromateur à prisme, ou à réseau ou les deux à la fois), une cellule contenant l'échantillon, un système de détection (photomètre). Le photomètre mesure et compare l'intensité lumineuse avant et après interaction avec la substance. L'intensité émise par la source ainsi que la réponse du détecteur variant avec la fréquence, l'intensité transmise ou réfléchie I doit être comparée à l'intensité incidente I_0 pour toutes les fréquences (double faisceau).

L'analyse a été réalisé en utilisant un UV vis spectrophotometer (CARY 5E from VARIAN) équipé par un ensemble d'accessoires à réflectance diffuse Praying Mantis diffuse reflectance accessory (DRS) (à l'université de Grenade-Espagne) entre 200 et 800 nm avec un temps d'intégration de 0.96 s, une vitesse de 60 nm/min et une fente de 2 nm.

3.7. Infra Rouge à Transformée de fourier (FTIR)

a) Principe

La spectrométrie d'absorption infrarouge est une technique d'analyse fonctionnelle qui est basée sur l'analyse vibrationnelle des liaisons (vibrations d'élongation ou de déformation) des liaisons existantes dans l'échantillon à analyser dans les conditions normales de pression et de température (CNTP), elle repose sur l'absorption d'un rayonnement électromagnétique IR.

Le spectre d'absorption obtenu est enregistré à température ambiante dans le domaine compris entre $4000-400\text{ cm}^{-1}$ en utilisant un spectromètre relié avec un ordinateur pour l'interprétation du spectre.

b) Analyses

La méthode adoptée lors de cette analyse est celle du KBr, où une petite quantité du catalyseur est broyée avec une quantité de KBr de façon à avoir des proportions (10 %

catalyseur/ 90 % KBr), ce mélange est introduit dans le porte échantillon et compressé sous forme de pastille.

Cette technique est destructive et tous les spectres Infra-rouge ont été obtenus à l'aide du spectrophotomètre « Agilent Technologies Cary 600 Series FTIR Spectrometer », au niveau du laboratoire LCSCO - Université de Tlemcen-Algérie.

3.8. Spectrométrie photoélectronique à Rayons X (XPS) :

La spectrométrie photoélectronique à rayons X (XPS) est une méthode d'analyse utilisée dans le but de déterminer la structure électronique des atomes et des molécules.

a) Principe

La mesure par XPS repose sur l'étude de la distribution en énergie cinétique des photoélectrons éjectés d'un échantillon sous l'impact de rayons X d'énergie $h\nu$ connue. La variation de l'énergie de liaison des photoélectrons en fonction de l'environnement chimique des atomes dont ils sont issus est à l'origine du principal intérêt de cette technique. En effet, La spectroscopie des photoélectrons mesure les énergies des liaisons des électrons présents à la surface d'un solide. Les valeurs de ces énergies sont propres à la configuration électronique de chaque atome. Ces énergies sont sensibles à l'état d'oxydation de l'atome et à l'environnement chimique de l'électron. La quantité des photoélectrons produits est proportionnelle à la concentration et section efficace des atomes à la surface du solide. L'XPS permet donc d'identifier et quantifier les atomes, leur état d'oxydation et son environnement chimique à la surface d'un solide (**Figure II.7.**).

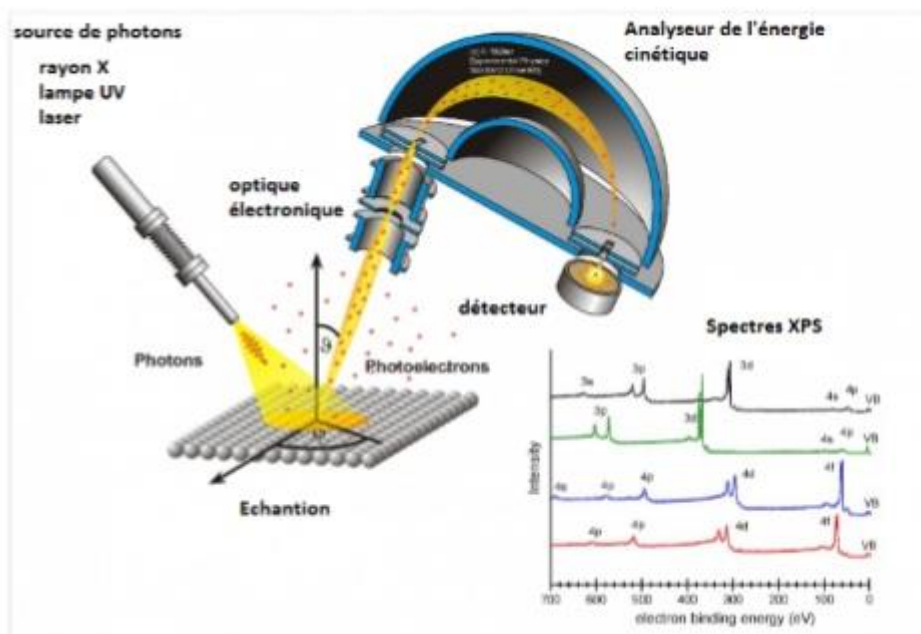


Figure II.7. Schéma du système utilisant la spectroscopie photoélectronique (XPS)[15].

b) Analyses

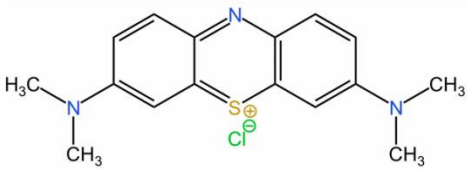
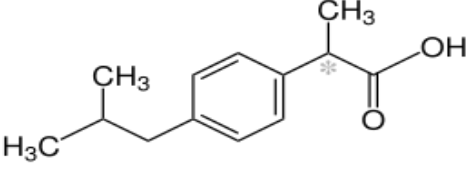
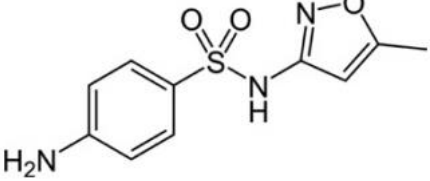
Les analyses ont été réalisées à l'université de Grenade-Espagne à l'aide d'un Spectromètre photoélectronique à rayons X Kratos Axis Ultra-DLD équipé d'un analyseur d'électrons hémisphérique connecté à un détecteur DLD (delay-line detector), utilisant $K\alpha$ ($h\nu$) 1253,6 eV à 12Kv.

4. Dégradation des polluants organiques

4.1. Les polluants organiques utilisés

Les matériaux synthétisés ont été testés dans la photodégradation de trois molécules organiques modèles : Le bleu de méthylène (BM), l'Ibuprofène (IP) et le Sulfaméthoxazole (SMX), leurs propriétés chimiques sont représentées dans le (**Tableau II.3.**).

Tableau II.3. Propriétés chimiques des polluants organiques utilisés.

Polluant	Formule développée	Formule brute	λ_{max} (nm)
BM		$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}$	665
IBP		$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_2$	264
SMX		$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}$	270

Dans ce travail deux types d'irradiations ont été utilisés :

4.2. La photodégradation des polluants sous rayons UV

Les réactions photocatalytiques sous irradiation UV ont été réalisées en utilisant une lampe stylo de diamètre de 6,5 mm et de 53,8 mm de longueur, elle est protégée de la solution par un tube en quartz placé en position axiale. L'excitation des atomes de mercure permet l'émission des radiations grâce à la décharge électrique entre les électrodes. Un rayonnement monochromatique de 254 nm est émis avec un flux photonique.

4.3. La photodégradation sous irradiation visible

Les réactions photocatalytiques sous irradiation visible ont été réalisées en utilisant un photoréacteur en verre placé à l'intérieur d'une LEDBOX composée de deux LED bleues (465 nm, 40 W). Ce montage photocatalytique a été utilisé au niveau de l'université de Grenade-Espagne.

4.4. Le test photocatalytique

La photodégradation catalytique a été réalisée en utilisant le photocatalyseur (1 g/L), préalablement saturé du polluant dans l'obscurité pour éviter l'influence des différentes performances d'adsorption de chaque échantillon sur l'évolution de la concentration du polluant.

Après saturation, la concentration initiale du colorant (C_0) a été ajustée dans tous les cas à 12 mg/L, puis les lampes ont été allumées et ce temps a été considéré comme le temps de début de dégradation, à intervalles réguliers, un échantillon égal a été prélevé dans le réacteur, filtré et la concentration a été mesurée par spectrométrie UV.

Le taux de dégradation pour chaque catalyseur a été calculée à partir de l'équation suivante :

$$\text{Taux de dégradation (\%)} = 100 \times \frac{C_0 - C_t}{C_0}$$

C_0 : concentration initiale à l'instant t_0 .

C_t : concentration à l'instant t .



Figure II.8. Montage de tests photocatalytiques.

4.5. Analyse par spectroscopie UV-visible :

La spectrométrie UV-visible est une technique d'analyse fondée sur la propriété des molécules à absorber de la lumière UV-visible dans le domaine [200-800 nm]. Elle permet de déterminer la concentration des substances présentes dans le milieu.

a. Principe :

Lorsque la solution à analyser est mise dans la cuve de l'appareil, elle est traversée par un rayonnement d'intensité I_0 . Une partie de cette lumière est absorbée par le milieu et l'autre partie restante, noté I , est transmise. La fraction de la lumière incidente absorbée (I_0/I) par une substance de concentration $[C]$ contenue dans la cuve de longueur $l=1$ cm, est donnée par la loi de Beer-Lambert.

$$A = \log (I_0/I) = \epsilon l C \quad (1)$$

Avec : **A**: L'absorbance, sans unité ; **ϵ** : Le coefficient d'extinction molaire (L/ mol.cm) ; **l**: L'épaisseur de la cuve (cm) ; et **C**: La concentration de la solution (mol/L).

b. Analyses

Le spectrophotomètre UV–Vis utilisé pour le suivi de photodégradation de SMX était un 6505 JENWAY spectrophotomètre à l'université de Grenade-Espagne.

Le spectrophotomètre –Vis utilisé pour le suivi de photodégradation de BM et IBP était un Agilent Carry 7000 au laboratoire de catalyse et synthèse en chimie organique (LCSCO)-Tlemcen.

4.6. Mesure du Carbone Organique total**a. Principe**

La mesure du carbone organique total (COT) est un test non spécifique, qui permet à l'utilisateur de connaître la quantité totale de carbone organique présente dans un échantillon, généralement d'eau. Cette méthode est couramment employée pour évaluer la pollution organique dans les eaux usées, les eaux potables ou industrielles.

La méthode du Carbone Organique Total (COT) repose sur l'oxydation complète des composés organiques présents dans un échantillon pour les convertir en dioxyde de carbone (CO_2), qui est ensuite mesuré.

b. Analyses

Pour vérifier la minéralisation une mesure du carbone organique total a été réalisée sur un appareil de marque **Shimadzu modèle TOC-VCSH**, à l'université de Grenade-Espagne. Le COT est déterminé par la mesure du carbone organique non-purgeable (NPOC). En ajoutant

de l'acide chlorhydrique à l'échantillon sous bullage d'air, le carbone sous forme inorganique est transformé en CO₂ et purgé. Par la suite, une combustion de l'échantillon dans un four chauffé à 600 °C en présence d'un catalyseur adéquat, permet l'oxydation du carbone organique en CO₂. Le CO₂ ainsi formé est détecté par infrarouge. Un étalonnage externe permet de calculer la quantité de carbone total en fonction de l'aire du pic obtenu. Deux mesures sont effectuées pour chaque échantillon et la moyenne est retenue.

4.7. Mesure de la toxicité

Des tests de toxicité ont été effectués sur les solutions des meilleurs photocatalyseurs à l'université de Grenade-Espagne. Ces tests ont été réalisés en utilisant le biotest normalisé (UNE/EN/ISO 11345-2) basé sur l'inhibition lumineuse des *Vibrio Fischeribacteria*. Le système LUMIStox 300 (Dr.LangeGmbH) avec l'incubateur aLUMIStherm ont été utilisés. La toxicité des solutions a été quantifiée en calculant les pourcentages d'inhibition (I) à 15 min d'exposition en référence à une solution saline stock.

Références bibliographiques

- [1] D.R. Eddy, M.D. Permana, L.K. Sakti, G.A.N. Sheha, Solihudin, S. Hidayat, T. Takei, N. Kumada, I. Rahayu, *Nanomaterials* (Basel) 13 (2023).
- [2] J. Zha, H. Roggendorf, *Sol-gel science, the physics and chemistry of sol-gel processing*, Ed. by CJ Brinker and GW Scherer, Academic Press, Boston 1990, xiv, 908 pp., bound—ISBN 0-12-134970-5, Wiley Online Library, 1991.
- [3] O.M. Sadek, S.M. Reda, R.K. Al-Bilali, *Advances in Nanoparticles* 02 (2013) 165-175.
- [4] X. Zhao, R. Long, Y. Chen, Z. Chen, *Microelectronic Engineering* 87 (2010) 1716-1720.
- [5] A. Behbahani, S. Rowshanzamir, A. Esmailifar, *Procedia Engineering* 42 (2012) 908-917.
- [6] A. Rabenau, *Angewandte Chemie International* 24 (1985) 1026-1040.
- [7] H. Hamad, E. Bailón-García, F.J. Maldonado-Hódar, A.F. Pérez-Cadenas, F. Carrasco-Marín, S. Morales-Torres, *Applied Catalysis B: Environmental* 241 (2019) 385-392.
- [8] S. Benjedim, J. Castelo-Quibén, E. Bailón-García, E.M. Lotfi, A.F. Pérez-Cadenas, V. Slovák, J. Kalina, F. Carrasco-Marín, *Carbon* 178 (2021) 753-766.
- [9] A. Elmouwahidi, E. Bailón-García, A.F. Pérez-Cadenas, F.J. Maldonado-Hódar, J. Castelo-Quibén, F. Carrasco-Marín, *Electrochimica Acta* 259 (2018) 803-814.
- [10] D. Everett, *Pure Appl. Chem.* 31 (1972) 578-621.
- [11] H. Chaker, *Synthèse et Modification post-synthétique de TiO₂ mésoporeux : Application à la dégradation de polluants organiques*, université de Tlemcen, 2015.
- [12] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, *American Chemical Society* 60 (1938) 309-319.
- [13] O. Lesage, *Développement d'un procédé d'oxydation avancée pour le traitement d'effluents aqueux contaminés par des polluants réfractaires : étude d'un procédé de décharge plasma à pression atmosphérique couplé à un catalyseur supporté*, thèse de doctorat de l'université Pierre et Marie Curie-Paris VI, 2014.
- [14] E.L. Simmons, *APPLIED OPTICS* 14 (1975) 1380-1386.
- [15] Z. FANDI, *MATERIAUX CATALYTIQUES NANOSTRUCTURES POUR LA DEPOLLUTION DE L'EAU*, université de Tlemcen, 2020.

Chapitre III. Matériaux à base de Ti et Zr préparés par sol-gel

Ce chapitre présentera les résultats détaillés des caractérisations physico-chimiques effectuées sur les matériaux purs ZrO_2 et TiO_2 , ainsi que sur les matériaux composites ZrO_2-TiO_2 et TiO_2-ZrO_2 avec un rapport molaire (75 %- 25 %), préparés par la méthode sol-gel. Ensuite, nous discuterons les résultats obtenus lors de l'évaluation de l'activité catalytique de ces différents matériaux dans la photodégradation de différents polluants organiques .

1. Propriétés physico-chimiques des matériaux

1.1. Caractérisation par thermogravimétrie (ATG)

Les courbes d'analyse thermogravimétrique ATG des matériaux ZrO_2-TiO_2 et TiO_2-ZrO_2 sont représentées dans la **Figure III.1**. Ces analyses permettent de mesurer les pertes et les gains de masse d'un échantillon en fonction de l'augmentation de la température. Pour les deux matériaux ZrO_2-TiO_2 et TiO_2-ZrO_2 , des profils similaires ont été obtenus; avec une perte de masse d'environ 22 % entre la température ambiante et 400 °C qui est due à la déshydratation de l'eau et de l'alcool adsorbés sur la surface externe aux plus basses températures, et à l'élimination de l'eau résiduelle qui peut rester dans les précurseurs aux plus hautes températures [1]. Un léger gain de masse est observé après 400 °C, qui pourrait être attribué à un réarrangement possible de la structure TiO_2/ZrO_2 ou à la transformation de la phase amorphe à la phase cristalline anatase thermodynamiquement stable, conduisant à un certain gain de l'oxygène provenant de l'air [1, 2].

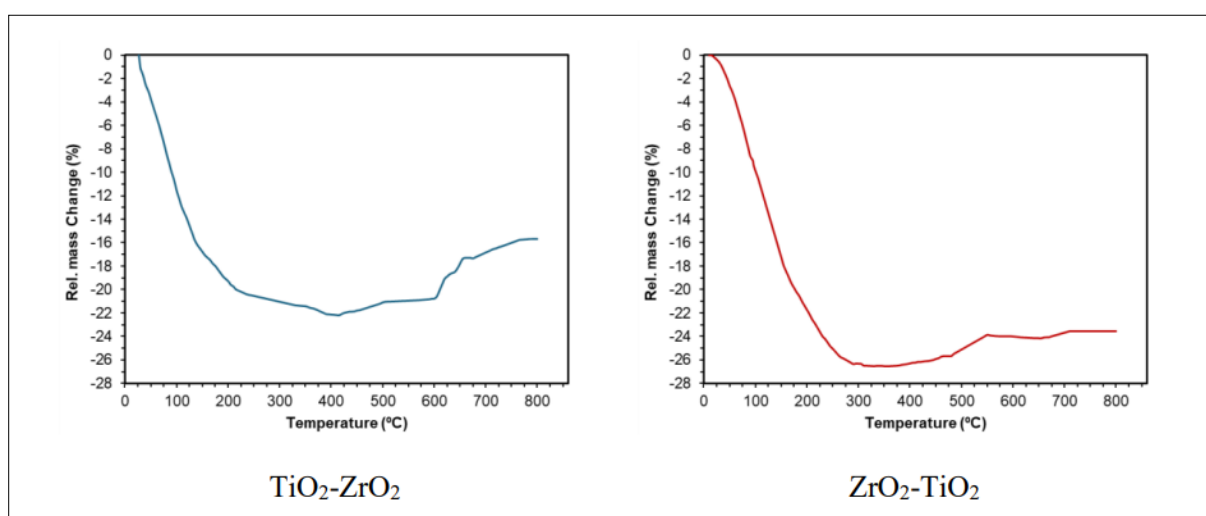


Figure III.1. Analyse ATG des oxydes mixtes.

1.2. Caractérisation par adsorption-désorption de N₂ à 77 K

Les propriétés texturales sont très importantes pour analyser les performances photocatalytiques des matériaux. Les caractéristiques texturales des matériaux à base de titane/zircone ont donc été examinées par adsorption/désorption d'azote. Les résultats détaillés de la surface spécifique (S_{BET}), des volumes des mésopores (V_{meso}) et de la taille des pores (L_0) ont été répertoriés dans le **Tableau III.1** et les isothermes ont été inclus dans la **Figure III.2**. Tous les échantillons présentent des isothermes de type IV-II caractéristiques des matériaux mésoporeux/macroporeux.

La surface spécifique de ZrO₂ est de 125 m².g⁻¹. après l'incorporation de TiO₂, la surface obtenue est de 116 m².g⁻¹. Pour le TiO₂, une surface de 95 m².g⁻¹ a été mesurée, qui représente presque le double de celle de TiO₂ P25 [3] et est passée à 40 m².g⁻¹ après l'incorporation de ZrO₂. La diminution des surfaces spécifiques pourrait être expliquée par un blocage des pores. Les résultats montrent que la préparation d'oxydes mixtes par voie sol-gel, en particulier TiO₂-ZrO₂, conduit à une amélioration des propriétés texturales qui peut améliorer les propriétés photocatalytiques. En effet, en ajoutant 75 % de TiO₂, le volume des mésopores est aussi élevé que celui du TiO₂ pur et ZrO₂ pur. Cela suggère que la combinaison de TiO₂ et ZrO₂ pourrait permettre de maintenir un réseau mésoporeux tout en améliorant les propriétés catalytiques, avec une plus grande capacité à accueillir des molécules ou à fournir des sites d'interaction catalytique, ce qui est crucial pour les applications photocatalytiques où la surface active joue un rôle essentiel.

Tableau III.1. propriétés texturales des matériaux.

Matériaux	S_{BET} (m².g⁻¹)	V_{meso} (cm³.g⁻¹)	L_0 (nm)
TiO ₂	95	0,262	10
ZrO ₂	125	0,325	16
ZrO ₂ -TiO ₂	40	0,171	17
TiO ₂ -ZrO ₂	116	0,612	18

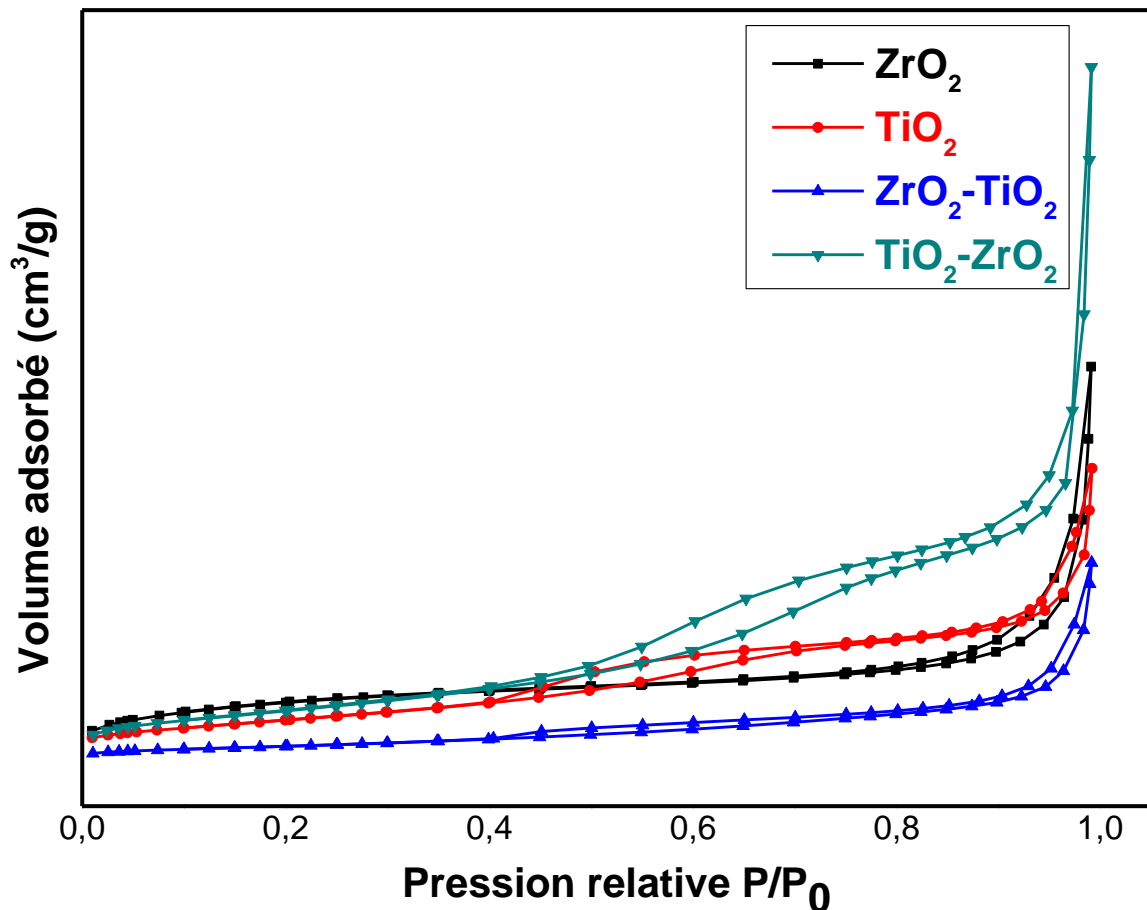


Figure III.2. Isothermes d'adsorption des matériaux.

1.3. Caractérisation par microscopie électronique

La morphologie des échantillons a été analysée au microscope électronique à balayage (MEB) et les résultats sont représentés dans la (Figure III.3-a-d). Les particules ont des formes arrondies et sont agglomérées entre elles, laissant des vides intergranulaires importants. Une statistique a été réalisée à l'aide du logiciel **ImageJ** sur l'ensemble des micrographies MEB. Les histogrammes représentés en Figure III.3-e montrent une distribution binodale pour les quatre échantillons avec la coexistence de particules plus petites centrées autour de 15 nm pour ZrO_2 et TiO_2-ZrO_2 et autour de 60 nm pour TiO_2 et ZrO_2-TiO_2 et des grains ou agglomérats bien plus gros autour de 380 nm. La taille moyenne des particules est estimée à 160, 107, 149 et 88 nm pour TiO_2 , ZrO_2 , ZrO_2-TiO_2 et TiO_2-ZrO_2 , respectivement.

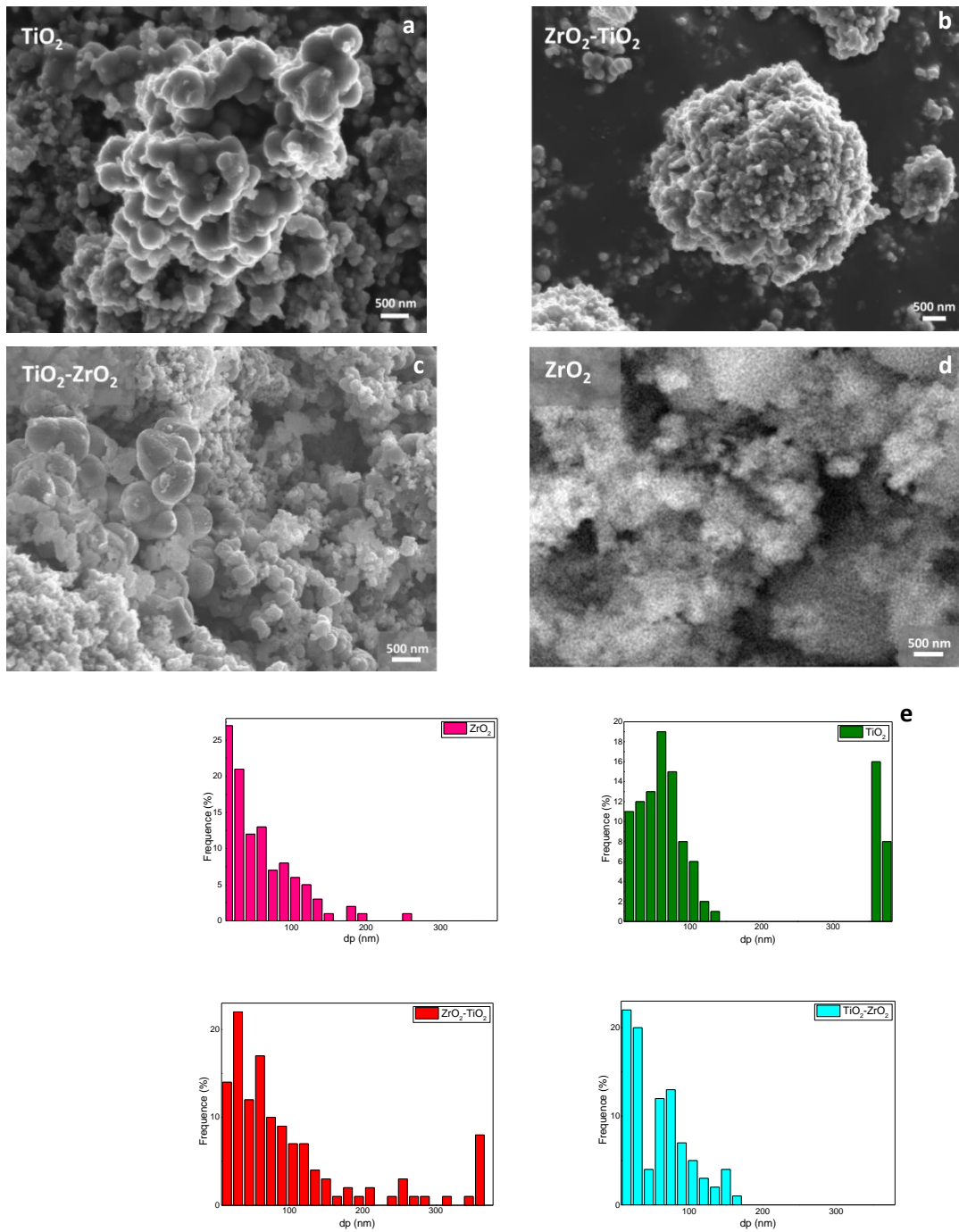


Figure III.3. a-d) Images MEB montrant la morphologie des échantillons. (e) Distribution de la taille des particules observée par SEM.

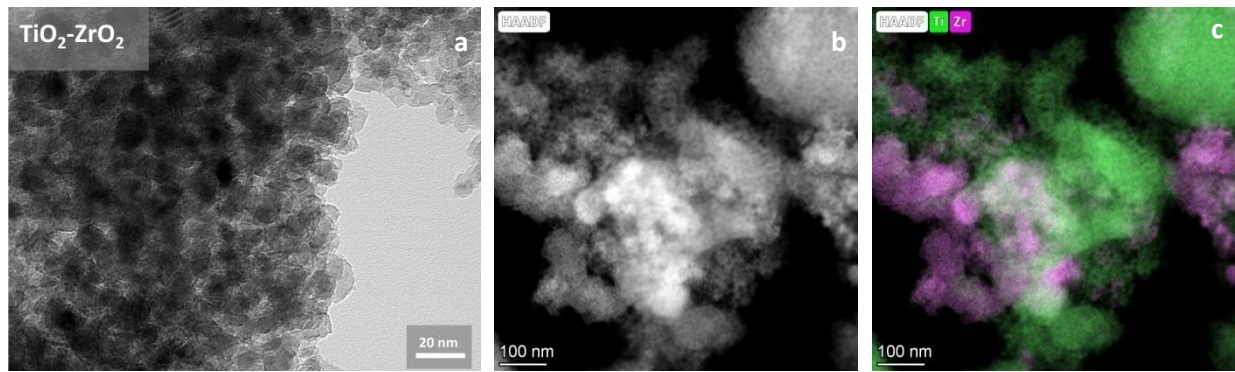


Figure III.4. Observation de l'échantillon $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ par HRTEM (a), HAADF (b) et Cartographie (c)

L'échantillon $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ présentant les particules les plus homogènes d'après la MEB a été également observé par Microscopie Électronique à Transmission en Haute Résolution HRTEM (**Figure III.4-a**) où la grande homogénéité de cet échantillon a pu être confirmée. L'image en champ sombre HAADF (**Figure III.4-b**) et la cartographie EDX (**Figure III.4-c**) montrent des zones riches en TiO_2 (vert) et des zones riches en ZrO_2 (rose). Malgré le contact intime observé entre les particules de TiO_2 et de ZrO_2 , aucune morphologie de type core-shell n'a pu être observée.

1.4. Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) a été utilisée pour étudier la cristallinité des échantillons (**Figure III.5**) et pour calculer la taille moyenne des cristallites (D) à l'aide de la formule de Scherrer.

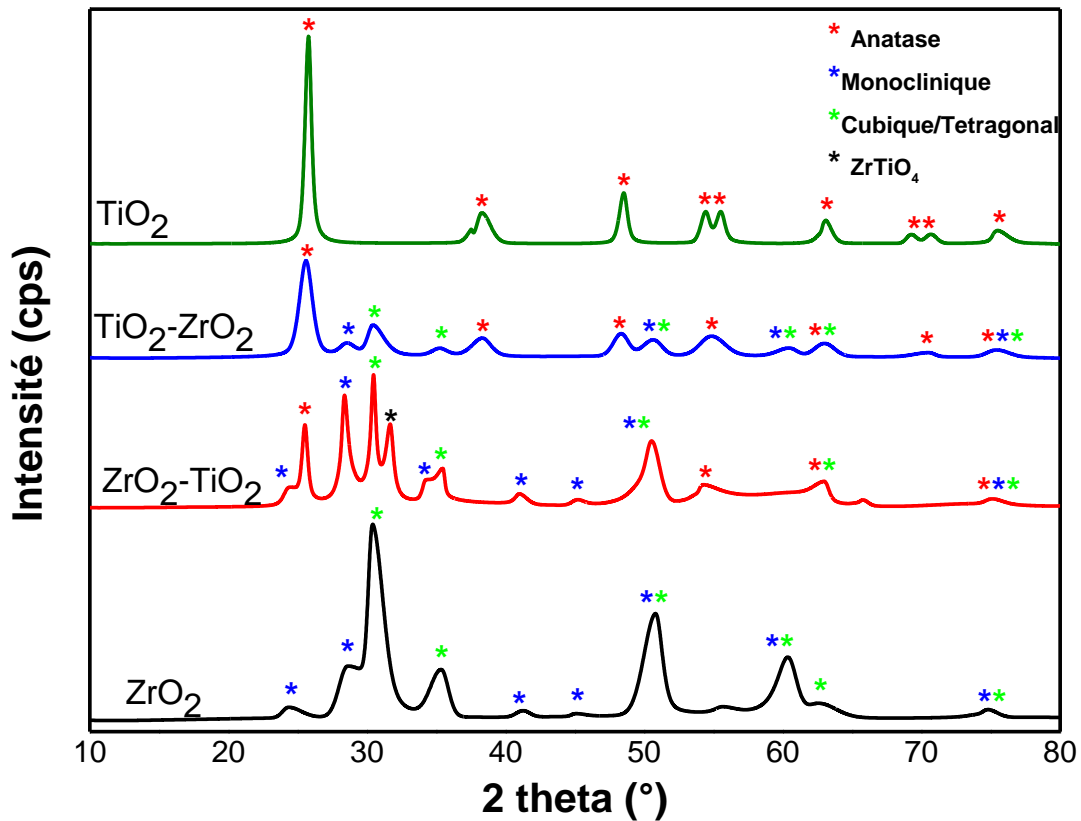


Figure III.5. DRX des poudres des échantillons.

Le diffractogramme de TiO_2 montre des pics caractéristiques de la phase Anatase à $2\theta = 25,28^\circ; 38,57^\circ; 48,05^\circ; 54,06^\circ; 55,49^\circ; 62,69^\circ; 69,14^\circ; 70,77^\circ$ et $75,03^\circ$ correspondant aux plans cristallographiques (101), (112), (200), (105), (211), (204), (116), (220) et (215), respectivement [4-7].

Le diffractogramme de ZrO_2 montre des pics à $2\theta = 24,54^\circ; 28,62^\circ; 41,18^\circ; 50,37^\circ; 55,5^\circ; 60,6^\circ$ et $74,8^\circ$ correspondant aux plans (011), (111), (211), (022), (130) et (311) de la phase monoclinique [4, 8-11] et des pics à $2\theta = 30,36^\circ; 35,3^\circ; 50,37^\circ; 60,61^\circ; 62,70^\circ$ et $74,5^\circ$ correspondant respectivement aux plans cristallographiques (101)/(111), (112)/(220), (211)/(311), (202)/(222), (400) de la phase monoclinique [44, 48-51] : (101)/(111), (002)/(200), (112)/(220), (211)/(311), (202)/(222), (400) plans cristallographiques de la phase tétraгонаle/cubique [4, 5, 8-12].

Les diffractogrammes de $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ et $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ montrent les pics caractéristiques de TiO_2 anatase et ceux de ZrO_2 monoclinique et tétraгонаle/cubique [4, 9, 12].

Une différence d'intensité des pics de ZrO_2 et TiO_2 est remarquée dans les échantillons ZrO_2-TiO_2 et TiO_2-ZrO_2 ; dans ZrO_2-TiO_2 , les pics de ZrO_2 sont plus intenses alors que dans TiO_2-ZrO_2 , c'est l'inverse, ce qui est attribuée à la différence de pourcentage des deux matériaux. D'autre part, une diminution de l'intensité des pics caractéristiques de l'anatase a été observée. Des études antérieures [13-15] ont montré que l'ajout de ZrO_2 modifie la structure cristalline du TiO_2 , le rendant partiellement ou totalement amorphe. Il est important de souligner l'apparition d'un nouveau pic à $2\theta=32^\circ$ dans l'échantillon ZrO_2-TiO_2 qui correspond au plan cristallin (100) de $ZrTiO_4$ [16].

Selon la littérature, il est difficile de distinguer les phases tétragonale/cubique de ZrO_2 par DRX car elles ont des paramètres de réseau et des élargissements de pic similaires $a_0 = 0,5094$ nm et $c_0 = 0,5177$ nm pour les structures tétragonales et $a_0 = 0,5124$ nm pour la phase cubique [10, 17]. Cependant, il a été rapporté que la stabilité des différentes particules de ZrO_2 dépend fortement de la taille des cristaux (D) [11, 12]. Plusieurs auteurs ont observé que la phase cubique pouvait être stabilisée à une taille de particule inférieure à 6 nm [12]. La phase tétragonale est stable à une taille de particule supérieure à 6 nm et inférieure à 20 nm. La taille des cristaux de chaque phase pour tous les échantillons a été calculée en appliquant l'équation de Scherrer au pic le plus intense de cette phase et les résultats sont inclus dans le **Tableau III.2**. Il convient de noter que les dimensions approximatives des cristaux de ZrO_2 (tétragonaux ou cubiques) étaient de 6 nm pour ZrO_2 et TiO_2-ZrO_2 , tandis qu'elles étaient de 11 nm pour ZrO_2-TiO_2 . Pour cela, il semble que le ZrO_2 tétragonal a été obtenu dans ZrO_2-TiO_2 , alors que le ZrO_2 tétragonal ou cubique a pu être stabilisé dans le ZrO_2 pur et TiO_2-ZrO_2 .

En plus, la taille des cristaux (D) du ZrO_2 pur (les deux phases) et du TiO_2 était respectivement de 6 et 14 nm. Cette taille n'a pas été modifiée après l'ajout du semi-conducteur couplé pour les oxydes mixtes préparés par addition du précurseur d'oxyde sur des particules de ZrO_2 et TiO_2 préalablement synthétisées (étant respectivement de 6 et 14 nm). A l'inverse, la taille de l'oxyde hydrolysé en présence de titane ou de zirconne a été affectée et dépend de l'oxyde présent dans la solution. Si le précurseur TiO_2 est ajouté au ZrO_2 , la taille des particules d'Anatase diminue de 14 nm à 7 nm, alors que pour le précurseur ZrO_2 la tendance est inverse, la taille des particules de zirconne augmente de 6 nm à 11-12 nm.

Tableau III.2. Fractions molaires des phases, taille des cristallites (D) et la distance interéculaire (d) des échantillons déterminés par DRX.

Echantillon	Phase cristalline	Fraction molaire (%)	D (nm)	d (nm)
TiO ₂	Anatase	100	14	0,345
ZrO ₂	Tetragonal/cubique	78	6	0,294
	Monoclinique	22	6	0,312
TiO ₂ -ZrO ₂	Anatase	100	7	0,349
	Tetragonal/cubique	51	6	0,294
	Monoclinique	49	6	0,312
ZrO ₂ -TiO ₂	Anatase	100	14	0,349
	Tetragonal/cubique	51	11	0,293
	Monoclinique	49	12	0,313

Pour déterminer la possibilité d'insertion des cations Ti ou Zr dans la structure ZrO₂ ou TiO₂, respectivement, la distance **d** a été calculé à l'aide de la loi de Bragg (**Tableau III.2**). La distance **d** du TiO₂ anatase pur et du ZrO₂ m et c/t était de 0,354, 0,312 et 0,294 nm, respectivement, ce qui est cohérent avec ce qui est indiqué pour ces phases pures [18-21]. L'insertion de cations de tailles différentes produit des distorsions du réseau, augmentant ou diminuant le paramètre de la cellule unitaire si les cations sont de taille supérieure ou inférieure. Étant donné que le rayon des cations de Zr⁴⁺ (0,072 nm) est beaucoup plus élevée que celle de Ti⁴⁺ (0,061 nm) [22], le paramètre de maille du titane devrait augmenter si des ions Zr sont introduits dans sa structure et le paramètre de maille de la zircone devrait diminuer si des ions Ti sont introduits dans sa structure. Notez que le paramètre de cellule de la zircone reste inchangé dans les deux oxydes mixtes, ce qui signifie que les cations Ti ne sont probablement pas introduits dans la structure de la zircone. Cependant, le paramètre de réseau du titane augmente de 0,345 à 0,349 nm dans les deux oxydes mixtes, ce qui indique l'insertion de cations Zr dans la structure du titane.

Les fractions molaires des phases monoclinique (X_m) et cubique/tétragonale (X_t) (**Tableau III.2**) ont été estimées à l'aide de l'équation de Toraya [10, 23] :

$$X_m = \frac{I_{m(-111)}}{I_{m(-111)} + I_{t(101)}} \quad (1)$$

$$X_t = \frac{I_{t(101)}}{I_{m(-111)} + I_{t(101)}} \quad (2)$$

Où $I_{m(-111)}$ est l'intensité du pic monoclinique de ZrO_2 à $28,62^\circ$, et $I_{t(101)}$ est l'intensité du pic tétragonal de ZrO_2 à $2\theta=30,36^\circ$.

Les résultats montrent la présence de 22 % de phase monoclinique et de 78 % de phase tétragonale/cubique pour le ZrO_2 pur. Les résultats s'alignent sur la littérature élargissant que la formation des phases tétragonale/cubique et monoclinique a un lien avec la température de calcination ; en dessous de $400^\circ C$, la phase tétragonale prédomine tandis qu'au-delà de $400^\circ C$, les phases monocliniques apparaissent (**Figure III.6**) [24, 25]. Cependant, dans les deux oxydes mixtes, la quantité de phase monoclinique augmente jusqu'à 49 % (contre 22 % pour le ZrO_2 pur), ce qui suggère que la présence de titane peut favoriser la stabilisation de la phase monoclinique.

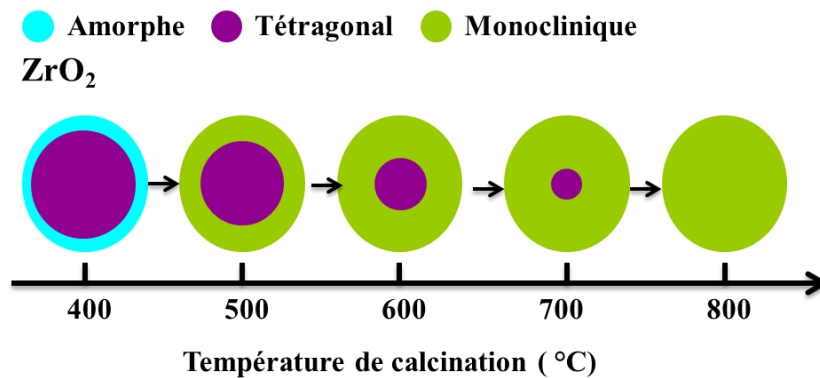


Figure III.6. Évolution des phases du ZrO_2 en fonction de la température de traitement thermique.

1.5. Caractérisation par UV-Visible en réflexion diffuse (UV-Vis)

Les spectres de réflectance diffuse UV-Vis ont été enregistrés pour étudier les propriétés optiques des échantillons et la théorie de Kubelka-Munk a été appliquée pour calculer la bande interdite (E_g) des échantillons. Pour cela, $(F(R).hv)^{0,5}$ a été tracé en fonction de hv (**Figure III.7**).

Il est bien connu que la valeur de la bande interdite de ZrO_2 dépend de la structure cristalline. Les bandes interdites calculées pour les phases monoclinique, tétragonale et cubique sont respectivement de 4,51, 4,11 et 3,84 eV [26], alors que les données expérimentales sont généralement plus élevées : 5,8, 4-5, 3-4 eV [26, 27]. Dans notre cas, la bande interdite obtenue pour la zirconne pure était de 4,90 eV, ce qui peut indiquer que la phase cubique n'est pas obtenue mais plutôt c'est la phase tétragonale qui a été trouvée. Ce résultat est en accord avec la DRX où les pics caractéristiques cubiques/tétraonaux ont été détectés comme phase principale, et la taille du cristal a indiqué la prédominance de la phase tétragonale.

La bande interdite du titane anatase pur était de 3,20 eV, comme indiqué précédemment dans la littérature [28].

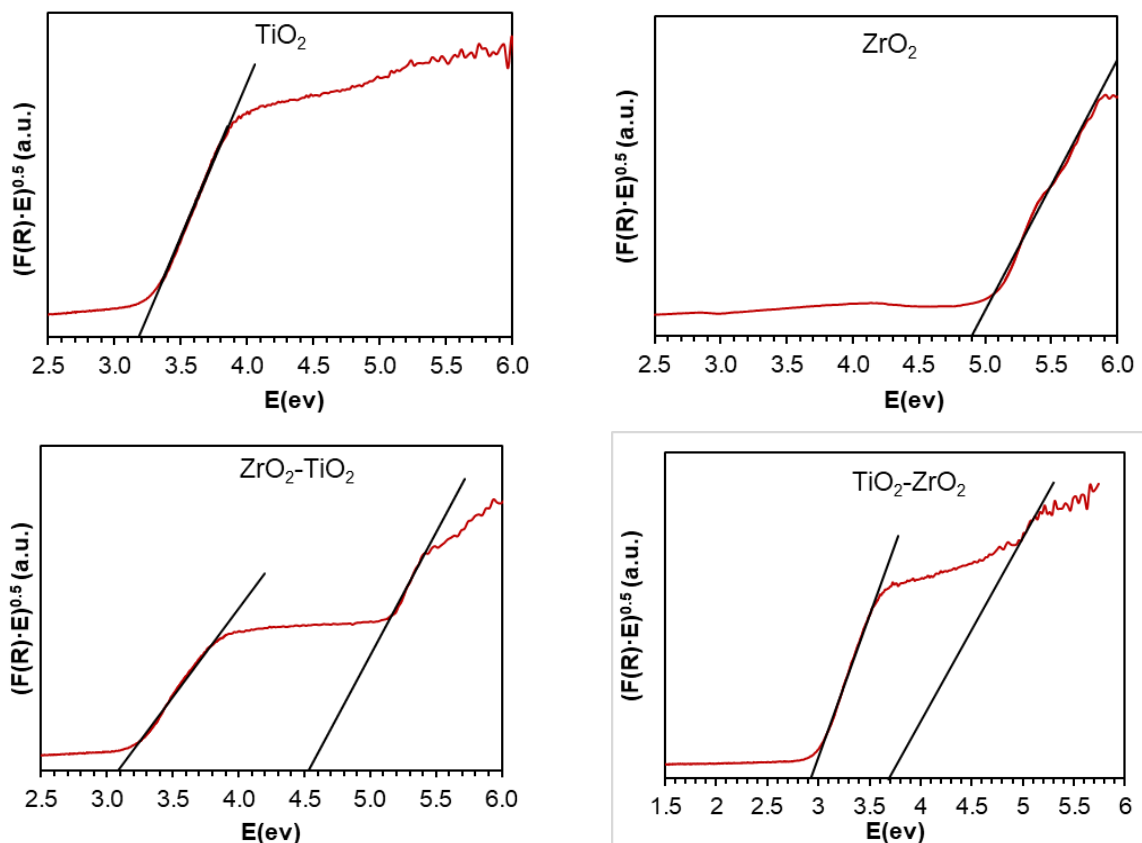


Figure III.7. Les spectres de réflectance diffuse UV-Vis des matériaux.

Dans l'oxyde mixte, deux régions de transitions sont observées, l'une à des valeurs faibles et l'autre à des valeurs de bande interdite plus élevées, attribuées respectivement au TiO_2 et au ZrO_2 . Il est important de noter que les valeurs des énergies de gaps sont différentes dans les deux oxydes mixtes. Dans ZrO_2-TiO_2 , l'énergie de gap de zirconne est plus prononcée et celle de titane est moins prononcée que dans TiO_2-ZrO_2 , ce qui est dû à la quantité des deux phases, à savoir 75 % ZrO_2 -25 % TiO_2 et 25 % ZrO_2 -75 % TiO_2 . De plus, les bandes interdites des deux phases

sont décalées dans les deux oxydes mixtes. La bande interdite du titane diminue de 3,20 à 2,93 eV lorsque le titane est ajouté à la zircone et à 3,08 eV lorsque la zircone est ajoutée au titane. Cette diminution de la bande interdite peut être attribuée à une hétérojonction Zr-Ti, et/ou à la formation de titanate de zirconium.

Le phénomène de la présence de deux régions de transition a été observé dans les films minces de ZrO_2 [29] et les films minces de FeS_2 [30]. Les auteurs ont expliqué que ces matériaux ont une bande de queue (Tail band), ce qui signifie qu'il y a un désordre structurel élevé dans le solide en raison d'un excès d'oxygène. C'est ce qui explique la diminution de l'écart énergétique. Cette structure désordonnée peut résulter des conditions utilisées dans la technique de préparation. En raison de défauts structurels, certains niveaux d'énergie sont introduits dans la bande interdite du semi-conducteur, ce qui permet des transitions de moindre énergie et entraîne une diminution de l'énergie de la bande interdite [29, 31].

Dans notre cas, d'après les résultats de la DRX, les défauts structurels due à l'excès d'oxygène confirmé par ATG, ont conduit à la formation d'une nouvelle phase cristalline $ZrTiO_4$ (**Figure III. 3**). Cependant, selon la littérature [9], il pourrait également être attribuer au $ZrO_{0,35}$, qui apparaît à $2\theta = 22^\circ$ et $25,4^\circ$, ce qui est peu probable dans notre cas.

1.6. Caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (IRTF)

Les spectres d'infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) des matériaux ont été enregistrés dans la plage de 4000 à 600 cm^{-1} et sont présentés dans la **Figure III.8**. Les résultats montrent des épaulements dans les spectres de ZrO_2 - TiO_2 et TiO_2 - ZrO_2 autour de 500 - 800 cm^{-1} associés aux vibrations Ti-O et Zr-O [32, 33]. Les bandes à 1043 et 1114 cm^{-1} pourraient être attribuées aux vibrations des ions carbonate coordonnés résultant de l'adsorption du dioxyde de carbone après exposition à l'atmosphère [34, 35]. Ces pics sont observés dans l'oxyde mixte où l'introduction de cations Zr sur la structure de la titane crée une surface plus défectueuse, plus riche en lacunes d'oxygène (voir XPS), capable de chimisorber CO_2 [36, 37]. Les bandes présentes dans tous les échantillons situés à 1600 cm^{-1} sont attribuées aux modes d'élongation H-O-H du groupe hydroxyle [32, 38]. La bande à 2300 - 2400 cm^{-1} est associée à la présence de CO_2 adsorbé. Les bandes à 2880 et 2980 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations d'élongation des liaisons C-H dans CH_2 et CH_3 [32], tandis que la large bande autour de 3272 cm^{-1} présente dans les matériaux mixtes correspond aux vibrations de déformation des groupes -OH attachés à la couche intermédiaire d'eau adsorbée par la surface [38, 39].

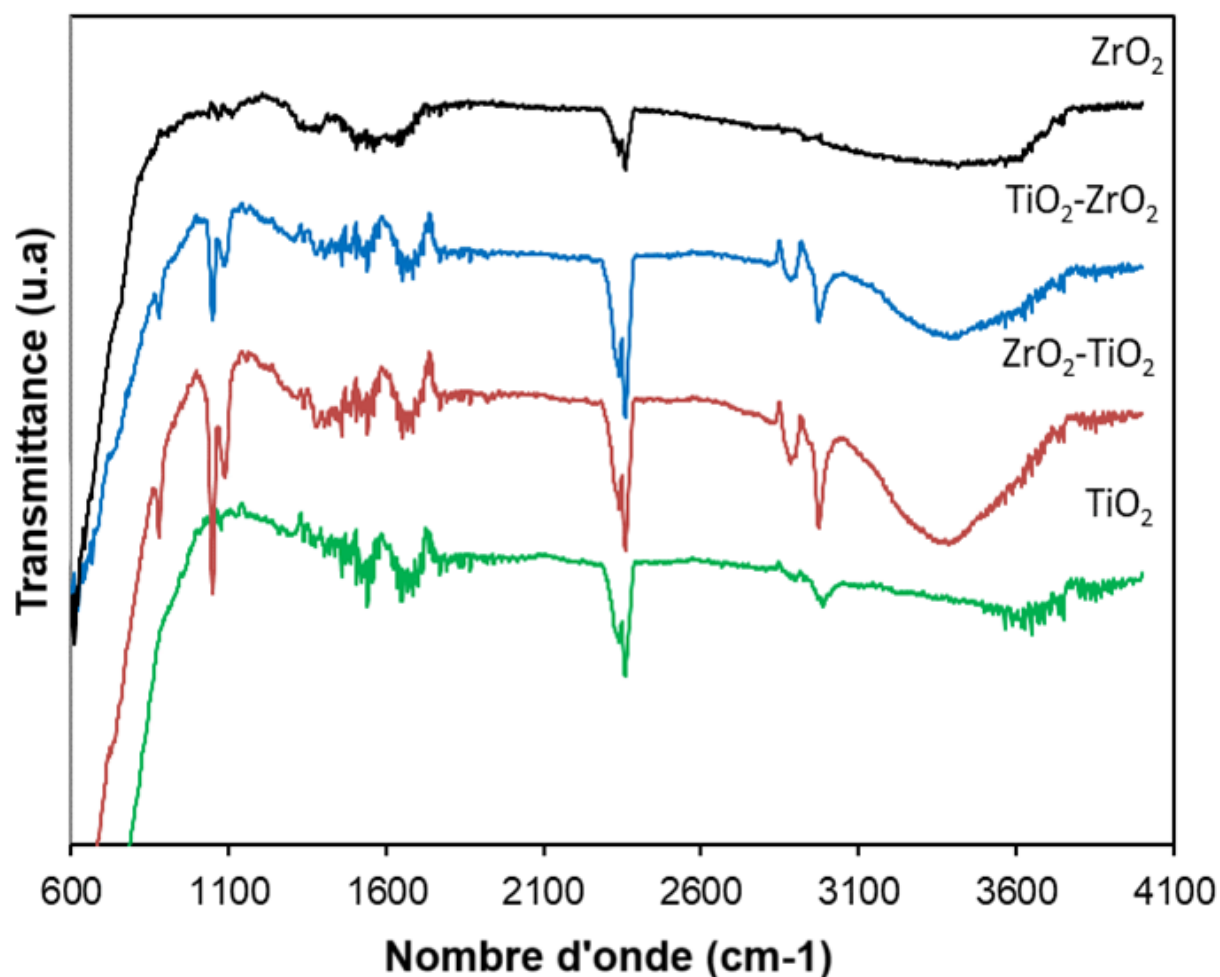


Figure III.8. Spectres FTIR des matériaux.

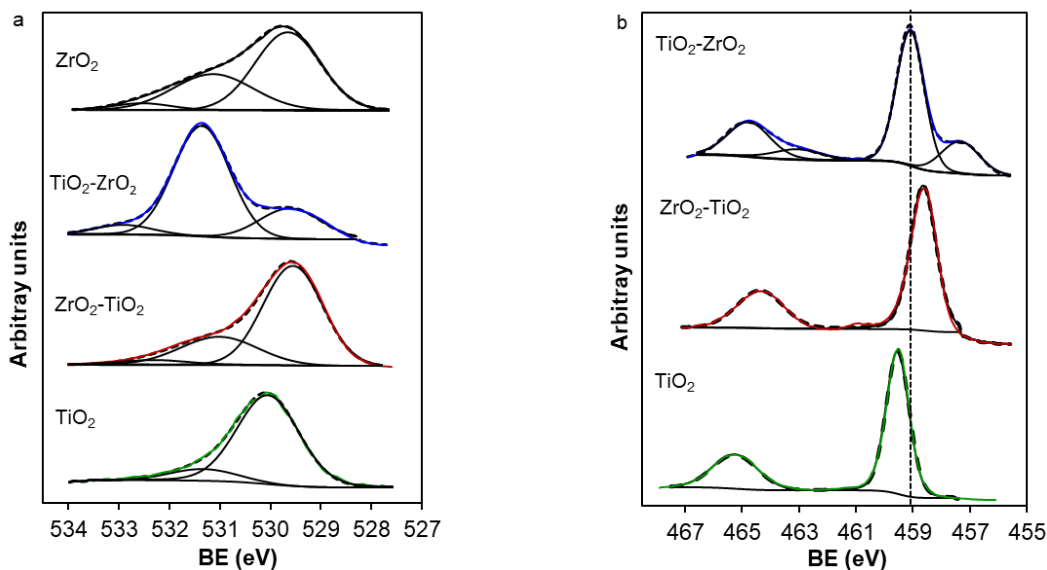
1.7. Caractérisation par Spectroscopie Photoélectronique des rayons X (XPS)

La chimie de surface des échantillons a été étudiée par XPS, et les régions spectrales O_{1s} , Ti_{2p} et Zr_{3d} sont présentées à la **Figure III.9**. Trois pics sont nécessaires pour la déconvolution de la région O_{1s} attribués à l'oxygène du réseau cristallin (O_{lat}) à 529,8 eV, à l'oxygène adsorbé sur les lacunes d'oxygène de surface (O_{ads}) à 531,1 eV et aux espèces C-O à 532,5 eV [40, 41].

Les oxydes mixtes présentent une teneur plus élevée en O_{ads} que l'échantillon de TiO_2 , ce qui indique une surface plus défectueuse avec plus de lacunes d'oxygène. Il est important de souligner que l'échantillon TiO_2-ZrO_2 présente environ 71 % de contribution de ces pics, ce qui

en fait de lui celui qui présente la contribution la plus élevée de tous les échantillons. Cela indique une surface riche en lacunes d'oxygène dans cet échantillon. Cette surface plus défectueuse est également mise en évidence par l'analyse de la région Ti_{2p} (**Figure III.9**). Un pic à 459,9 eV est observé pour l'échantillon de TiO_2 pur dans la région $Ti_{2p_{3/2}}$, attribué à Ti^{4+} . Ce pic est déplacé vers une énergie de liaison plus faible pour les oxydes mixtes, ce qui indique un environnement riche en électrons des espèces Ti^{4+} . Un nouveau pic apparaît à 457,6 eV pour l'échantillon TiO_2-ZrO_2 , qui peut être attribué aux espèces Ti^{3+} /titanates de zirconium [42], confirmant une surface plus défectueuse. Étant donné que la XPS est une technique de surface dans laquelle seule la surface externe est analysée, ce pic peut ne pas apparaître dans le ZrO_2-TiO_2 car les titanates ne sont pas suffisamment superficiels ou la quantité en surface n'est pas assez élevée pour un bon signal. Puisque ce pic est également lié aux lacunes d'oxygène/ Ti^{3+} , cela indique une surface plus défectueuse de l'échantillon TiO_2-ZrO_2 par rapport aux autres.

En ce qui concerne la région $Zr_{3d_{5/2}}$, deux pics sont observés à 181,6 eV et 182,6 eV pour le ZrO_2 pur, qui sont attribués à Zr^{4+} dans le ZrO_2 stoechiométrique et les oxydes non stoechiométriques (ZrO_y : $0 < y < 2$), respectivement [43]. Deux pics sont également nécessaires pour déconvoluer la région $Zr_{3d_{5/2}}$ des échantillons d'oxydes mixtes, mais l'intensité relative des deux pics est différente. La contribution de ce pic d'oxydes non stoechiométriques était de 47,3, 19,6 et 55,8 % pour ZrO_2 , ZrO_2-TiO_2 et TiO_2-ZrO_2 respectivement. Ainsi, l'échantillon TiO_2-ZrO_2 présente une surface plus défectueuse, comme le démontre la contribution plus élevée des espèces O_{ads} , Ti^{3+} et ZrO_y , ce qui pourrait expliquer la bande interdite plus basse obtenue pour cet échantillon.



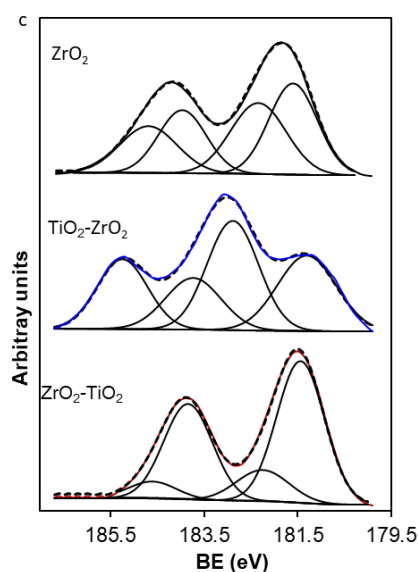


Figure III.9. Spectres XPS: a) O_{1s}, b) Ti_{2p}, and c) Zr_{3d}.

2. Evaluation de l'activité photocatalytique des matériaux

L'activité photocatalytique des semi-conducteurs dans la photodégradation des polluants pharmaceutiques : bleu de méthylène (BM) et l'ibuprofène (IBP) a été réalisée sous irradiations UV avec une longueur d'onde de 254 nm. Avant test catalytique, le catalyseur a été saturé avec le polluant (12 ppm) dans l'obscurité afin d'éviter les interférences d'adsorption.

2.1. Photodégradation du bleu de méthylène (BM)

La **Figure III.10** illustre la dégradation du BM en fonction du temps d'irradiation sous UV. Les catalyseurs ZrO₂, TiO₂, ZrO₂-TiO₂ et TiO₂-ZrO₂ ont montré une dégradation du BM de 48 %, 65 %, 75 %, 83 % après 240 min respectivement. En comparant nos résultats avec ceux rapportés dans la littérature (**Tableau I.6** , chapitre I), nous pouvons estimer que nos résultats sont prometteurs compte tenu de la méthode de préparation utilisée et les conditions du test photocatalytique.

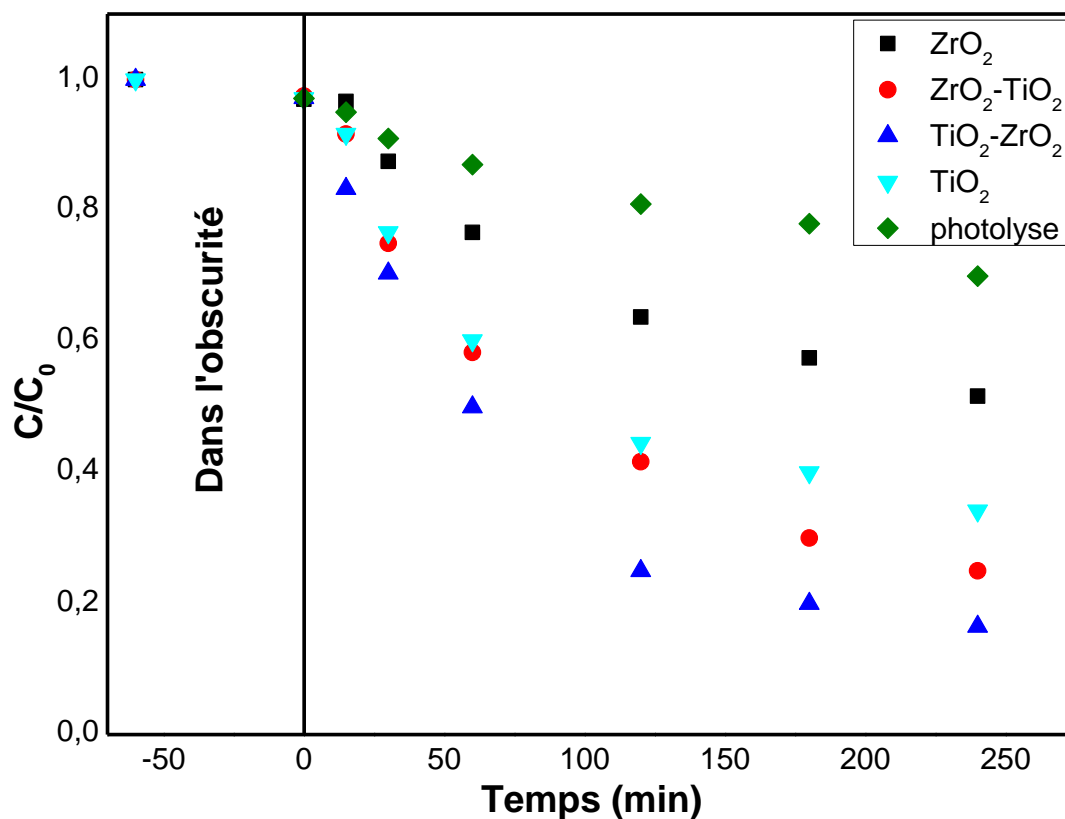


Figure III.10. Cinétique de la dégradation photocatalytique du BM sous irradiation UV.

2.2. Photodégradation de l'anti-inflammatoire ibuprofène (IBP)

La **Figure III.11** illustre la dégradation de l'IBP en fonction du temps sous irradiation UV. Les catalyseurs ZrO₂ et TiO₂, ont montré une dégradation de 60 % et pour ZrO₂-TiO₂ et TiO₂-ZrO₂, le taux de dégradation est atteint 85 % et 91 % respectivement après 240 min. Ces résultats sont encourageants à voir meilleurs vis-à-vis la simplicité du matériau et les conditions du test photocatalytique après comparaison avec ceux de la littérature (**Tableau I.5** , chapitre I).

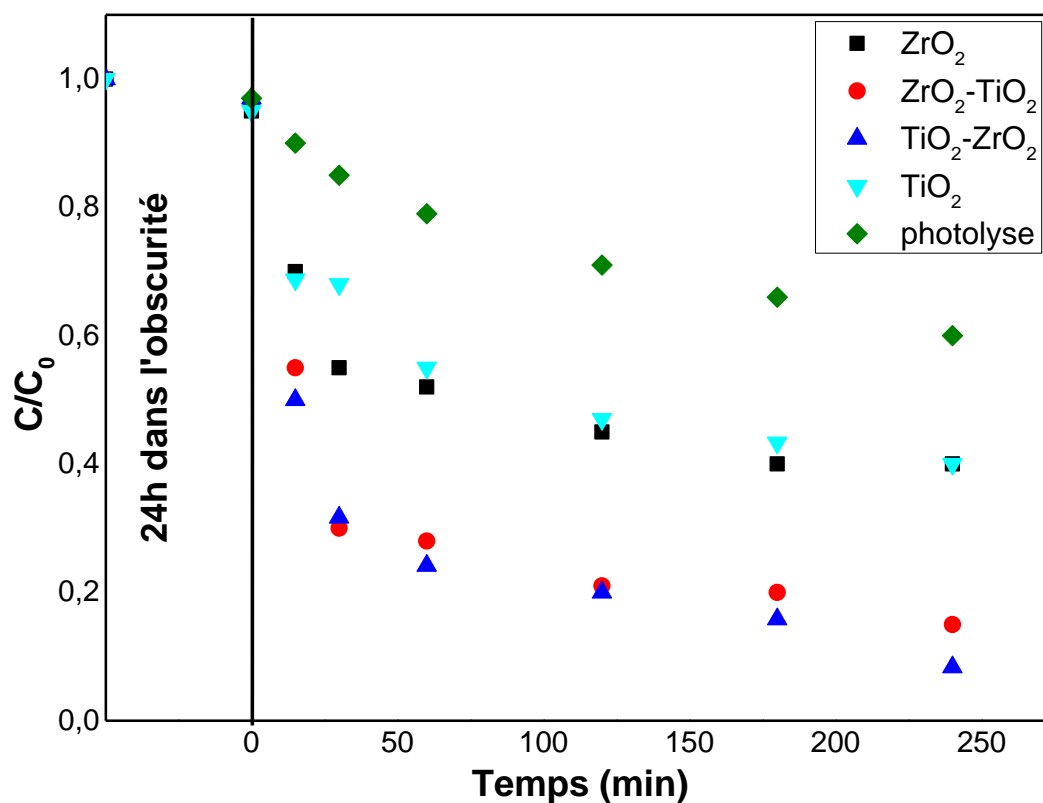


Figure III.11 Cinétique de la dégradation photocatalytique de l'IBP sous irradiation UV.

2.3. Photodégradation de l'antibiotique sulfaméthoxazole (SMX)

L'activité photocatalytique des matériaux dans la photodégradation de l'antibiotique sulfaméthoxazole (SMX) a été réalisée sous deux types d'irradiations : lampe UV (254 nm) et lumière LED bleue (465 nm). Avant le test catalytique, et le catalyseur a été saturé avec le polluant dans l'obscurité afin d'éviter les interférences d'adsorption.

La **Figure III.12** illustre la dégradation du SMX en fonction du temps d'irradiation sous UV et la **Figure III.13** sous irradiation Blue-LED. Les catalyseurs ZrO₂, TiO₂, ZrO₂-TiO₂ et TiO₂-ZrO₂ ont montré une dégradation totale du SMX après 480 min, 360 min, 240 min et 120 min respectivement sous UV. Cependant, sous irradiation Blue-LED, les pourcentages de dégradation après 480 min étaient respectivement de 18 %, 35 %, 37 % et 76 %. Ces résultats se révèlent encourageants et paraissent supérieurs tant sous UV qu'en lumière visible, lorsqu'on les compare à ceux rapportés dans la littérature (**Tableau I.4**, chapitre I).

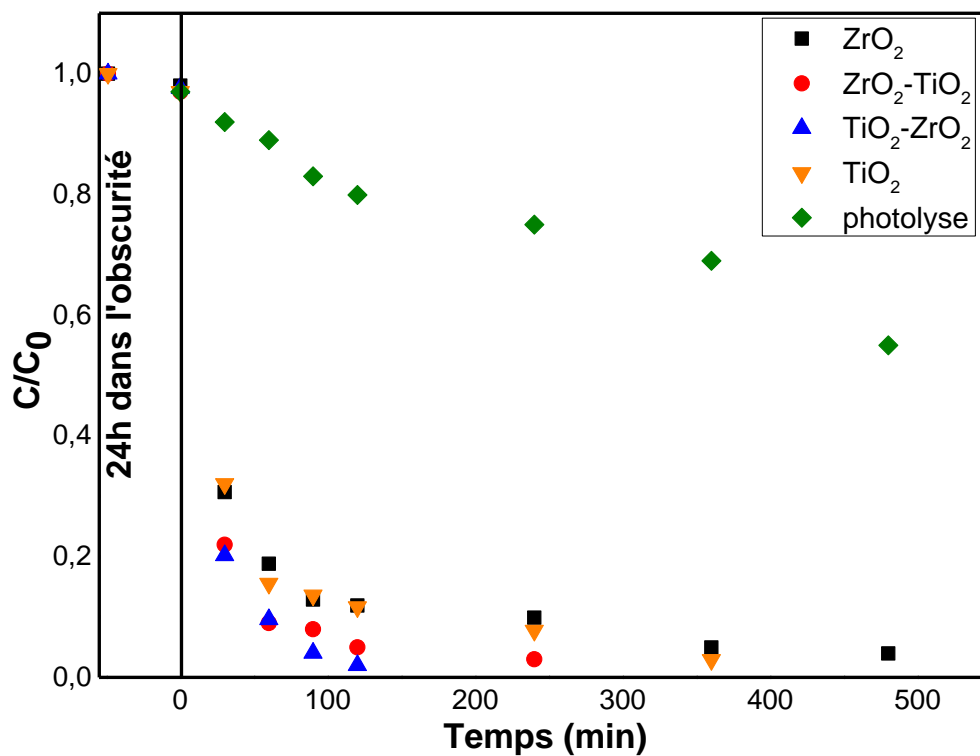


Figure III.12. Cinétique de la dégradation photocatalytique du SMX sous irradiation UV.

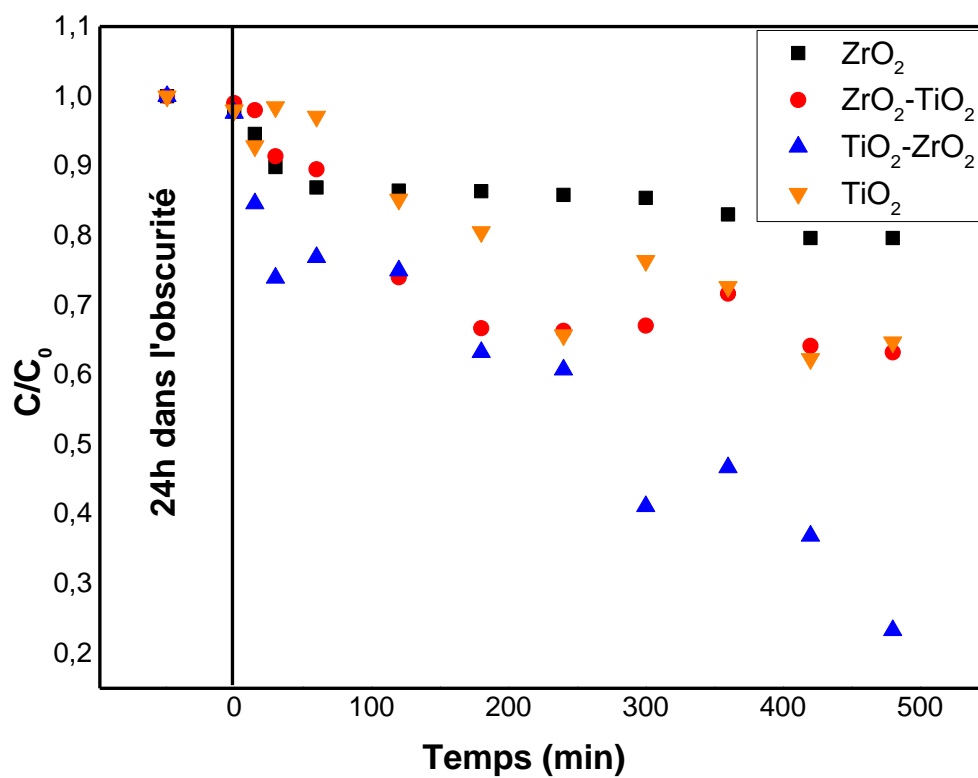
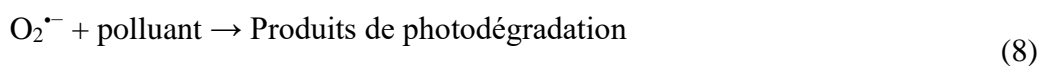
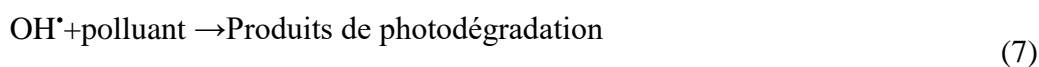


Figure III.13. Cinétique de la dégradation photocatalytique du SMX sous irradiation LED bleue.

2.4. Discussions

Dans la littérature, le processus de dégradation photocatalytique des polluants organiques sur les catalyseurs peut être décrit comme suit [9, 44] :

La première étape nécessite l'adsorption du polluant à la surface de l'échantillon. L'exposition des particules adsorbées par le polluant en présence d'une LED Bleue ou d'une irradiation UV entraîne la génération de paires électron-trou (e^-h^+) dans les catalyseurs, comme indiqué dans l'équation (3). Les électrons photogénérés dans la bande de conduction du catalyseur interagissent avec les molécules d'oxygène adsorbées pour former des radicaux anions superoxydes ($O_2^{\bullet-}$) (équation (4)). Les trous générés dans la bande de valence du matériau réagissent avec les groupes hydroxyles de la surface pour produire des radicaux hydroxyles très réactifs (équation (5)). Ces trous photogénérés peuvent conduire à la dissociation des molécules d'eau dans la solution aqueuse, produisant des radicaux (équation (6)). Les radicaux hydroxyles (OH^{\bullet}) et les radicaux superoxydes ($O_2^{\bullet-}$) hautement réactifs peuvent réagir avec le SMX adsorbé sur les particules catalytiques et conduire à sa dégradation, comme le montrent les équations (7) et (8).



Sous irradiation UV une activité photocatalytique intéressante a été obtenue pour les oxydes purs. L'oxyde de zirconium préparé par la méthode sol-gel simple, économique et écologique a donné des résultats intéressants qui pourraient être attribués à la présence de la phase tétragonale qui a été signalée comme ayant des propriétés photocatalytiques améliorées [45, 46].

Cependant, sous une lumière LED bleue, une faible dégradation de SMX a été obtenue pour le ZrO_2 et le TiO_2 purs, en raison de la bande interdite la plus élevée de ces solides qui limite l'activité sous la lumière visible, mais ce résultat reste intéressant par rapport à d'autres études [42, 47] qui ont obtenu une activité qui tourne aux alentours de (10 %) pour ZrO_2 seul, en plus une grande différence a été remarquée entre l'activité photocatalytique de TiO_2 préparé par voie sol-gel et celle de TiO_2 commercial où Aguirre-Cortés et al. [42] ont trouvé une activité photocatalytique négligeable pour TiO_2 commercial dans la dégradation du SMX.

Une activité plus élevée a été obtenue pour les oxydes mixtes dans la photodégradation des différents polluants et sous les deux types d'irradiation par rapport aux oxydes purs. Cependant, une différence significative a été observée dans l'activité photocatalytique entre ZrO_2-TiO_2 et TiO_2-ZrO_2 , ce qui peut être expliqué tout d'abord par la différence de quantité molaire de dioxyde de titane, qui est plus élevée dans TiO_2-ZrO_2 (75 %) que dans ZrO_2-TiO_2 (25 %).

Ainsi, il est bien connu que l'activité photocatalytique dépend de la capacité d'adsorption du photocatalyseur, cette dernière augmente avec la surface et les interactions spécifiques. L'activité est fortement améliorée par l'amélioration de la surface, des interactions électrostatiques[48], de la taille et du volume des pores [9]. La surface et le volume des mésopores plus élevés de TiO_2-ZrO_2 ($116 \text{ m}^2/\text{g}$, $0,612 \text{ cm}^3/\text{g}$) expliquent la grande différence entre TiO_2-ZrO_2 et ZrO_2-TiO_2 ($40 \text{ m}^2/\text{g}$, $0,171 \text{ cm}^3/\text{g}$).

Un autre facteur important de l'amélioration de l'activité photocatalytique est l'énergie de gap qui était plus faible pour les deux matériaux (2,93 eV pour TiO_2-ZrO_2 et 3,08 eV pour ZrO_2-TiO_2) et par conséquent, une meilleure activité dans la lumière visible.

Des études antérieures ont également expliqué que la taille des particules joue un rôle important dans l'efficacité des réactions photocatalytiques et que plus les particules sont petites, plus l'activité est élevée, en raison de : i) l'augmentation de la surface active photocatalytique pour la dégradation du polluant et ii) la minimisation de la distance que les électrons et trous photogénérés doivent parcourir pour atteindre la surface où la réaction a lieu, et par conséquent, la minimisation de la probabilité de recombinaison électron-trou [42]. Dans notre cas les résultats (MEB) montrent que la taille de TiO_2-ZrO_2 est 88 nm et celle de ZrO_2-TiO_2 est de 149 nm confirmant ainsi la meilleure activité photocatalytique appropriée à TiO_2-ZrO_2 .

L'étude des produits de la dégradation photocatalytique des polluants organiques et la minéralisation des polluants est un enjeu crucial pour la dépollution des eaux usées. En effet un des inconvénients majeurs de la photocatalyse est la présence des produits intermédiaires qui peuvent présenter des risques plus importants que le polluant d'origine. Afin d'évaluer l'efficacité de la minéralisation du SMX sous irradiation LED bleue, nous avons mesuré la concentration en carbone organique total initial (COT_0) et final (COT) (**Figure III.14**). Il est à noter que les taux de minéralisation suivent la même tendance que les taux de dégradation, les échantillons TiO_2-ZrO_2 ont obtenu le taux de minéralisation le plus élevé de l'ordre de 31 % Néanmoins, comme la minéralisation du polluant n'est pas complète, une étude de toxicité a été réalisée en utilisant la bactérie *VibrioFischeri* pour l'échantillon le plus actif. Les résultats sont également présentés dans la **Figure III.14**. La courbe de toxicité est très similaire à la courbe de dégradation du polluant. Ce fait indique que la photodégradation du SMX entraîne simultanément une diminution de la toxicité de l'eau polluée.

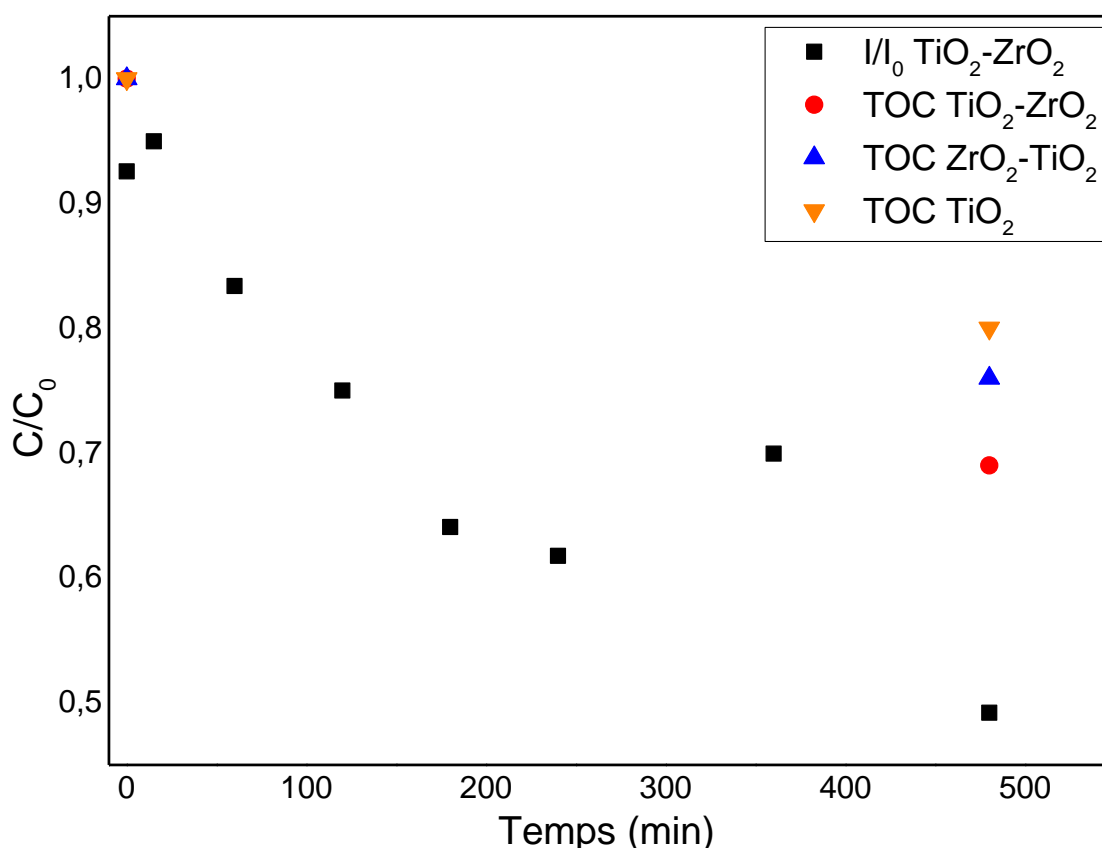


Figure III.14. Variation de la concentration en carbone organique total et de la toxicité de la solution traitée avec les photocatalyseurs synthétisés.

2.5. Etude de la stabilité des catalyseurs

La stabilité du catalyseur est un paramètre important pour son utilisation en milieu industriel. Comme le $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ a présenté la meilleure activité photocatalytique dans la dégradation des trois polluants pharmaceutiques. Nous avons étudié la stabilité de ce catalyseur dans la dégradation de l'ibuprofène sous Irradiation UV (254 nm). Les résultats présentés à la **Figure III.15** confirment que le catalyseur $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ conserve ses performances initiales de dégradation de L'IBP sur trois cycles successifs, même après séchage à 80 °C.

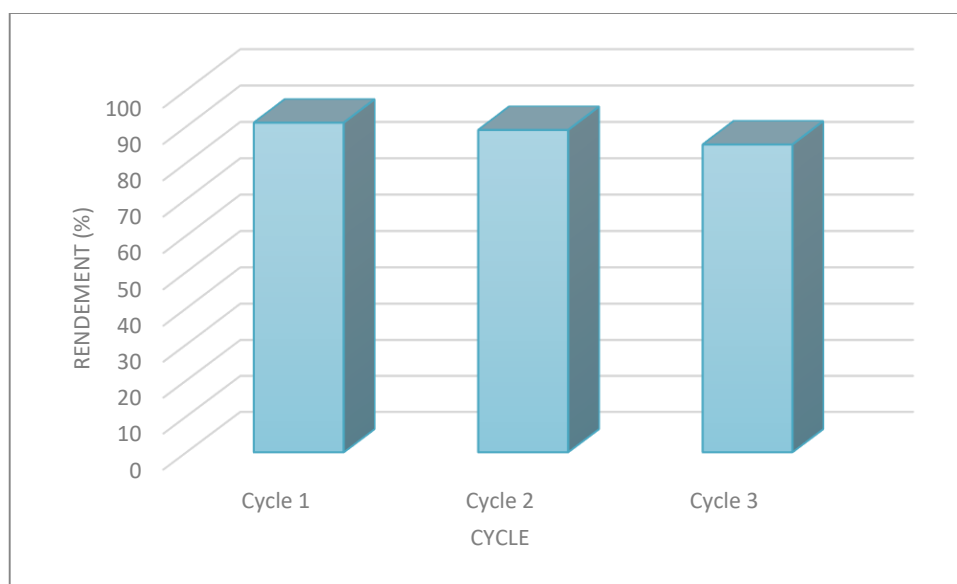


Figure III.15. Etude de la stabilité du catalyseur $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ dans la photodégradation de l'IBP

Après le troisième cycle, le photocatalyseur $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ a été analysé par diffraction de rayons X (DRX) (**Figure III.16**). En comparant le diffractogramme obtenu avec celui d'avant la réaction photocatalytique, la conservation de la structure cristalline est observée, avec des pics bien définis, bien qu'une légère perte de cristallinité soit notée. Cette perte peut être attribuée à plusieurs facteurs :

- ❖ L'effet de la lumière UV sur la structure cristalline du TiO_2 , provoquant des perturbations du réseau cristallin.
- ❖ L'interaction entre le TiO_2 et les polluants ou les produits de dégradation, qui peuvent attaquer et déstabiliser le réseau cristallin.
- ❖ Les effets thermiques générés par la réaction, contribuant à la perte de cristallinité.

Ces résultats peuvent indiquer que le matériau $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ est photo-chimiquement stable ce qui fait de lui un choix prometteur pour les applications à grande échelle.

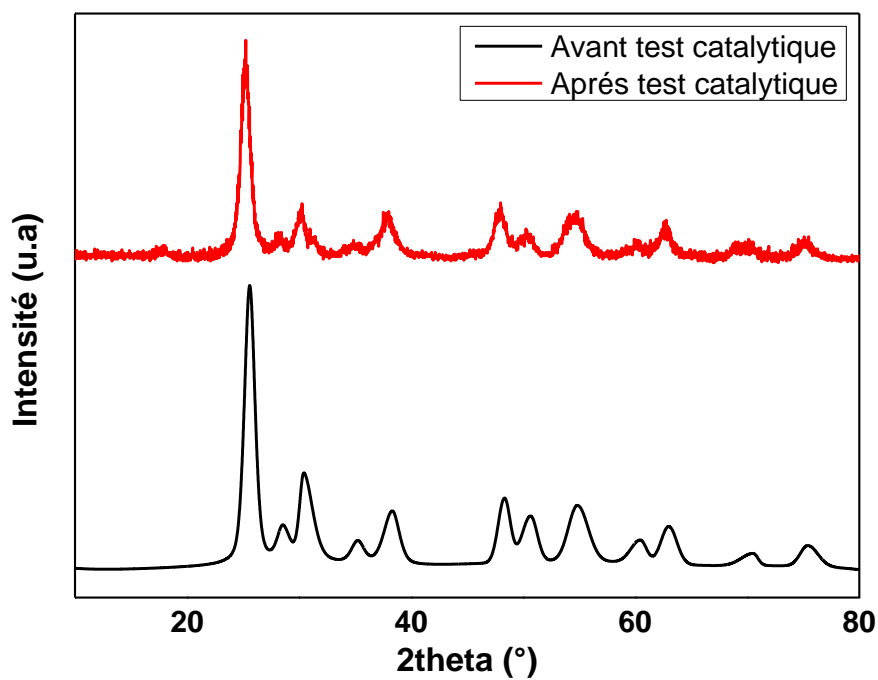


Figure III.16. $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ après test catalytique.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié la caractérisation des matériaux préparés par voie sol-gel dans le but d'obtention de la morphologie core@shell, ZrO_2 , TiO_2 , ZrO_2-TiO_2 et TiO_2-ZrO_2 par les différentes techniques d'analyses, ainsi la photodégradation de trois polluants organiques modèles été étudiée qui sont : le bleu de méthylène (BM), l'ibuprofène (IBP) et le sulfaméthoxazole (SMX) sur les matériaux ZrO_2 , TiO_2 , ZrO_2-TiO_2 et TiO_2-ZrO_2 pour évaluer leurs activités catalytiques sous irradiation UV et Blue-LED pour SMX.

Les résultats de caractérisations ont indiqué l'obtention des matériaux mésoporeux avec la coexistence des phases monoclinique et tétragonale de ZrO_2 , en plus de la phase anatase pour TiO_2 , possédant une surface riche en lacunes d'oxygène. La formation d'oxydes mixtes a entraîné une réduction des valeurs de la bande interdite et une modification des caractéristiques texturales en plus d'une surface plus riche en lacunes d'oxygène. Cependant la morphologie core@shell n'a pas été confirmée.

Les données des tests catalytiques ont montré que l'activité photocatalytique des oxydes mixtes à base de ZrO_2 et TiO_2 est supérieure à celle des oxydes purs. Il est important de noter que le meilleur photocatalyseur pour la dégradation des trois polluants étudiés, sous les deux types d'irradiation, est le TiO_2-ZrO_2 . Cela est attribué, premièrement, au fort pourcentage de TiO_2 (75 %). De plus, cette différence significative d'activité entre TiO_2-ZrO_2 et les autres matériaux résulte de l'amélioration des propriétés texturales, optiques et morphologiques. La stabilité du matériau TiO_2-ZrO_2 a été confirmé au cours de trois cycles.

En conclusion, la voie sol-gel est une méthode efficace pour la synthèse de photocatalyseurs performants. Comparativement à d'autres méthodes plus complexes et moins respectueuses de l'environnement, cette approche offre un compromis intéressant en termes de simplicité, de coût et d'efficacité pour le traitement des eaux usées.

Références bibliographiques

- [1] K.S. AN, S.D. Kadam, Chavan SS Garadkar KM Highly efficient photodegradation of 4-nitrophenol over the nano-TiO₂ obtained from chemical bath deposition technique, *Res. Chem. Intermed*, 46 (2020) 1255-1282.
- [2] R.B. Prime, H.E. Bair, S. Vyazovkin, P.K. Gallagher, A. Riga, Thermogravimetric analysis (TGA), *Thermal analysis of polymers: Fundamentals and applications*, (2009) 241-317.
- [3] S. Teixeira, P.M. Martins, S. Lanceros-Méndez, K. Kühn, G. Cuniberti, Reusability of photocatalytic TiO₂ and ZnO nanoparticles immobilized in poly(vinylidene difluoride)-co-trifluoroethylene, *Applied Surface Science*, 384 (2016) 497-504.
- [4] A. Kambur, G.S. Pozan, I. Boz, Preparation, characterization and photocatalytic activity of TiO₂-ZrO₂ binary oxide nanoparticles, *Applied Catalysis B: Environmental*, 115-116 (2012) 149-158.
- [5] M.H. Zare, A. Mehrabani-Zeinabad, Photocatalytic activity of ZrO(2)/TiO(2)/Fe(3)O(4) ternary nanocomposite for the degradation of naproxen: characterization and optimization using response surface methodology, *Scientific reports*, 12 (2022) 10388.
- [6] A.N. Ökte, E. Sayınsöz, Characterization and photocatalytic activity of TiO₂ supported sepiolite catalysts, *Separation and Purification Technology*, 62 (2008) 535-543.
- [7] K. Chen, J. Li, W. Wang, Y. Zhang, X. Wang, H. Su, The preparation of vanadium-doped TiO₂-montmorillonite nanocomposites and the photodegradation of sulforhodamine B under visible light irradiation, *Applied Surface Science*, 257 (2011) 7276-7285.
- [8] C. Wu, X. Zhao, Y. Ren, Y. Yue, W. Hua, Y. Cao, Y. Tang, Z. Gao, Gas-phase photo-oxidations of organic compounds over different forms of zirconia, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 229 (2005) 233-239.
- [9] S.N. Basahel, T.T. Ali, M. Mokhtar, K. Narasimharao, Influence of crystal structure of nanosized ZrO₂ on photocatalytic degradation of methyl orange, *Nanoscale Research Letters*, 10 (2015) 1-13.
- [10] A. Behbahani, S. Rowshanzamir, A. Esmaeilifar, Hydrothermal Synthesis of Zirconia Nanoparticles from Commercial Zirconia, *Procedia Engineering*, 42 (2012) 908-917.
- [11] S. Jayakumar, P.V. Ananthapadmanabhan, T.K. Thiyagarajan, K. Perumal, S.C. Mishra, G. Suresh, L.T. Su, A.I.Y. Tok, Nanosize stabilization of cubic and tetragonal phases in reactive plasma synthesized zirconia powders, *Materials Chemistry and Physics*, 140 (2013) 176-182.
- [12] Esther Bailón-García, Abdelhakim Elmouwahidi, Francisco Carrasco-Marín, Agustín F. Pérez-Cadenas, F.J. Maldonado-Hódar, Development of Carbon-ZrO₂ composites with high performance as visible-light photocatalysts, *Applied Catalysis B: Environmental*, 217 (2017) 540-550.
- [13] M.E. Manríquez, T. López, R. Gómez, J. Navarrete, Preparation of TiO₂-ZrO₂ mixed oxides with controlled acid-basic properties, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 220 (2004) 229-237.
- [14] V. Vishwanathan, Hyun-Seog Roh, Jae-Woo Kim, K.-W. Jun, Surface properties and catalytic activity of TiO₂-ZrO₂ mixed oxides in dehydration of methanol to dimethyl ether, *catalysis letters* 96 (2004) 23-28.
- [15] S. Maity, M. Rana, S. Bej, J. Ancheyta-Juárez, G. Murali Dhar, T. Prasada Rao, TiO₂-ZrO₂ mixed oxide as a support for hydrotreating catalyst, *catalysis letters*, 72 (2001) 115-119.

- [16] A. George, S. Solomon, J.K. Thomas, A. John, Characterizations and electrical properties of ZrTiO₄ ceramic, *Materials Research Bulletin*, 47 (2012) 3141-3147.
- [17] R. Srinivasan, R. De Angelis, I. J., G., Identification of tetragonal and cubic structures of zirconia using synchrotron x-radiation source, *Materials Research Society*, 6 (1991) 1287-1292.
- [18] L. Kumari, W. Li, D. Wang, Monoclinic zirconium oxide nanostructures synthesized by a hydrothermal route, *Nanotechnology*, 19 (2008) 195602.
- [19] F. Liu, X. Yan, X. Chen, L. Tian, Q. Xia, X. Chen, Mesoporous TiO₂ nanoparticles terminated with carbonate-like groups: Amorphous/crystalline structure and visible-light photocatalytic activity, *Catalysis Today*, 264 (2016) 243-249.
- [20] S. Wang, Y. Fang, Z. Huang, H. Xu, W. Shen, The Effects of the Crystalline Phase of Zirconia on C–O Activation and C–C Coupling in Converting Syngas into Aromatics, *Catalysts*, 10 (2020) 262.
- [21] I. Das, S. Chattopadhyay, A. Mahato, B. Kundu, G. De, Fabrication of a cubic zirconia nanocoating on a titanium dental implant with excellent adhesion, hardness and biocompatibility, *RSC Advances*, 6 (2016) 59030-59038.
- [22] A. Kelly, K. M. Knowles, Appendix 7: Crystal Structure Data, in: *Crystallography and Crystal Defects*, 2012, pp. 491-498.
- [23] H. Toraya, M. Yoshimura, S. Somiya, Calibration curve for quantitative analysis of the monoclinic-tetragonal ZrO₂ system by X-ray diffraction, *Journal of the American Ceramic Society*, 67 (1984) C-119-C-121.
- [24] F. Heshmatpour, R.B. Aghakhanpour, Synthesis and characterization of nanocrystalline zirconia powder by simple sol–gel method with glucose and fructose as organic additives, *Powder Technology*, 205 (2011) 193-200.
- [25] M. Tahmasebpour, A.A. Babaluo, M.K.R. Aghjeh, Synthesis of zirconia nanopowders from various zirconium salts via polyacrylamide gel method, *Journal of the European Ceramic Society*, 28 (2008) 773-778.
- [26] S. Bhaskar, E.W. Awin, K.H. Kumar, A. Lale, S. Bernard, R. Kumar, Design of nanoscaled heterojunctions in precursor-derived t-ZrO₂/SiOC (N) nanocomposites: Transgressing the boundaries of catalytic activity from UV to visible light, *Scientific reports*, 10 (2020) 430.
- [27] E.-S.R. Khattab, S.S. Abd El Rehim, W.M. Hassan, T.S. El-Shazly, Band structure engineering and optical properties of pristine and doped monoclinic zirconia (m-ZrO₂): density functional theory theoretical prospective, *ACS omega*, 6 (2021) 30061-30068.
- [28] M. Honda, T. Ochiai, P. Listiani, Y. Yamaguchi, Y. Ichikawa, Low-Temperature Synthesis of Cu-Doped Anatase TiO₂ Nanostructures via Liquid Phase Deposition Method for Enhanced Photocatalysis, *Materials (Basel)*, 16 (2023) 639.
- [29] Chang. Sue-min, Doong. Ruey-an, Interband Transitions in Sol-Gel-Derived ZrO₂ Films under Different Calcination Conditions. . 2007, 19, 4804–4810., *Chem.Materials* 19 (2007) 4804-4810.
- [30] H. Katsumata, Y. Makita, N. Kobayashi, H. Shibata, M. Hasegawa, I. Aksenov, S. Kimura, A. Obara, S.-i. Uekusa, Optical absorption and photoluminescence studies of β-FeSi₂ prepared by heavy implantation of Fe⁺ ions into Si, *Journal of Applied Physics*, 80 (1996) 5955-5962.
- [31] J.A. Navio, M.C. Hidalgo, G. Colon, S. Botta, M.I. Litter, Preparation and Physicochemical Properties of ZrO₂ and Fe/ZrO₂ Prepared by a Sol-Gel Technique, *Langmuir*, 17 (2001) 202-210.

- [32] S.M. Simon, G. George, A. Chandran, V.P. Prakashan, M.S. Sajna, A.C. Saritha, P.R. Biju, C. Joseph, N.V. Unnikrishnan, Morphological and thermal studies of mesoporous TiO₂-ZrO₂ and TiO₂-ZrO₂-polymer composites as potential self cleaning surface, *Materials Today: Proceedings*, 33 (2020) 1327-1332.
- [33] N. Gao, Y. Zhou, M. Fan, H. Xu, Y. Chen, S. Shen, Promoting effect and role of alkaline earth metal added to ZrO₂-TiO₂-supported CeO₂ for dichloromethane oxidation, *Chemical Engineering Journal*, 396 (2020) 125193.
- [34] D. Fang, Z. Luo, S. Liu, T. Zeng, L. Liu, J. Xu, Z. Bai, W. Xu, Photoluminescence properties and photocatalytic activities of zirconia nanotube arrays fabricated by anodization, *Optical Materials*, 35 (2013) 1461-1466.
- [35] A. Mohamed Saleem, S. Gnanasaravanan, D. Saravanakkumar, S. Rajasekar, A. Ayeshamariam, M. Jayachandran, Preparation and characterization studies of TiO₂ doped ZrO₂ on ITO nanocomposites for optoelectronic applications, *Materials Today: Proceedings*, 36 (2021) 408-415.
- [36] W. Pipornpong, R. Wanbayor, V. Ruangpornvisuti, Adsorption CO₂ on the perfect and oxygen vacancy defect surfaces of anatase TiO₂ and its photocatalytic mechanism of conversion to CO, *Applied Surface Science*, 257 (2011) 10322-10328.
- [37] V.P. Indrakanti, J.D. Kubicki, H.H. Schobert, Photoinduced activation of CO₂ on TiO₂ surfaces: Quantum chemical modeling of CO₂ adsorption on oxygen vacancies, *Fuel Processing Technology*, 92 (2011) 805-811.
- [38] F. Adam, T.-S. Chew, J. Andas, Liquid Phase Oxidation of Acetophenone over Rice Husk Silica Vanadium Catalyst, *Chinese Journal of Catalysis*, 33 (2012) 518-522.
- [39] L. Feng, E.D. van Hullebusch, M.A. Rodrigo, G. Esposito, M.A. Oturan, Removal of residual anti-inflammatory and analgesic pharmaceuticals from aqueous systems by electrochemical advanced oxidation processes. A review, *Chemical Engineering Journal*, 228 (2013) 944-964.
- [40] E. Bailón-García, A. Elmouwahidi, M.A. Álvarez, F. Carrasco-Marín, A.F. Pérez-Cadenas, F.J. Maldonado-Hódar, New carbon xerogel-TiO₂ composites with high performance as visible-light photocatalysts for dye mineralization, *Applied Catalysis B: Environmental*, 201 (2017) 29-40.
- [41] L.S. Gao, S.N. Zhang, X. Zou, J. Wang, J. Su, J.S. Chen, Oxygen Vacancy Engineering of Titania-Induced by Sr(2+) Dopants for Visible-Light-Driven Hydrogen Evolution, *Inorganic chemistry*, 60 (2021) 32-36.
- [42] J.M. Aguirre-Cortés, Á. Munguía-Ubierna, A. Moral-Rodríguez, A.F. Pérez-Cadenas, F. Carrasco-Marín, E. Bailón-García, Size-miniaturization of TiO₂-ZrO₂ coupled semiconductors to develop highly efficient visible- driven photocatalysts for the degradation of drugs in wastewater, *Applied Surface Science*, 670 (2024) 160609.
- [43] H. Hamad, E. Bailón-García, A.F. Pérez-Cadenas, F.J. Maldonado-Hódar, F. Carrasco-Marín, ZrO₂-TiO₂/Carbon core-shell composites as highly efficient solar-driven photocatalysts: An approach for removal of hazardous water pollutants, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8 (2020) 104350.
- [44] M. Pelaez, N.T. Nolan, S.C. Pillai, M.K. Seery, P. Falaras, A.G. Kontos, P.S.M. Dunlop, J.W.J. Hamilton, J.A. Byrne, K. O'Shea, M.H. Entezari, D.D. Dionysiou, A review on the

visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications, *Applied Catalysis B: Environmental*, 125 (2012) 331-349.

[45] C.V. Reddy, B. Babu, I.N. Reddy, J. Shim, Synthesis and characterization of pure tetragonal ZrO₂ nanoparticles with enhanced photocatalytic activity, *Ceramics International*, 44 (2018) 6940-6948.

[46] S. Mishra, A.K. Debnath, K.P. Muthe, N. Das, P. Parhi, Rapid synthesis of tetragonal zirconia nanoparticles by microwave-solvothermal route and its photocatalytic activity towards organic dyes and hexavalent chromium in single and binary component systems, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 608 (2021) 125551.

[47] O. Ahmed, M.-N. Pons, H. Lachheb, A. Houas, O. Zahraa, Degradation of sulfamethoxazole by photocatalysis using supported TiO₂, *Sustainable Environment Research*, 24 (2014) 381-387.

[48] H. Hamad, E. Bailón-García, F.J. Maldonado-Hódar, A.F. Pérez-Cadenas, F. Carrasco-Marín, S. Morales-Torres, Synthesis of Ti_xO_y nanocrystals in mild synthesis conditions for the degradation of pollutants under solar light, *Applied Catalysis B: Environmental*, 241 (2019) 385-392.

Discussion et conclusion générale

Discussion et conclusion générales

S'inscrivant dans le contexte plus large de la protection de l'environnement, cette recherche s'est focalisée sur l'étude de la photocatalyse hétérogène en tant qu'une technologie de choix pour le traitement des eaux usées. Les avantages de ce procédé, tant en termes de coûts que de mise en œuvre, en font une solution attractive pour de nombreuses applications.

L'objectif de cette thèse était de préparer deux séries de catalyseurs innovants core@shell à base de titane et zirconium dans le but de les tester dans le traitement des eaux usées contaminées par des produits pharmaceutiques

En utilisant différentes techniques de caractérisation (**ATG, BET, MEB, MET, DRX, UV-Vis, XPS, IRTF**) nous avons étudié l'évolution structurale et texturale de chaque matériau. De même, l'activité photocatalytique des matériaux préparés a été évaluée dans la photodégradation de trois polluants organiques : bleu de méthylène (BM), ibuprofène (IBP) et sulfaméthoxazole (SMX). Les résultats que nous avons obtenus montrent que :

Pour les matériaux préparés par voie sol-gel :

- ✓ L'oxyde de titane est sous forme de nanoparticules d'environ 100 nm et se présente sous la forme cristallographique anatase avec une surface spécifique de $95 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.
- ✓ L'oxyde de zirconium est sous forme de nanoparticules d'environ 100 nm et se présente sous la forme monoclinique et tétragonale prédominante avec une surface spécifique de $125 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.
- ✓ La formation des oxydes mixtes $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ et $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ avec un pourcentage (75 %-25 %) a gardé les mêmes formes cristallines de TiO_2 (anatase) et ZrO_2 (monoclinique et tétragonale) avec l'insertion des cations de Zr dans la structure du titane.
- ✓ La caractérisation par UV-Vis en RD a montré que l'énergie de gap pour les matériaux ZrO_2 , TiO_2 , $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ et $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ sont 3,6 ; 3,2 ; 3,3 et 2,9 eV respectivement.
- ✓ La Spectrométrie photoélectronique à Rayons X (XPS) a révélé que $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ présente une surface plus riche en lacunes d'oxygène.
- ✓ Ces semi-conducteurs ont montré leur efficacité dans la dégradation des trois polluants avec une réduction de toxicité similaire à la dégradation.
- ✓ Le couplage des deux semi-conducteurs ZrO_2 et TiO_2 a conduit à une amélioration photocatalytique remarquable par rapport aux semi conducteurs purs, où $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ a présenté les meilleurs taux de dégradation des polluants pharmaceutiques grâce à ces propriétés structurales, texturales et optiques améliorés.
- ✓ La stabilité du matériau $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ a été confirmée au cours de trois cycles.

Discussion et conclusion générales

Pour les matériaux préparés par voie solvothermale:

- ✓ La microscopie électronique a confirmé l'obtention des sphères de carbone (Cs Core) d'une taille homogène de 1 μm et que les matériaux noirs core@shell ont été préparés avec une dispersion des nanoparticules de BTi, BZr et BZr-Ti.
- ✓ La taille des cristaux des matériaux noirs a été largement réduite pour tous les matériaux (entre 2 et 9 nm).
- ✓ La synthèse solvothermale des matériaux noirs a permis d'obtenir exclusivement la forme cristalline cubique de ZrO_2 qui est connue par ces performances photocatalytiques développées.
- ✓ Les propriétés optiques ont été améliorées dans les matériaux core@shell par rapport aux matériaux noirs sauf pour le cas de BZr-Cs à cause de l'obtention de la morphologie core@shell moins définie.
- ✓ La morphologie core@shell en présence de Cs a amélioré l'activité photocatalytique dans la dégradation du sulfaméthoxazole, avec une réduction similaire de la toxicité.
- ✓ Le couplage des deux semi-conducteurs ZrO_2 et TiO_2 a encore montré son efficacité par rapport aux semi-conducteurs seuls dans les deux séries des matériaux noirs en améliorant l'activité photocatalytique

En comparant les résultats des deux études, nous pouvons dire que :

- ✓ Dans le cas de TiO_2 :
 - La forme cristallographique anatase a été conservée dans tous les matériaux à base de titane.
 - La surface spécifique suit l'ordre croissant : BTi-Cs < TiO_2 < BTi.
 - La valeur de la bande interdite n'a pas été changée dans tous les cas à cause de la stabilité de la forme anatase.
 - L'auto-dopage de TiO_2 a amélioré l'activité photocatalytique par rapport à TiO_2 préparé par sol-gel vu sa grande surface spécifique riche en lacunes d'oxygène, son volume poreux important et la petite taille des cristallites.
 - La présence de Cs dans la morphologie core@shell a encore augmenté l'activité photocatalytique.
- ✓ Concernant ZrO_2 :
 - Le ZrO_2 préparé par sol-gel possède deux structures cristallines (monoclinique et tétragonale) tandis qu'uniquement la structure

Discussion et conclusion générales

cubique a été obtenue dans les matériaux noirs grâce à la présence des lacunes d'oxygène et la petite taille des cristallites.

- Les surfaces spécifiques suivent l'ordre croissant : $ZrO_2 < BZr-Cs < BZr$.
 - La présence significative des lacunes d'oxygène a baissé l'énergie de gap de BZr par rapport à celle de ZrO_2 et BZr-Cs qui a une morphologie core@shell moins définie.
 - Les données citées ci-dessus expliquent les meilleures performances photocatalytiques du BZr par rapport à ZrO_2 et BZr-Cs dans la dégradation du SMX.
- ✓ A propos du couplage ZrO_2 avec TiO_2 :
- La forme cristalline anatase a été obtenue dans les quatre matériaux : ZrO_2-TiO_2 , TiO_2-ZrO_2 , BZr-Ti et B(Zr-Ti)-Cs.
 - Les formes cristallines monoclinique et tétragonale ont été obtenues pour ZrO_2-TiO_2 et ZrO_2-TiO_2 tandis que la forme cubique a été obtenue pour BZr-Ti et B(Zr-Ti)-Cs.
 - Les surfaces spécifiques suivent l'ordre croissant : $ZrO_2-TiO_2 < TiO_2-ZrO_2 < BZr-Ti < B(Zr-Ti)-Cs$.
 - Bien que de loin le rendement du matériau TiO_2-ZrO_2 préparé en utilisant la méthode sol-gel ait atteint un taux maximal (76 %) de dégradation qui dépasse celui des matériaux noirs core@shell (60 %) préparés par voie solvothermale (**Figure V**), il est important de souligner que les matériaux core@shell noirs sont constitués d'un plus grand pourcentage de carbone que des oxydes de métaux semi-conducteurs. Contrairement aux matériaux préparés par sol-gel qui sont constitués exclusivement d'oxydes semi-conducteurs. Tenant compte de tous ces points les résultats photocatalytiques des matériaux noirs core@shell constituent un excellent résultat et une voie prometteuse pour la photocatalyse visible, en plus du point de vue économique cette approche est rentable compte tenu des coûts de production plus faibles associés à l'utilisation du carbone.

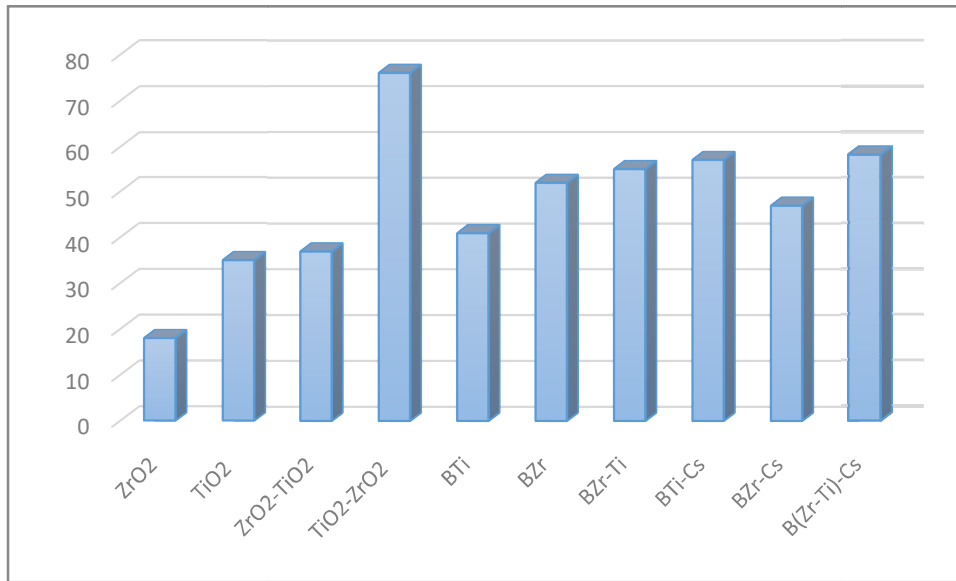


Figure V : Comparaison entre les différents taux de photodégradation sous irradiation LED bleue en utilisant les deux séries de catalyseurs préparés par sol-gel et solvothermale

La réaction photocatalytique dépend en plus des conditions de réaction, de plusieurs propriétés des semi-conducteurs dont :

- La taille des particules.
- La surface spécifique et le volume poreux.
- La bande de gap.
- Les formes cristallographiques.
- La morphologie.
- Les défauts structuraux.

A la lumière de cette étude nous pouvons conclure que :

- ✓ La méthode sol-gel s'est avérée comme étant simple et efficace pour la préparation de photocatalyseurs performant.
- ✓ La méthode sol-gel n'a pas permis d'obtenir une morphologie core@shell.
- ✓ La méthode solvothermale est une technique appropriée pour obtenir la morphologie core@shell. Cette méthode a permis d'améliorer les propriétés texturales, structurales, optiques et morphologiques des matériaux.

Discussion et conclusion générales

- ✓ Les modifications apportées sur TiO_2 se sont avérées efficaces pour l'amélioration de processus photocatalytique, en le combinant avec ZrO_2 , en le dopant avec Ti^{3+} , ou en modifiant sa morphologie.
- ✓ Le taux de minéralisation a suivi la même tendance de la dégradation pour les deux séries de matériaux, en plus le test de toxicité a confirmé la dégradation en produits moins toxiques.





Ce travail ouvre la porte à de nombreuses perspectives :

- ✓ Caractérisation par spectroscopie plasma à couplage inductif (ICP) pour confirmer la composition des matériaux.
- ✓ Amélioration des conditions de la synthèse solvothermale dans un réacteur sophistiqué qui permet d'obtenir une agitation intégrée homogène pendant les 24 h de la synthèse.
- ✓ Optimisation des conditions de la synthèse sol-gel afin d'obtenir la morphologie core@shell et d'intensifier la photodégradation sous irradiation visible.
- ✓ Utilisation d'un carbone issu de la biomasse pour rendre le processus plus rentable du point de vue économique et écologique.
- ✓ Application des meilleures conditions de synthèse avec d'autres oxydes semi-conducteurs comme CeO_2 , V_2O_5 , ZnO , NiO , SnO_2 .
- ✓ Etude photocatalytique de la dégradation des eaux usées réelles obtenues à partir des hôpitaux et des industries pharmaceutiques.

Et enfin nous planifions de tester nos matériaux dans d'autres applications tels que la photodégradation d'autres polluants organiques et inorganiques (les métaux lourds, les pesticides...) ainsi que dans la production d'hydrogène.

Article

Enhanced Photodegradation of Sulfamethoxazole Through Cutting-Edge Titania-Zirconia-Based Materials

Zineb Bensmaine ¹, Sanaa El Korso ¹, Adriana Isabel Moral-Rodríguez ², Sumeya Bedrane ¹ ,
Chewki Ziani-Cherif ¹ , Agustín Francisco Pérez-Cadenas ² , Francisco Carrasco-Marín ² 
and Esther Bailón-García ^{2,*}

¹ Laboratory of Catalysis and Synthesis in Organic Chemistry, Chemistry Department, Science Faculty, University of Tlemcen, Tlemcen B.P. 119, Algeria; zineb.bensmaine94@gmail.com (Z.B.); sanaa.hamzareguig@univ-tlemcen.dz (S.E.K.); sumeya.bedrane@univ-tlemcen.dz (S.B.); czcherif@yahoo.fr (C.Z.-C.)

² Materiales Polifuncionales Basados en Carbono (UGR-Carbon), Facultad de Ciencias, Universidad de Granada, Campus Fuente Nueva s/n, 18071 Granada, Spain; ady_moral@hotmail.com (A.I.M.-R.); afperez@ugr.es (A.F.P.-C.); fmarin@ugr.es (F.C.-M.)

* Correspondence: estherbg@ugr.es

Abstract: ZrO₂, TiO₂, ZrO₂-TiO₂, and TiO₂-ZrO₂ were successfully prepared using the sol-gel method and fully characterized to check their physico-chemical features. X-ray diffraction showed the co-existence of monoclinic and tetragonal ZrO₂ in addition to the Anatase phase for TiO₂. The formation of mixed oxides led to a reduction in the band gap values and a modification of the textural characteristics, while the XPS evidenced an oxygen vacancy-rich surface. The ability of the synthesized materials to eliminate drug contaminants was checked using Sulfamethoxazole (SMX) as a model molecule under UV and BLUE-LED irradiation. The materials' potential to decrease wastewater toxicity was also studied. The best photocatalyst was TiO₂-ZrO₂ with 76 and 100% conversion under visible and UV irradiation, respectively.

Keywords: zirconia; titania; photocatalysis; sulfamethoxazole; water pollution abatement; sol-gel synthesis



Citation: Bensmaine, Z.; El Korso, S.; Moral-Rodríguez, A.I.; Bedrane, S.; Ziani-Cherif, C.; Pérez-Cadenas, A.F.; Carrasco-Marín, F.; Bailón-García, E. Enhanced Photodegradation of Sulfamethoxazole Through Cutting-Edge Titania-Zirconia-Based Materials. *Catalysts* **2024**, *14*, 784. <https://doi.org/10.3390/catal14110784>

Academic Editors: Detlef W. Bahnemann, Maria G. Antoniou, Hussain Al-Ekabi and Yaron Paz

Received: 8 October 2024

Revised: 29 October 2024

Accepted: 1 November 2024

Published: 5 November 2024



Copyright: © 2024 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Introduction

Water pollution is one of the most dangerous environmental problems in the world; it poses many risks to human life and the environment. Increasing human and industrial activities also increase the amount of wastewater rejected into water resources. Organic dyes are considered dangerous pollutants due to their low rate of biodegradability and high toxicity. Therefore, they are considered one of the most pernicious wastewaters [1]. Pharmaceutical compounds, also considered emerging environmental contaminants due to their endocrine perturbation properties, are either naturally occurring or synthetically produced [2]. Today, approximately 3000 different compounds are used as drugs in human and veterinary healthcare [3]. They belong to a wide range of different chemical structures. In addition to the well-known compounds, the large number of excreted metabolites (secondary products) must be taken into account. Antibiotics belong to important compounds; they are widely utilized in both human and veterinary medicine and in aquaculture for the prevention or treatment of microbial infections. Additionally, they are used in livestock production to enhance animal growth [4]. The enduring and harmful characteristics of these compounds pose a significant challenge to their complete removal via standard wastewater treatment methods. Consequently, there is an urgent need for innovative technologies that can effectively treat these compounds [5,6].

Pharmaceutical wastewaters are usually treated using biological [7], physical [8], and chemical methods, as well as combinations of them [9]. Advanced Oxidation Processes

(AOPs) including advanced oxidation based on ultraviolet–visible [10], natural sunlight [11], electrochemical [12], Fenton oxidation [13], sonolysis, and sono-Fenton [14] have been widely used to remove pollutants from pharmaceutical wastewaters, delivering excellent results. Those are related to the formation of highly oxidizing radicals during these processes. In comparison to other methods, photocatalysis offers several advantages, such as high efficiency, corrosion, and temperature stability [15] and low cost [16]. Photocatalytic treatment is the technology of choice for the degradation of pollutants in air and water. Photocatalysis belongs to the broader field of heterogeneous catalysis; it is essentially a surface phenomenon using semiconductors such as titanium dioxide (TiO_2), known for their oxidizing properties under ultraviolet (UV). The free radicals released by titania allow oxidation reduction: the organic molecules present on the treated surface are adsorbed and decomposed by the catalyst. Semiconductor metal oxides have also been proven to be very effective catalysts in the field of photocatalysis [16].

Titanium dioxide, as an inert compound that is photo-stable in water and air, inexpensive, abundant, and non-toxic [17], remains the raw material chosen by most manufacturers. In the degradation of pharmaceutical pollutants and organic compounds, as it is a light-sensitive semiconductor [18,19], it can easily degrade organic compounds into non-toxic ones such as CO_2 and water. There are several types of TiO_2 : Rutile, Anatase, and Brookite, but in photocatalysis, only Rutile and Anatase are used on the performance side, with Anatase being generally more active than Rutile [20,21]. This difference is due to several factors: particle size, specific surface, surface content of OH^\bullet , adsorption of UV photons, and mobility of charges generated within TiO_2 [22,23].

Furthermore, solar photocatalysis is particularly interesting for the elimination of pollutants using solar energy as the only source of energy, saving operating costs and making it a possible route for implementation in industry or in the tertiary treatment of a wastewater treatment plant [22]. Thus, the use of solar energy is presented as a sustainable alternative since the cost of installing and operating AOPs is relatively high. However, the high band gap of TiO_2 (3.0–3.2 eV) limits the application of solar radiation because only the ultraviolet (UV) region of the solar spectrum can be utilized by titanium dioxide for the photogeneration of electron–hole pairs, resulting in low use of solar energy (less than 5%) and, consequently, low activity [22]. The combination of TiO_2 with other metal oxides is effective in creating an extension of the field of action in the visible region, and the transfer of photogenerated charges between the chosen semi-conductor and TiO_2 can limit the phenomena of recombination of electron–hole pairs and create synergy, therefore improving the activity of TiO_2 [16,24–26]. S.M. Thabet et al. [25] demonstrated that the loading of metal co-catalysts (Ru, Co, and Ni) into TiO_2 nanoparticles significantly improved the photocatalytic activity of titanium dioxide toward hydrogen generation. In turn, L. Li et al. [26] showed that $\text{CuO}_x/\text{TiO}_2$ composites exhibited a unique structure, which exhibited excellent photodegradation performance toward rhodamine B (RhB) under visible-light illumination. The Ti^{3+} defects in the $\text{Ti}^{3+}/\text{TiO}_2$ substrate altered the valence state of the Cu atoms, which facilitated the transfer of photogenerated electrons from the TiO_2 conduction band (CB) to the CuO_x species.

Together, TiO_2 along with other metal oxides (ZrO_2 , ZnO , SnO_2 , CeO_2 , etc.) have proven their photocatalytic effectiveness in degrading a wide range of pollutants into biodegradable compounds and ultimately mineralizing them into harmless carbon dioxide and water. Among them, the photoactivity of zirconium oxide is associated with its n-type semiconductor nature, showing good performance in degrading different pollutants [23,27]. However, photocatalytic activity was not obtained under visible light since the value (5.1 eV) reported for the band gap energy of this oxide is high [28]. Nevertheless, this parameter can be lowered significantly depending on the preparation (sol–gel, precipitation, hydrothermal, etc.) [29], thus improving its potential use as a photocatalyst.

ZrO_2 has been used by several authors to increase the photocatalytic activity of TiO_2 toward dye removal [30–32]. Indeed, the coupling of the two semiconductors makes it possible to obtain more efficient charge separation and prolong the duration of life of the

charge carriers, increasing the specific area and significantly decreasing the probability of combination between the hole and the electron [33–36]. Zirconium and titanium-based materials were previously used in photocatalysis by some authors. Polisetti et al. [28] studied the activity of ZrO_2 and ZrO_2 - TiO_2 mixed oxides synthesized by the solution combustion technique in the photocatalytic degradation of dyes and obtained around 50% degradation after 120 min of photocatalytic reaction under UV irradiation. Binitha et al. [30] studied the photodegradation of methyl orange under direct solar irradiation for 180 min using zirconium-doped titania-based photocatalysts prepared by the sol–gel method and achieved around 80% degradation. Bailon Garcia et al. [32] also investigated the degradation of Orange G dye under visible irradiation using Carbon- ZrO_2 composites prepared by the sol–gel method; total degradation was obtained after 300 min of treatment. Li et al. [37] studied the photocatalytic degradation of Sulfamethoxazole using Cerium Zirconium Oxide Nanocomposites prepared by the hydrothermal method and found that the best was $Ce_{0.9}Zr_{0.1}O_2$ with 91% degradation. Ding et al. [38] studied the photodegradation of berberine hydrochloride under visible light irradiation using $TiO_2/ZrO_2/g-C_3N_4$ composites prepared by the hydrothermal method and they obtained 85% degradation. Aguirre-Cortes et al. [39] synthesized TiO_2 - ZrO_2 nanoparticles using the two-emulsion method, obtaining SMX degradation of 80% after 550 min under visible light. However, tedious, expensive, or non-environmentally friendly methods using organic solvents such as Heptane were used for the synthesis of the materials.

In this paper, the materials ZrO_2 - TiO_2 and TiO_2 - ZrO_2 with molar ratios of 75–25% were prepared by the sol–gel method, which is a facile, low-cost, environmentally friendly method. The physico-chemical properties of these composites have been studied in order to optimize their catalytic performances. These materials were tested in the photodegradation of polluted water under UV irradiation and visible light. Sulfamethoxazole (SMX), a sulfonamide antibiotic usually used to treat urinary tract infections, toxoplasmosis, and sinusitis [40], was used as a model molecule since it is currently the fourth most widely used antibiotic globally. In recent years, high concentrations of SMX have been detected in wastewater effluents from the pharmaceutical industry. The presence of SMX in water can disrupt essential bacterial cycles crucial to aquatic ecosystems, promote antibiotic resistance in microorganisms, and pose risks to human health. Consequently, there is an urgent need to remove this antibiotic in conventional water treatment processes. The ability of our materials to photodegrade this antibiotic was studied, and the relationship between photocatalytic activity and physico-chemical properties was established.

2. Results and Discussion

2.1. Thermogravimetric Analysis

These analyses make it possible to measure the losses and gains in mass of a sample as a function of the increase in temperature. Differential and gravimetric analyses for uncalcined samples are represented in Figure S1. For the two materials, ZrO_2 - TiO_2 and TiO_2 - ZrO_2 , similar profiles were obtained, with a mass loss of approximately 22% between room temperature and 400 °C, which is due to the dehydration of the water and alcohol adsorbed on the external surface at the lowest temperatures and the elimination of residual water that may remain in the precursors at the higher temperatures [41]. A small gain of mass is observed after 400 °C, which could be attributed to a possible rearrangement of the TiO_2/ZrO_2 structure or the formation of an amorphous to thermodynamically stable anatase crystal phase, leading to some oxygen inclusion from the air [41,42].

2.2. Nitrogen Adsorption–Desorption

Textural properties are very important in the analysis of the photocatalytic performance of materials. Thus, the texture characteristics of titania/zirconia-based materials were examined using nitrogen adsorption/desorption analysis. The detailed textural results of specific surface (S_{BET}), micropore (V_{micro}) and mesopore (V_{meso}) volumes, and pore size (L_0) are listed in Table 1 and the isotherms and pore size distribution are included

in Figure 1. All samples present type II-IV isotherms characteristic of meso-macroporous materials where the defined hysteresis loop manifests as the presence of mesoporosity. Research has revealed that a pore size larger than 2 nm is suitable for facilitating the reactants' penetration into the porous structure of the photocatalyst [43]. The specific surface area of ZrO_2 was $54 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ and increased to $64 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ after the incorporation of TiO_2 . For TiO_2 , it was $90 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, which became $37 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ after the incorporation of ZrO_2 . So, the hydrolysis of the titania precursor into the previously synthesized ZrO_2 creates new mesoporosity whereas the incorporation of ZrO_2 into TiO_2 conversely produces a blockage of the porosity. The results show that the preparation of mixed oxides using the sol-gel method, especially TiO_2 - ZrO_2 , led to the improvement of textural properties, which can improve photocatalytic properties whereby adding 75% of TiO_2 means the mesopore volume is as high as that for pure TiO_2 .

Table 1. Textural properties of materials.

Materials	S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	V_{micro} ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	V_{meso} ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	L_0 (nm)
TiO_2	90	0.029	0.087	3.86
ZrO_2	54	0.022	0.040	2.81
ZrO_2 - TiO_2	37	0.015	0.033	2.68
TiO_2 - ZrO_2	64	0.027	0.087	2.40

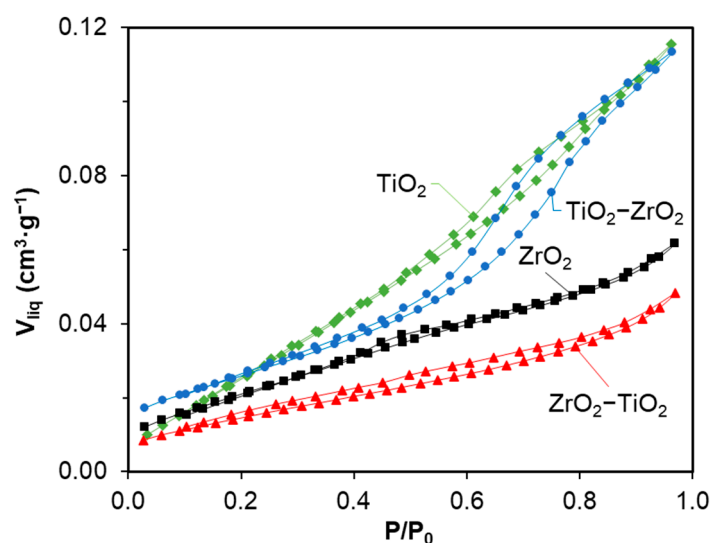


Figure 1. N_2 -adsorption isotherms of samples.

2.3. Scanning Electron Microscopy

The morphology of the samples was analyzed using a scanning electron microscope and the results are represented in Figure 2. For all materials, large spherical particles (around 100–500 nm) were observed to coexist with much smaller ones. The average particle size calculated from the analysis of the SEM images with the software ImageJ (V1.8.0) was 160, 149, and 88 nm for TiO_2 , ZrO_2 - TiO_2 , and TiO_2 - ZrO_2 , respectively. Note from the particle size histogram that most of the particles were around 30–100 nm for TiO_2 and ZrO_2 - TiO_2 , whereas smaller particles with a size lower than 30 nm were obtained for TiO_2 - ZrO_2 and ZrO_2 samples. Homogeneous particles with sizes smaller than 30 nm were also observed by HRTEM for TiO_2 - ZrO_2 (Figure 2f), and HAADF (Figure 2g) and EDX mapping (Figure 2h) showed intimate contact between TiO_2 and ZrO_2 particles.

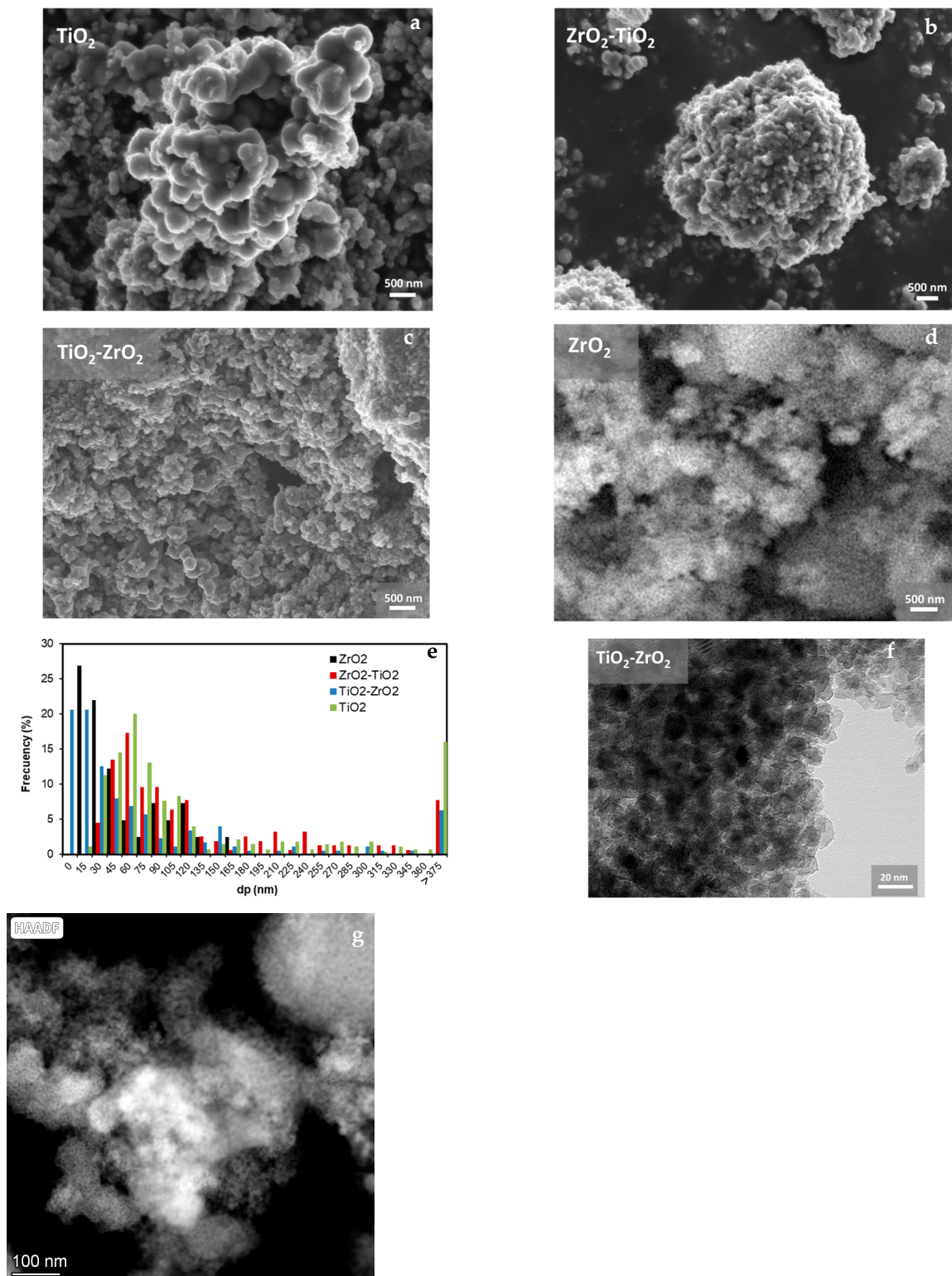


Figure 2. Cont.

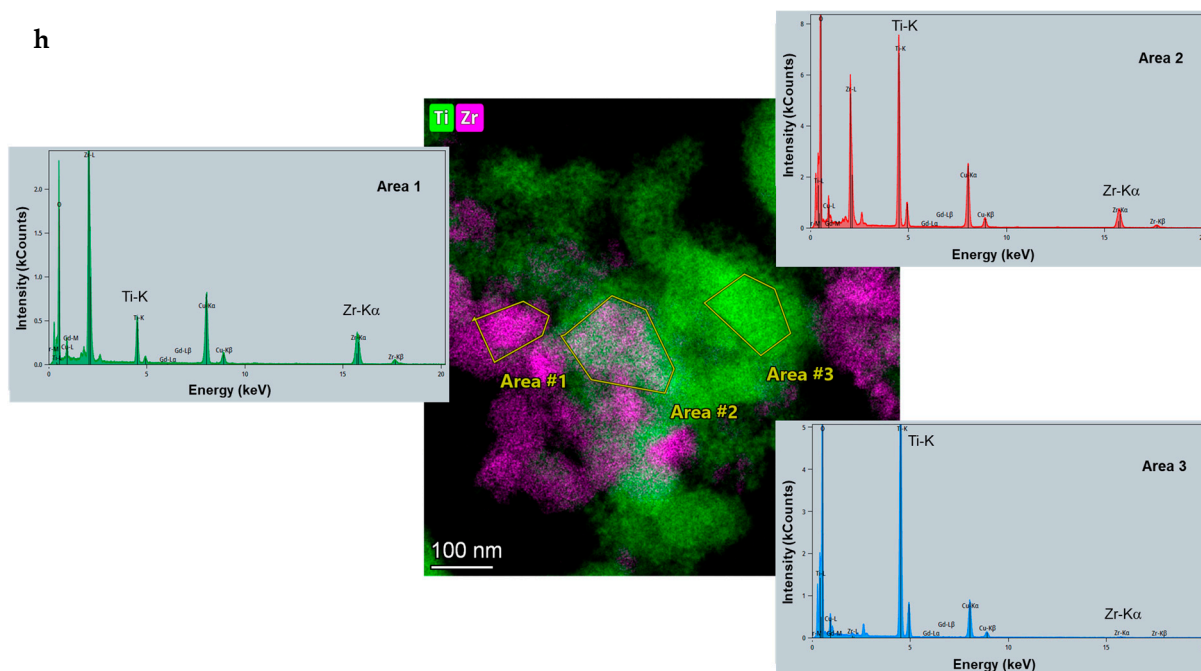


Figure 2. (a–d) SEM images showing the morphology of samples. (e) Particle size distribution obtained by SEM. (f) HRTEM image. (g) HAADF image and (h) EDX mapping of TiO₂-ZrO₂.

2.4. X-Ray Diffraction

XRD was used to study the crystallinity of the samples (Figure 3) and calculate the average crystallite size (d_p) using the Scherrer formula.

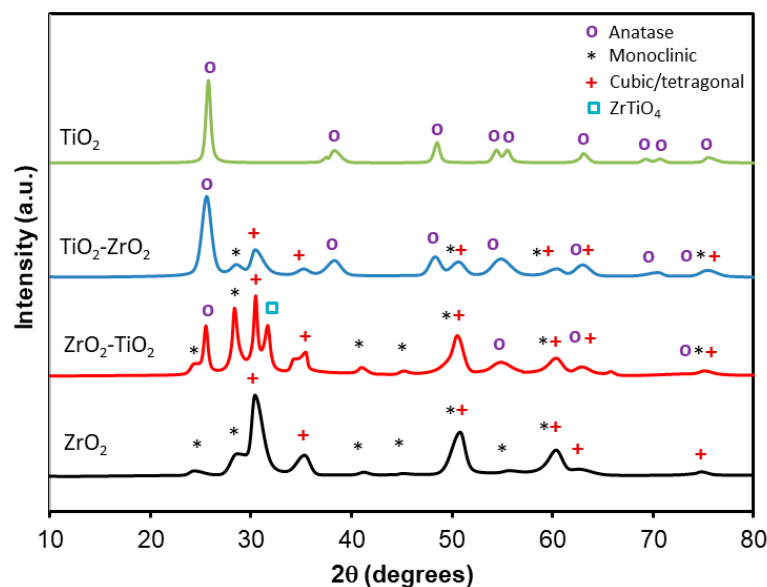


Figure 3. Powder XRD patterns of samples.

The TiO₂ pattern shows characteristic peaks of the Anatase phase at $2\theta = 25.28^\circ, 38.57^\circ, 48.05^\circ, 54.06^\circ, 55.49^\circ, 62.69^\circ, 69.14^\circ, 70.77^\circ,$ and 75.03° corresponding to the (101), (112), (200), (105), (211), (204), (116), (220), and (215) crystallographic planes, respectively [44–47].

The ZrO₂ pattern shows peaks at $2\theta = 24.54^\circ, 28.62^\circ, 41.18^\circ, 50.37^\circ, 55.5^\circ, 60.6^\circ,$ and 74.8° corresponding to (011), (111), (211), (022), (130), and (311) planes of the monoclinic phase [44,48–51] and peaks at $2\theta = 30.36^\circ, 35.3^\circ, 50.37^\circ, 60.61^\circ, 62.70^\circ,$ and 74.5° corre-

sponding to the (101)/(111), (002)/(200), (112)/(220), (211)/(311), (202)/(222), and (400) crystallographic planes of the tetragonal/cubic phase, respectively [32,44,45,48–51].

The patterns of ZrO₂-TiO₂ and TiO₂-ZrO₂ show the characteristic peaks of Anatase TiO₂ as well as those of monoclinic and tetragonal/cubic ZrO₂ [32,44,49]. A difference in intensity of ZrO₂ and TiO₂ peaks is noted in ZrO₂-TiO₂ and TiO₂-ZrO₂ samples; in ZrO₂-TiO₂, ZrO₂ peaks are more intense, whereas for TiO₂-ZrO₂, the opposite is observed, which is ascribed to the difference in the percentages of the two materials. It is important to highlight the appearance of a new peak at $2\theta = 32^\circ$ in the ZrO₂-TiO₂ sample, which corresponds to the (100) crystalline plane of ZrTiO₄ [52].

According to the literature, it is difficult to distinguish the tetragonal/cubic phases of ZrO₂ by XRD because they have similar lattice parameters and peak broadenings $a_0 = 0.5094$ nm and $c_0 = 0.5177$ nm for tetragonal structures and $a_0 = 0.5124$ nm for the cubic structure [50,53]. However, it has been reported that the stability of different ZrO₂ particles strongly depends on the crystal size [32,51]. Several authors have observed that the cubic phase could be stabilized at a particle size below 6 nm [32]. The tetragonal phase is found to be stable at a particle size above 6 nm and below 20 nm. The crystal size of each phase for all samples was calculated by applying the Scherrer equation to the more intense peak of this phase, and the results are included in Table 2. Note that the approximate crystal dimensions for ZrO₂ (tetragonal or cubic) were 6 nm for ZrO₂ and TiO₂-ZrO₂ while it was 11 nm for ZrO₂-TiO₂. Thus, in this case, it seems that tetragonal ZrO₂ was obtained in ZrO₂-TiO₂, whereas tetragonal or cubic ZrO₂ could be stabilized in pure ZrO₂ and TiO₂-ZrO₂. The dp of pure ZrO₂ (both phases) and TiO₂ was 6 and 14 nm, respectively. This size was not modified after the addition of the coupled semiconductor for mixed oxides prepared by the addition of the oxide precursor onto ZrO₂ and TiO₂ previously synthesized particles (6 and 14 nm, respectively). Conversely, the size of the oxide hydrolyzed in the presence of titania or zirconia was affected and depended on the oxide present in the solution. If TiO₂ precursor is added to ZrO₂, the particle size of Anatase decreases from 14 nm to 7 nm, whereas for the ZrO₂ precursor, the trend is the opposite, whereby the particle size of zirconia increases from 6 nm to 11–12 nm.

Table 2. Molar fractions of phases, crystallite size (dp), and d-spacing of the samples determined by XRD.

Sample	Crystal Phase	Molar Fraction (%)	dp (nm)	d-Spacing (nm)
TiO ₂	Anatase	100	14	0.345
ZrO ₂	Tetragonal/cubic	78	6	0.294
	Monoclinic	22	6	0.312
TiO ₂ -ZrO ₂	Anatase	100	7	0.349
	Tetragonal/cubic	51	6	0.294
	Monoclinic	49	6	0.312
ZrO ₂ -TiO ₂	Anatase	100	14	0.349
	Tetragonal/cubic	51	11	0.293
	Monoclinic	49	12	0.313

To determine the possible insertion of Ti or Zr cations on the ZrO₂ or TiO₂ structure, respectively, the d-spacing was calculated using the Bragg law. The d-spacing of pure Anatase TiO₂, m, and c/t ZrO₂ were 0.354, 0.312, and 0.294 nm, respectively, which are consistent with the values stated for these pure phases [54–57]. The insertion of cations of different sizes produces lattice distortions, increasing or decreasing the unit cell parameter if the cations are higher or lower in size. Since the cation size of Zr⁴⁺ (0.072 nm) is fairly higher than that of Ti⁴⁺ (0.061 nm) [58], the cell parameter of titania should increase if Zr ions are introduced to its structure and the cell parameter of zirconia should decrease if Ti ions are introduced to its structure. Note that the cell parameter of zirconia remains unchanged (Table 2) in both mixed oxides, which means that Ti cations are likely not

introduced into the zirconia structure. However, the lattice parameter of titania increases from 0.345 to 0.349 nm in both mixed oxides, which denotes the insertion of Zr cations into the titania structure.

The molar fractions of the monoclinic (X_m) and cubic/tetragonal (X_t) phases (Table 2) were estimated using the Toraya equation [50,59].

$$X_m = \frac{I_m (-111)}{I_m (-111) + I_t (101)} \quad (1)$$

$$X_t = \frac{I_t (101)}{I_m (-111) + I_t (101)} \quad (2)$$

where $I_m (-111)$ is the intensity of monoclinic ZrO_2 peak at 28.62° and $I_t (101)$ is the intensity of tetragonal ZrO_2 peak at $2\theta = 30.36^\circ$.

The results show the presence of a 22% monoclinic phase and a 78% tetragonal/cubic phase for pure ZrO_2 . These findings align with the literature, elucidating that the formation of tetragonal/cubic and monoclinic phases is linked to the calcination temperature; below $400^\circ C$, the tetragonal phase predominates, while above $400^\circ C$, the formation of monoclinic phases begins [60,61]. However, in both mixed oxides, the amount of monoclinic phase increases to 49% (vs. 22% for pure ZrO_2), suggesting that the presence of titania may promote the stabilization of the monoclinic phase.

2.5. UV-Vis Spectroscopy

UV-Vis diffuse reflectance spectra were recorded to study the optical properties of samples and the Kubelka–Munk theory was applied to calculate the band gap (E_g) of samples. For that, $(F(R) \cdot E)^{0.5}$ was plotted as a function of $h\nu$ (Figure 4). It is well known that the band gap value of ZrO_2 depends on the crystal structure. The reported calculated band gaps of monoclinic, tetragonal, and cubic phases are 4.51, 4.11, and 3.84 eV, respectively [62], while the experimental data reported are usually higher at 5.8, 4–5, and 3–4 eV [62,63]. In our case, the band gap obtained for pure zirconia was 4.90 eV, which can indicate that the cubic phase is not obtained, but rather the tetragonal phase is. This result agrees with the XRD where cubic/tetragonal characteristics peaks were detected as the major phase and the crystal size indicated the prevalence of the tetragonal phase. The band gap of pristine Anatase titania was 3.20 eV, as was previously reported in the literature [64].

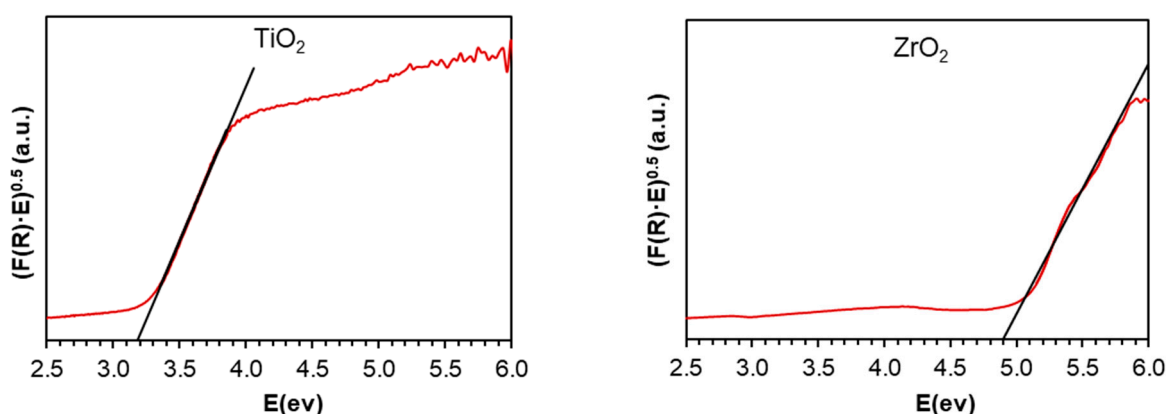


Figure 4. Cont.

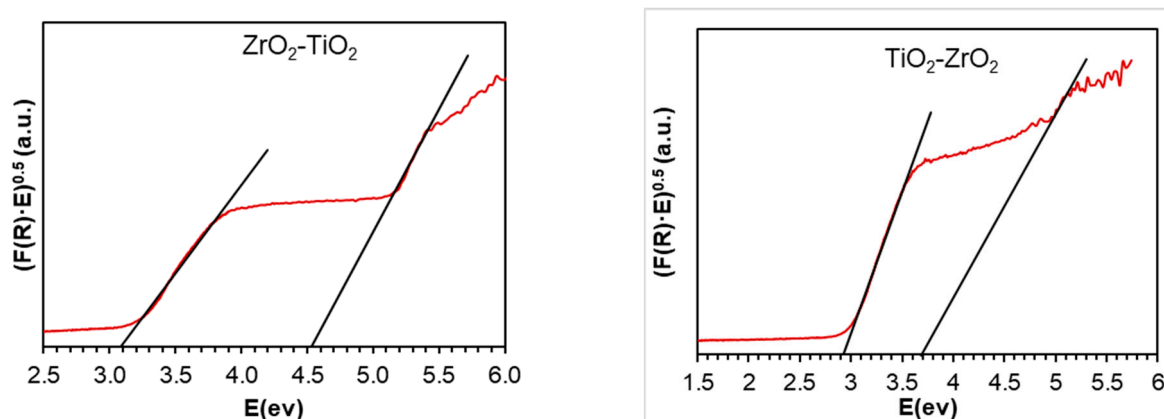


Figure 4. Diffuse reflectance spectra of samples.

In mixed oxides, two defined steps are observed: one at low values and another at higher band gap values attributed to TiO_2 and ZrO_2 , respectively. Note that the intensity of this step is different in both mixed oxides. In $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$, the zirconia step is more pronounced and the titania step is less pronounced than that of $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$, which is due to the quantity of both phases, with 75% $\text{ZrO}_2\text{-25% TiO}_2$ in the first and 25% $\text{ZrO}_2\text{-75% TiO}_2$ in the last one. Moreover, the band gaps of both phases are shifted in both mixed oxides. The titania band gap decreases from 3.20 to 2.93 eV when titania is added to zirconia and 3.08 eV when zirconia is added to titania. This band gap decrease can be attributed to Zr-Ti heterojunction/titania doping with the formation of zirconium titanate due to the presence of the zirconia phase. Similarly, the band gap of zirconia decreases from 4.90 eV to 4.52 eV when zirconia is added to titania ($\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$) and 3.68 eV when titania is added to zirconia ($\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$). Similarly, two direct regions have been observed in the thin films of ZrO_2 [65] and thin films of FeS_2 [66]. The authors explained that these materials have a tail band, which means that there is a high structural disorder in the solid due to an excess of oxygen. This is what explains the decrease in the energy gap. This disordered structure may be a result of the conditions used in the preparation technique. Due to structural defects, some energy levels are introduced into the semiconductor band gap, which allows transitions of lower energy and then leads to a decrease in the band gap energy [65,67].

In our case, according to the XRD results, structural defects led to the formation of a new crystalline phase ZrTiO_4 (Figure 3). However, according to the literature [49], it could also be $\text{ZrO}_{0.35}$, which appears at $2\theta = 22^\circ$ and 25.4° but might be covered by the monoclinic diffraction peak at $2\theta = 25.4^\circ$. These results indicate that our materials demonstrate efficiency and hold promise for yielding favorable outcomes in photocatalysis.

2.6. FTIR Spectroscopy

The Fourier transform infrared (FTIR) spectrophotometry spectra characteristics of the materials are recorded in the range of 4000 to 600 cm^{-1} and presented in Figure 5.

The results show shoulders in the spectra of $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ and $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ around $500\text{--}800\text{ cm}^{-1}$ associated with Ti-O and Zr-O vibrations [68,69]. The bands at 1043 and 1114 cm^{-1} could be assigned to the vibrations of coordinated carbonate ions resulting from the adsorption of carbon dioxide after exposure to the atmosphere [70,71]. These peaks are observed in mixed oxides where the introduction of Zr cations into the titania structure creates a more defective surface with more reach in oxygen vacancies (see XPS) able to perform CO_2 chemisorption [72,73]. The peaks present in all samples located at 1600 cm^{-1} are attributed to the H-O-H stretching modes of the hydroxyl group [68–74]. The band at $2300\text{--}2400\text{ cm}^{-1}$ is associated with the presence of adsorbed CO_2 . The bands at 2880 and 2980 cm^{-1} are attributed to the stretching vibrations of C-H bonds in CH_2 and CH_3 [68], while the broad band around 3272 cm^{-1} present in mixed materials corresponds to the

bending vibrations of the –OH groups attached to the water interlayer adsorbed by the surface [12,74].

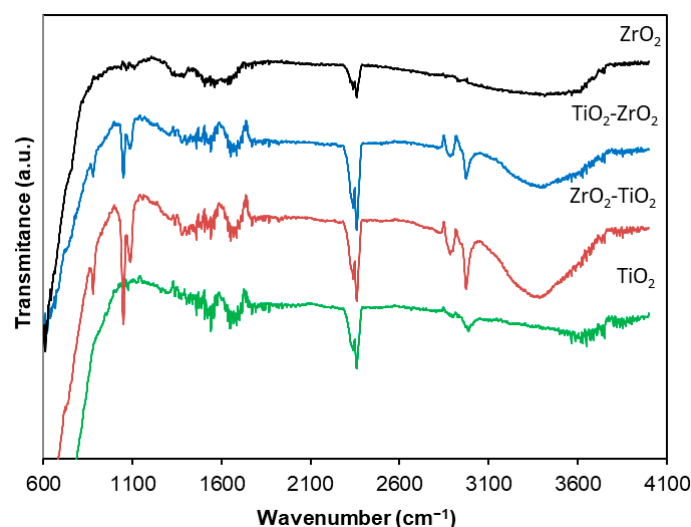


Figure 5. FTIR spectra of samples.

2.7. X-Ray Photoelectron Spectroscopy

The surface chemistry of the samples was studied by XPS, and the O_{1s} , Ti_{2p} , and Zr_{3d} spectral regions are presented in Figure 6. Three peaks are required to deconvolve the O_{1s} region (Figure 6a) assigned to lattice oxygen (O_{lat}) at 529.8 eV, adsorbed oxygen on surface oxygen vacancies (O_{ads}) at 531.1 eV, and C-O species at 532.5 eV [75,76].

The mixed oxides present a higher content of O_{ads} than the TiO_2 sample, denoting more defective surface/oxygen vacancies. It is important to highlight that the TiO_2 - ZrO_2 sample presents an approximately 71% contribution to this peak as it is the one with the highest contribution of all samples. This indicates an oxygen vacancy-rich surface in this sample. This more defective surface is also pointed out by analyzing the Ti_{2p} region (Figure 6b). One peak at 459.9 eV is observed for the pure TiO_2 sample in the $Ti_{2p_{3/2}}$ region attributed to Ti^{4+} . This peak is displaced to lower binding energy for mixed oxides, denoting an electron-rich environment of Ti^{4+} species. A new peak appears at 457.6 eV for the TiO_2 - ZrO_2 sample, which can be ascribed to Ti^{3+} /zirconium titanates species [39], corroborating the more defective surface of this sample. Since the XPS is a superficial technique in which the more external surface is analyzed, this peak may not appear in ZrO_2 - TiO_2 because titanates are not superficial enough or the surface quantity is not high enough for a good signal. Since this peak is also related to oxygen vacancies/ Ti^{3+} , this indicates a more defective surface of the TiO_2 - ZrO_2 sample in comparison with the other ones.

Regarding the $Zr_{3d_{5/2}}$ region, two peaks are observed at 181.6 eV and 182.6 eV for pure ZrO_2 , which are ascribed to Zr^{+4} in stoichiometric ZrO_2 and non-stoichiometric oxides (ZrO_y : $0 < y < 2$), respectively [77]. Two peaks are also required to deconvolve the $Zr_{3d_{5/2}}$ region of the mixed-oxide samples, but the relative intensity of both peaks is different. The contribution of this non-stoichiometric oxide peak was 47.3, 19.6, and 55.8% for ZrO_2 , ZrO_2 - TiO_2 , and TiO_2 - ZrO_2 , respectively. Thus, the TiO_2 - ZrO_2 sample presents a more defective surface, as is denoted by the higher contribution of O_{ads} , Ti^{3+} , and ZrO_y species, which could explain the lower band gap obtained for this sample.

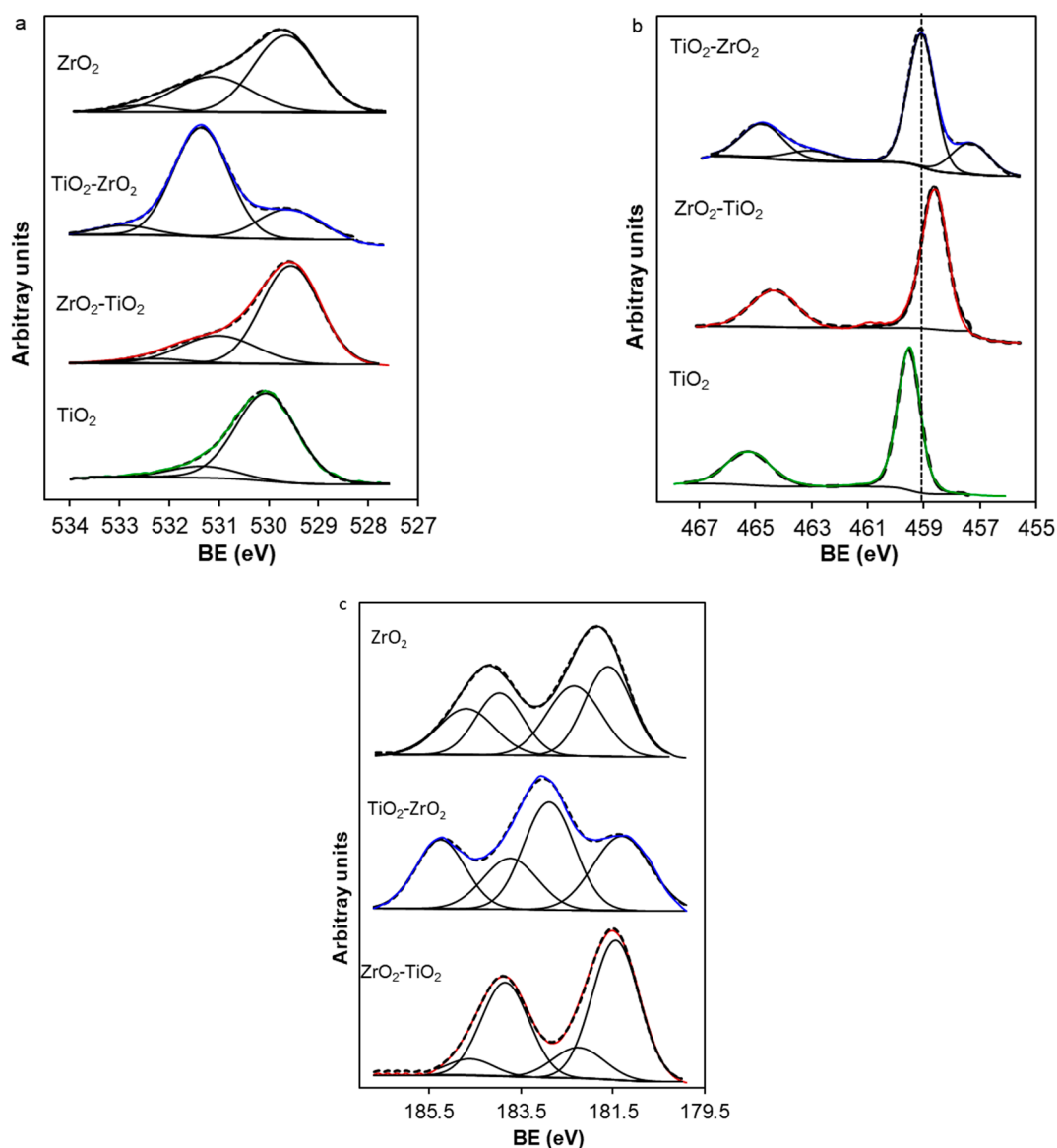


Figure 6. XPS spectra: (a) O_{1s}, (b) Ti_{2p}, and (c) Zr_{3d}.

2.8. Photocatalytic Reaction

The photocatalytic activity of the materials was evaluated using the sulfamethoxazole (SMX) antibiotic as a model wastewater pollutant under two types of irradiation: UV lamp and blue LED light. Pure ZrO₂ and TiO₂ were used as reference materials. Before the catalytic test, the solution pH was adjusted to 7 to be sure that the same conditions were maintained, and the catalyst was saturated with the pollutant in the dark in order to avoid adsorption interferences; the concentration after saturation was fixed at 12 mgL⁻¹.

Figure 7 illustrates the degradation of SMX in terms of irradiation time under UV (a) and blue LED irradiation (b). The ZrO₂, TiO₂, ZrO₂-TiO₂, and TiO₂-ZrO₂ catalysts showed the total degradation of SMX after 480 min, 360 min, 240 min, and 120 min, respectively. Under blue LED irradiation, the degradation percent after 480 min was 18%, 35%, 37% and 76%, respectively.

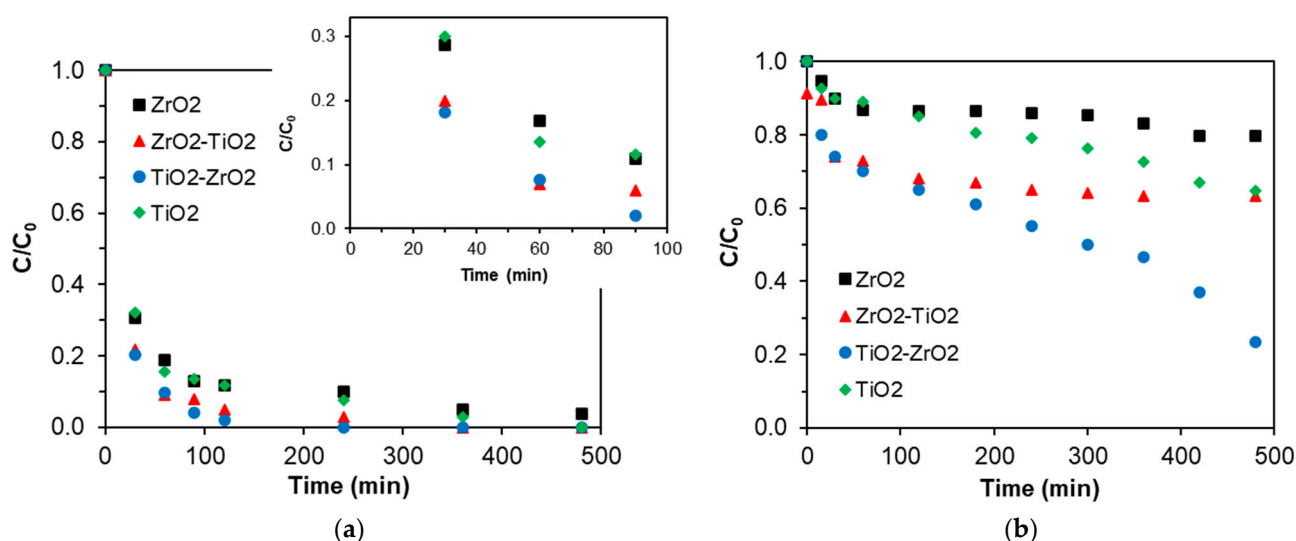
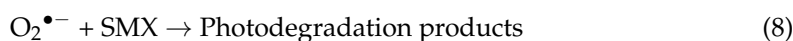
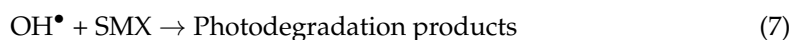


Figure 7. (a) Kinetics of SMX photocatalytic degradation under UV irradiation; (b) kinetics of SMX photocatalytic degradation under blue LED irradiation.

In the literature, the process of photocatalytic degradation of SMX over catalysts can be described as follows [22,49]: The first step requires the adsorption of the pollutant onto the surface of the sample. The exposure of the drug adsorbed by the particles in the presence of blue LED or UV irradiation leads to the generation of electron–hole (e–h⁺) pairs in the catalysts, as indicated in Equation (3). The photogenerated electrons in the catalyst’s conduction band interact with the oxygen molecules adsorbed to form superoxide anion radicals (O₂^{•−}) (Equation (4)). The holes generated in the material’s valence band react with surface hydroxyl groups to produce highly reactive hydroxyl radicals (Equation (5)). These photogenerated holes can lead to the dissociation of water molecules in the aqueous solution, producing radicals (Equation (6)). The highly reactive hydroxyl radicals (OH[•]) and superoxide radicals (O₂^{•−}) can react with SMX adsorbed on the catalyst particles and lead to its degradation, as represented by Equations (7) and (8).



Under UV light, similar degradation activity is obtained for pure TiO₂ and ZrO₂ (89% at 120 min). The zirconium oxide prepared by the simple, economical, and eco-friendly sol-gel method produced interesting results that can be ascribed to the presence of a tetragonal phase, which was reported to have enhanced photocatalytic properties [78,79]. However, under blue LED light, poor degradation was obtained for pure ZrO₂ and TiO₂ ascribed to the highest band gap of these solids, which limits the activity under visible light yet is still an interesting result compared to other studies [80,81].

Higher activity was obtained for the mixed oxides under both types of irradiations regarding pure oxides. However, a significant difference was observed in the photocatalytic activity between ZrO₂-TiO₂ and TiO₂-ZrO₂, which can first be explained by the difference in the molar quantity of titanium dioxide, which is higher in TiO₂-ZrO₂ (75%) than ZrO₂-TiO₂ (25%). Secondly, it is well known that the photocatalytic activity depends on the adsorption capacity of the photocatalyst, and the adsorption capacity increases with surface area and

specific interactions. The activity is highly improved as a result of the improvement of the surface area, electrostatic interactions [82], pore size, and volume [49]. The higher surface area and mesopore volume of $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ explains the big difference between $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ and $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$. Another important factor of photocatalytic activity improvement is the gap energy, which was lower for both materials (2.93 eV for $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ and 3.08 eV for $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$) and resulted in better activity in visible light.

Another key factor to take into account in organic pollutant photocatalytic degradation is the degree of pollutant mineralization since intermediates could pose greater risks than the original pollutant. The mineralization rates of SMX under blue LED were evaluated by measuring the total organic carbon concentration at the initial (TOC_0) and final times (TOC) (Figure 8). Note that mineralization rates follow the same trend as the degradation rates, with the $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ samples obtaining the highest mineralization rate. Nonetheless, since the mineralization of the pollutant is not complete, a toxicity study was carried out using *Vibrio Fischeri* bacteria for the more active sample. The results are shown in Figure 8. The toxicity curve is very similar to the pollutant degradation curve. This fact indicates that the photodegradation of SMX simultaneously leads to a decrease in the polluted water's toxicity.

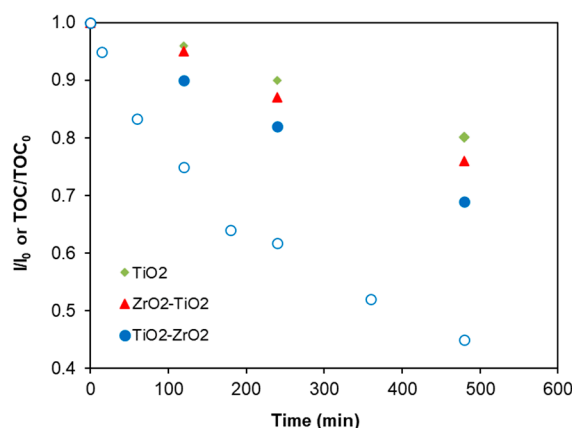


Figure 8. Variation of the total organic carbon concentration and toxicity of solution treated with the synthesized photocatalysts. Close symbol: TOC/TOC_0 ; open symbol: I/I_0 .

According to these results and comparing them to other similar works (Table 3) where either the photocatalysts were prepared with complicated, expensive, or not ecological methods or the photocatalytic reaction was carried out using simple pollutants like dyes and under UV lamps, the sol-gel method used in this work is an interesting method to synthesize photocatalysts for the visible-light degradation of wastewater drugs.

Table 3. Comparison with similar studies in literature.

Catalyst	Catalyst Preparation	Pollutant	Conditions	% Degradation	Ref
Monoclinic ZrO_2	Sol-gel	MO	UV; 110 min;	99%	[49]
Tetragonal ZrO_2	Precipitation-colloidal		Cat. 100 mg/100 mL;	90%	
Cubic ZrO_2	Hydrothermal		Dye 10 ppm	80%	
TiO_2 thin film	Commercial TiO_2	SMX	UV; 420 min; Cat. 400 mg/100 mL; SMX 10 ppm;	97%	[80]

Table 3. Cont.

Catalyst	Catalyst Preparation	Pollutant	Conditions	% Degradation	Ref
Biochar supported TiO ₂	Sol-gel	SMX	UV; 360 min; Cat. 500 mg/100 mL; SMX 10 ppm;	91%	[81]
F-Pd co-doped TiO ₂	microwave-assisted hydrothermal	SMX	Solar; 70 min; Cat.50/50 mL; SMX 30 ppm;	98%	[83]
ZrO ₂ -TiO ₂	Solution combustion technique	OG	UV; 120 min; Cat. 1 g/L; OG 100 ppm	22%	[28]
		AB	UV; 90 min; Cat. 1 g/L; AB 100 ppm	50%	
		RBBR	UV; 120 min; Cat. 1 g/L; RBBR 100 ppm	60%	
		ACG	UV; 120 min; Cat. 1 g/L; ACG 100 ppm	52%	
ZrO ₂ TiO ₂ ZrO ₂ -TiO ₂ TiO ₂ -ZrO ₂	Sol-gel	SMX	Blue LED; 480 min; Cat. 1 g/L; SMX 12 ppm	18% 30% 38% 76%	current work
ZrO ₂ TiO ₂ ZrO ₂ -TiO ₂ TiO ₂ -ZrO ₂	Sol-gel	SMX	UV; 480 min; Cat. 1 g/L; SMX 12 ppm	100% 100% (360 min) 100% (240 min) 100% (120 min)	current work

MO: methyl orange; SMX: sulfamethoxazole; OG: Orange G; AB: Amido Black; RBBR: Remazol Brilliant Blue R; ACG: Alizarin Cyanine Green.

3. Materials and Methods

3.1. Chemicals

The products used are from Sigma Aldrich: Titanium isopropoxide (Ti[OCH(CH₃)₂]₄, 97%), Tetrapropylzirconate (Zr(OCH₂CH₂CH₃)₄, 70%), Propanol (CH₃CH₂CH₂OH, 99%), Ammonia (NH₄OH, 33%), and Sulfamethoxazole (C₁₀H₁₁N₃O₃S).

3.2. Catalyst Preparation

3.2.1. Simple Oxides

Titanium dioxide was prepared by mixing solution S1 containing 0.031 mol of ammonia, 1.58 mol of water, and propanol as the solvent with solution S2 containing 0.1 mol of Titanium isopropoxide and propanol as the solvent. The mixture (S1 and S2) was stirred for 6 h at 60 °C and then aged for 16 h at room temperature. After drying for 8 h at 80 °C, the material was calcined for 1 h at 500 °C (with an increasing temperature of 3 °C min⁻¹). Zirconium oxide was prepared following the same method where 0.05 mol of tetrapropylzirconate was used.

3.2.2. Mixed Oxides

Molar ratios of 75% TiO₂-25% ZrO₂ and 25% TiO₂-75 ZrO₂ were studied in this manuscript. In previous works [39,77], TiO₂-ZrO₂ materials were prepared using more tedious, more expensive, and less eco-friendly methods and tested as photocatalysts under visible light, obtaining an optimal ratio of around 75 TiO₂-25 ZrO₂. For this reason, this molar ratio was selected for this eco-friendlier route. In order to synthesize ZrO₂-TiO₂ with a molar ratio (75–25%), 0.01 mol of TiO₂ was dispersed in water and stirred for 24 h at room temperature. Next, 0.08 mol of tetrapropylzirconate solubilized in propanol was added (which led to 0.03 mol of ZrO₂). The pH was adjusted at 3 using dropwise HCl (0.1 M), and

then the solution was stirred for 24 h at 60 °C. The sample was dried for 8 h at 80 °C and finally calcined for 2 h at 400 °C.

The mixed oxide TiO₂-ZrO₂ with a molar ratio (75–25%) was also prepared using the same method. For that, 0.01 mol of ZrO₂ was dispersed in water and stirred for 24 h at room temperature; then, 0.11 mol of titanium isopropoxide solubilized in propanol was added. The pH was adjusted to 3 and the solution was stirred for 24 h at 60 °C. The sample was dried for 8 h at 80 °C and finally calcined for 2 h at 400 °C.

3.2.3. Catalysts Characterization

Thermogravimetric (TG) analysis of the samples was performed on a LINSEIS.STA.PT 1600 using 8 mg of the catalyst in a flow of air with a Mettler TA 4000 system from 25 to 800 °C at a heating rate of 10 °C·min⁻¹. The textural properties were determined by adsorption/desorption of N₂ at -196 °C using quantachrome Nova 1000 equipment. Before adsorption, the sample was outgassed at 250 °C overnight. The surface area (S_{BET}) was calculated according to the Brunauer–Emmett–Teller (BET) method. The morphology of samples was studied using scanning electron microscopy (SEM) using a LEO (Carl Zeiss) GEMINI-1530 microscope. The crystallinity of samples was determined by powder X-ray diffraction (XRD) on a Rigaku-Miniflex 600 apparatus equipped with a copper anode (λ Kα = 1.5406 Å) and a graphite monochromator. The analyses were carried out at room temperature in the 2θ range between 10° and 80° with a step of 0.04° and an acquisition time of 2 s. The average powder crystallite sizes (D) of the dried materials after heat treatment were estimated using the Scherrer equation with the full width at half maximum (FWHM) of the most intense peak [84,85]:

$$D = k\lambda/(\beta \cdot \cos\theta) \quad (9)$$

where D is the crystal size (nm), k is the Scherrer constant, λ is the monochromatic radiation wavelength (nm), θ is the Bragg angle (rad), and β is the peak width (rad).

Optical absorption spectra were collected on a double-beam UV-Visible spectrophotometer (CARY 5E from VARIAN, Varian (Madrid, Spain)) equipped with a Praying Mantis diffuse reflectance accessory (DRS). The band gap (E_g) of samples was calculated from the reflectance spectra using the Kubelka–Munk (KM) method. The FTIR spectra of solid samples were recorded using an Agilent Technologies Cary 60 series FTIR spectrometer with ATR accessories in the measurement range of 400–4000 cm⁻¹. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) was carried out using a Kratos Axis Ultra-DLD spectrometer equipped with a hemispherical electron analyzer connected to a DLD (delay-line detector) and an Al-Kα monochromator with a power rating of 600 W. The X-ray source employed was a Mg/Al double anode with a power output of 450 W.

3.2.4. Photocatalytic Tests

Initially, the photoreactor used in this study was equipped with a low-pressure mercury vapor lamp, which operates at near room temperature. The UV lamp is a pen lamp with a diameter of 6.5 mm and a length of 53.8 mm and is protected from the solution by a quartz tube placed in an axial position. The excitation of the mercury atoms allows the emission of radiation by dint of the electric discharge between the electrodes. Monochromatic radiation of 254 nm is emitted by a low-pressure mercury vapor lamp (TNN 15/32, nominal power 15 W). Furthermore, the reaction was carried out using a glass photoreactor placed inside an LEDBOX composed of two blue LEDs (λ = 465 nm, 40 W power). In both cases, the antibiotic drug “sulfamethoxazole C₁₀H₁₁N₃O₃S” (SMX) was selected as a model pollutant as it is a sulfonamide antibiotic commonly used for treating urinary tract infections, toxoplasmosis, and sinusitis [86]. The degradation kinetics was followed by UV-Vis spectroscopy using a previously calibrated UV-Vis spectrophotometer. Catalytic photodegradation was carried out using 0.1 g of the photocatalyst, previously saturated with the pollutant in the dark to avoid the influence of the different adsorption performances of each sample on the evolution of the SMX concentration. The samples were kept

in contact for 2 days. The concentration was measured at the beginning and end of the day. Since the porosity and volume of mesopores for the adsorption of the samples were low, the adsorption quantity was low and equilibrium was reached after the first day. For example, the initial concentration for the TiO₂ sample was 12 mg/L at the beginning and 11.8 at the end of the first day. At the end of the second day, it was 11.8 mg/L. One day is enough to achieve equilibrium; however, we used a duration of 2 days to ensure saturation. After the 48 h for adsorption equilibrium, the solution concentration was measured by spectrophotometer UV and a few drops of the SMX solution were added until 12 mg/L was reached. Then, the lamps were switched on, and this timepoint was considered the starting degradation time; at regular intervals, an equal sample was taken from the reactor and filtered, and the concentration was measured by UV spectrometry.

The mineralization degrees after each photocatalytic test under blue LED were estimated by measuring the total organic carbon (TOC) using a Shimadzu V-CSH analyzer with an ASI-V autosampler and subtracting the inorganic carbon value in each sample from the total carbon value. Finally, toxicity tests of the solutions of the best photocatalyst were performed using the normalized biotest (UNE/EN/ISO 11345-2 [87]) of luminescent inhibition of *Vibrio Fischeri* bacteria using the LUMISTox 300 system (Dr.Lange GmbH, Hannover, Germany) with a LUMISTherm incubator. Toxicity was quantified as the inhibition (I) percentage after 15 min of exposure in reference to a stock saline solution.

4. Conclusions

In this work, ZrO₂, TiO₂, TiO₂-ZrO₂, and ZrO₂-TiO₂ were successfully synthesized using the simple sol-gel method, characterized, and used in the photocatalytic degradation of Sulfamethoxazole (SMX). SEM, XRD, UV-Vis, N₂ adsorption/desorption, FTIR, ATG, and XPS characterization confirmed the successful formation of mixed oxides. Notably, XRD confirmed the insertion of zirconia into the titania crystal structure when XPS revealed a high presence of oxygen vacancies and defects on the surface of the mixed oxides, particularly the TiO₂-ZrO₂ sample, which improved the textural and structural properties and induced enhanced photocatalytic properties. Among the synthesized materials, TiO₂-ZrO₂ showed the highest degradation efficiency for SMX under both UV and blue LED irradiation with 100% and 76%, respectively. Furthermore, the results of the mineralization degree and toxicity correlated well with the degradation results.

Supplementary Materials: The following supporting information can be downloaded at: <https://www.mdpi.com/article/10.3390/catal14110784/s1>, Figure S1: TGA spectrum of materials.

Author Contributions: Formal analysis, investigation, formal analysis, Z.B.; conceptualization, supervision, validation, methodology, S.E.K.; formal analysis, investigation, data curation, A.I.M.-R.; investigation, S.B.; investigation, C.Z.-C.; supervision, project administration, A.F.P.-C.; validation, resources, F.C.-M.; writing—original draft preparation, writing—review and editing, funding acquisition, conceptualization, methodology, validation, E.B.-G. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This research was funded by Consejería de Universidad, Investigación e Innovación and ERDF Andalusia Program 2021–2027, grant number C-EXP-247-UGR23, and MICIU/AEI/10.13039/501100011033, grant numbers PID2021-127803OB-I00, CNS2023-144680, and RYC2020-029301-I.

Data Availability Statement: The dataset is available upon request from the authors.

Acknowledgments: The authors acknowledge the support of Grant C-EXP-247-UGR23 funded by Consejería de Universidad, Investigación e Innovación and by the ERDF Andalusia Program 2021–2027, and Grants PID2021-127803OB-I00 and CNS2023-144680 funded by MICIU/AEI/10.13039/501100011033, “ERDF A way of making Europe”, and “European Union NextGenerationEU/PRTR”, respectively. The authors are also grateful to the Erasmus Mundus Program for financing Zineb Bensmaine’s mobility to the University of Granada. We are grateful to the financial support of the National Research Fund-Algeria (DGRSDT/MESRS). Esther Bailón García is grateful for her grant RYC2020-029301-I funded by MCIN/AEI/10.13039/501100011033 and “ESF Investing in your future”.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflicts of interest.

References

1. Muralikrishna, I.V.; Manickam, V. Industrial wastewater treatment technologies, recycling, and reuse. In *Environmental Management*; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2017; pp. 295–336.
2. Oller, I.; Malato, S.; Sánchez-Pérez, J. Combination of advanced oxidation processes and biological treatments for wastewater decontamination—A review. *Sci. Total Environ.* **2011**, *409*, 4141–4166. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
3. Ternes, T.A. Analytical methods for the determination of pharmaceuticals in aqueous environmental samples. *TrAC Trends Anal. Chem.* **2001**, *20*, 419–434. [[CrossRef](#)]
4. Kümmerer, K. Introduction: Pharmaceuticals in the environment. In *Pharmaceuticals in the Environment: Sources, Fate, Effects and Risks*; Springer: Berlin/Heidelberg, Germany, 2001; pp. 1–8.
5. Kanakaraju, D.; Glass, B.D.; Oelgemöller, M. Titanium dioxide photocatalysis for pharmaceutical wastewater treatment. *Environ. Chem. Lett.* **2013**, *12*, 27–47. [[CrossRef](#)]
6. Kutuzova, A.; Dontsova, T.; Kwapinski, W. Application of TiO₂-Based Photocatalysts to Antibiotics Degradation: Cases of Sulfamethoxazole, Trimethoprim and Ciprofloxacin. *Catalysts* **2021**, *11*, 728. [[CrossRef](#)]
7. Wang, J.; Wang, S. Removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) from wastewater: A review. *J. Environ. Manag.* **2016**, *182*, 620–640. [[CrossRef](#)]
8. Liu, Z.H.; Kanjo, Y.; Mizutani, S. Removal mechanisms for endocrine disrupting compounds (EDCs) in wastewater treatment—Physical means, biodegradation, and chemical advanced oxidation: A review. *Sci. Total Environ.* **2009**, *407*, 731–748. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
9. Mojiri, A.; Zhou, J.; Vakili, M.; Van Le, H. Removal performance and optimisation of pharmaceutical micropollutants from synthetic domestic wastewater by hybrid treatment. *J. Contam. Hydrol.* **2020**, *235*, 103736. [[CrossRef](#)]
10. Biñ, A.K.; Sobera-Madej, S. Comparison of the Advanced Oxidation Processes (UV, UV/H₂O₂ and O₃) for the Removal of Antibiotic Substances during Wastewater Treatment. *Ozone-Sci. Eng.* **2012**, *34*, 136–139. [[CrossRef](#)]
11. Zhang, Q.; Du, R.; Tan, C.; Chen, P.; Yu, G.; Deng, S. Efficient degradation of typical pharmaceuticals in water using a novel TiO₂/ONLH nano-photocatalyst under natural sunlight. *J. Hazard. Mater.* **2021**, *403*, 123582. [[CrossRef](#)]
12. Feng, L.; van Hullebusch, E.D.; Rodrigo, M.A.; Esposito, G.; Oturan, M.A. Removal of residual anti-inflammatory and analgesic pharmaceuticals from aqueous systems by electrochemical advanced oxidation processes. A review. *Chem. Eng. J.* **2013**, *228*, 944–964. [[CrossRef](#)]
13. Li, C.; Mei, Y.; Qi, G.; Xu, W.; Zhou, Y.; Shen, Y. Degradation characteristics of four major pollutants in chemical pharmaceutical wastewater by Fenton process. *J. Environ. Chem. Eng.* **2021**, *9*, 104564. [[CrossRef](#)]
14. Adityosulindro, S.; Barthe, L.; Gonzalez-Labrada, K.; Jauregui Haza, U.J.; Delmas, H.; Julcour, C. Sonolysis and sono-Fenton oxidation for removal of ibuprofen in (waste)water. *Ultrason. Sonochem.* **2017**, *39*, 889–896. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
15. Deng, Y.; Zhao, R. Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment. *Curr. Pollut. Rep.* **2015**, *1*, 167–176. [[CrossRef](#)]
16. Lacombe, S.; Tran-Thi, T.; Guillard, C.; Herrmann, J.; Keller-Spitzer, V.; Keller, N.; Maurette, M.; Pichat, P.; Pigot, T.; Pulgarin, C. La photocatalyse pour l'élimination des polluants. *Actual. Chim.* **2007**, *308*, 79.
17. Agrios, A.G.; Pichat, P. State of the art and perspectives on materials and applications of photocatalysis over TiO₂. *J. Appl. Electrochem.* **2005**, *35*, 655–663. [[CrossRef](#)]
18. Vaiano, V.; Sacco, O.; Sannino, D.; Ciambelli, P. Photocatalytic removal of spiramycin from wastewater under visible light with N-doped TiO₂ photocatalysts. *Chem. Eng. J.* **2015**, *261*, 3–8. [[CrossRef](#)]
19. Elmolla, E.S.; Chaudhuri, M. The feasibility of using combined TiO₂ photocatalysis-SBR process for antibiotic wastewater treatment. *Desalination* **2011**, *272*, 218–224. [[CrossRef](#)]
20. Luttrell, T.; Halpegamage, S.; Tao, J.; Kramer, A.; Sutter, E.; Batzill, M. Why is anatase a better photocatalyst than rutile?—Model studies on epitaxial TiO₂ films. *Sci. Rep.* **2014**, *4*, 4043. [[CrossRef](#)]
21. Matos, J.; Montana, R.; Rivero, E.; Escudero, A.; Uzcategui, D. Influence of anatase and rutile phase in TiO₂ upon the photocatalytic degradation of methylene blue under solar irradiation in presence of activated carbon. *Water Sci. Technol.* **2014**, *69*, 2184–2190. [[CrossRef](#)]
22. Pelaez, M.; Nolan, N.T.; Pillai, S.C.; Seery, M.K.; Falaras, P.; Kontos, A.G.; Dunlop, P.S.M.; Hamilton, J.W.J.; Byrne, J.A.; O'Shea, K.; et al. A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications. *Appl. Catal. B Environ.* **2012**, *125*, 331–349. [[CrossRef](#)]
23. Botta, S.G.; Navio, J.A.; Hidalgo, M.C.; Restrepo, G.M.; Litter, M.I. Photocatalytic properties of ZrO₂ and Fe/ZrO₂ semiconductors prepared by a sol-gel technique. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **1999**, *129*, 89–99. [[CrossRef](#)]
24. Xu, Z.; Yang, Q.; Xie, C.; Yan, W.; Du, Y. Structure, luminescence properties and photocatalytic activity of europium doped-TiO₂ nanoparticles. *J. Mater. Sci.* **2005**, *40*, 1539–1541. [[CrossRef](#)]
25. Thabet, S.M.; Abdelhamid, H.N.; Ibrahim, S.A.; El-Bery, H.M. Boosting photocatalytic water splitting of TiO₂ using metal (Ru, Co, or Ni) co-catalysts for hydrogen generation. *Sci. Rep.* **2024**, *14*, 10115. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
26. Li, L.; Chen, X.; Quan, X.; Qiu, F.; Zhang, X. Synthesis of CuO_x/TiO₂ Photocatalysts with Enhanced Photocatalytic Performance. *ACS Omega* **2023**, *8*, 2723–2732. [[CrossRef](#)]
27. Karunakaran, C.; Senthilvelan, S. Photocatalysis with ZrO₂: Oxidation of aniline. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2005**, *233*, 1–8. [[CrossRef](#)]

28. Poliseti, S.; Deshpande, P.A.; Madras, G. Photocatalytic Activity of Combustion Synthesized ZrO₂ and ZrO₂-TiO₂ Mixed Oxides. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2011**, *50*, 12915–12924. [[CrossRef](#)]
29. Kralik, B.; Chang, E.K.; Louie, S.G. Structural properties and quasiparticle band structure of zirconia. *Phys. Rev. B* **1998**, *57*, 163–1829. [[CrossRef](#)]
30. Binitha, N.; Yaakob, Z.; Resmi, R. Influence of synthesis methods on zirconium doped titania photocatalysts. *Open Chem.* **2010**, *8*, 182–187. [[CrossRef](#)]
31. Vishwanathan, V.; Roh, H.-S.; Kim, J.-W.; Jun, K.-W. Surface properties and catalytic activity of TiO₂-ZrO₂ mixed oxides in dehydration of methanol to dimethyl ether. *Catal. Lett.* **2004**, *96*, 23–28. [[CrossRef](#)]
32. Bailón-García, E.; Elmouwahidi, A.; Carrasco-Marín, F.; Pérez-Cadenas, A.F.; Maldonado-Hódar, F.J. Development of Carbon-ZrO₂ composites with high performance as visible-light photocatalysts. *Appl. Catal. B Environ.* **2017**, *217*, 540–550. [[CrossRef](#)]
33. Jiang, B.; Zhang, S.; Guo, X.; Jin, B.; Tian, Y. Preparation and photocatalytic activity of CeO₂/TiO₂ interface composite film. *Appl. Surf. Sci.* **2009**, *255*, 5975–5978. [[CrossRef](#)]
34. Zheng, R.; Meng, X.; Tang, F. Synthesis, characterization and photodegradation study of mixed-phase titania hollow submicrospheres with rough surface. *Appl. Surf. Sci.* **2009**, *255*, 5989–5994. [[CrossRef](#)]
35. McManamon, C.; Holmes, J.D.; Morris, M.A. Improved photocatalytic degradation rates of phenol achieved using novel porous ZrO₂-doped TiO₂ nanoparticulate powders. *J. Hazard. Mater.* **2011**, *193*, 120–127. [[CrossRef](#)]
36. Sandoval, S.; Yang, J.; Alfaro, J.G.; Liberman, A.; Makale, M.; Chiang, C.E.; Schuller, I.K.; Kummel, A.C.; Trogler, W.C. Europium Doped TiO₂ Hollow Nanoshells: Two-Photon Imaging of Cell Binding. *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 4222–4230. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
37. Li, P.; Guo, M.; Qiang, W.; Li, Z.; Wang, C.; Chen, N.; Wang, C.-C.; Wan, C.; Chen, S. Controllable synthesis of cerium zirconium oxide nanocomposites and their application for photocatalytic degradation of sulfonamides. *Appl. Catal. B Environ.* **2019**, *259*, 107–118. [[CrossRef](#)]
38. Ding, P.; Ji, H.; Li, P.; Liu, Q.; Wu, Y.; Guo, M.; Zhou, Z.; Gao, S.; Xu, W.; Liu, W.; et al. Visible-light degradation of antibiotics catalyzed by titania/zirconia/graphitic carbon nitride ternary nanocomposites: A combined experimental and theoretical study. *Appl. Catal. B Environ.* **2022**, *300*, 120633. [[CrossRef](#)]
39. Aguirre-Cortés, J.M.; Munguía-Ubierna, A.; Moral-Rodríguez, A.; Pérez-Cadenas, A.F.; Carrasco-Marín, F.; Bailón-García, E. Size-miniaturization of TiO₂-ZrO₂ coupled semiconductors to develop highly efficient visible- driven photocatalysts for the degradation of drugs in wastewater. *Appl. Surf. Sci.* **2024**, *670*, 160609. [[CrossRef](#)]
40. Hammami, R.; Aïssa, S.B.; Batis, H. Effects of thermal treatment on physico-chemical and catalytic properties of lanthanum manganite LaMnO_{3+y}. *Appl. Catal. A Gen.* **2009**, *353*, 145–153. [[CrossRef](#)]
41. Kite, S.V.; Sathe, D.J.; Kadam, A.N.; Chavan, S.S.; Garadkar, K.M. Highly efficient photodegradation of 4-nitrophenol over the nano-TiO₂ obtained from chemical bath deposition technique. *Res. Chem. Intermed.* **2020**, *46*, 1255–1282. [[CrossRef](#)]
42. Prime, R.B.; Bair, H.E.; Vyazovkin, S.; Gallagher, P.K.; Riga, A. 3. Thermogravimetric analysis (TGA). In *Thermal Analysis of Polymers. Fundamentals and Applications*; Wiley: Hoboken, NJ, USA, 2009; pp. 241–314.
43. Vahid, B.R.; Haghghi, M. Biodiesel production from sunflower oil over MgO/MgAl₂O₄ nanocatalyst: Effect of fuel type on catalyst nanostructure and performance. *Energy Convers. Manag.* **2017**, *134*, 290–300. [[CrossRef](#)]
44. Kambur, A.; Pozan, G.S.; Boz, I. Preparation, characterization and photocatalytic activity of TiO₂-ZrO₂ binary oxide nanoparticles. *Appl. Catal. B Environ.* **2012**, *115–116*, 149–158. [[CrossRef](#)]
45. Zare, M.H.; Mehrabani-Zeinabad, A. Photocatalytic activity of ZrO₂/TiO₂/Fe₃O₄ ternary nanocomposite for the degradation of naproxen: Characterization and optimization using response surface methodology. *Sci. Rep.* **2022**, *12*, 10388. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
46. Ökte, A.N.; Sayımsöz, E. Characterization and photocatalytic activity of TiO₂ supported sepiolite catalysts. *Sep. Purif. Technol.* **2008**, *62*, 535–543. [[CrossRef](#)]
47. Chen, K.; Li, J.; Wang, W.; Zhang, Y.; Wang, X.; Su, H. The preparation of vanadium-doped TiO₂-montmorillonite nanocomposites and the photodegradation of sulforhodamine B under visible light irradiation. *Appl. Surf. Sci.* **2011**, *257*, 7276–7285. [[CrossRef](#)]
48. Wu, C.; Zhao, X.; Ren, Y.; Yue, Y.; Hua, W.; Cao, Y.; Tang, Y.; Gao, Z. Gas-phase photo-oxidations of organic compounds over different forms of zirconia. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2005**, *229*, 233–239. [[CrossRef](#)]
49. Basahel, S.N.; Ali, T.T.; Mokhtar, M.; Narasimharao, K. Influence of crystal structure of nanosized ZrO₂ on photocatalytic degradation of methyl orange. *Nanoscale Res. Lett.* **2015**, *10*, 73. [[CrossRef](#)]
50. Behbahani, A.; Rowshanzamir, S.; Esmailifar, A. Hydrothermal Synthesis of Zirconia Nanoparticles from Commercial Zirconia. *Procedia Eng.* **2012**, *42*, 908–917. [[CrossRef](#)]
51. Jayakumar, S.; Ananthapadmanabhan, P.V.; Thiyagarajan, T.K.; Perumal, K.; Mishra, S.C.; Suresh, G.; Su, L.T.; Tok, A.I.Y. Nanosize stabilization of cubic and tetragonal phases in reactive plasma synthesized zirconia powders. *Mater. Chem. Phys.* **2013**, *140*, 176–182. [[CrossRef](#)]
52. George, A.; Solomon, S.; Thomas, J.K.; John, A. Characterizations and electrical properties of ZrTiO₄ ceramic. *Mater. Res. Bull.* **2012**, *47*, 3141–3147. [[CrossRef](#)]
53. Srinivasan, R.; De Angelis, R.J.; Ice, G.; Davis, B.H. Identification of tetragonal and cubic structures of zirconia using synchrotron x-radiation source. *Mater. Res. Soc.* **1991**, *6*, 1287–1292. [[CrossRef](#)]
54. Kumari, L.; Li, W.; Wang, D. Monoclinic zirconium oxide nanostructures synthesized by a hydrothermal route. *Nanotechnology* **2008**, *19*, 195602. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]

55. Liu, F.; Yan, X.; Chen, X.; Tian, L.; Xia, Q.; Chen, X. Mesoporous TiO₂ nanoparticles terminated with carbonate-like groups: Amorphous/crystalline structure and visible-light photocatalytic activity. *Catal. Today* **2016**, *264*, 243–249. [[CrossRef](#)]
56. Wang, S.; Fang, Y.; Huang, Z.; Xu, H.; Shen, W. The Effects of the Crystalline Phase of Zirconia on C–O Activation and C–C Coupling in Converting Syngas into Aromatics. *Catalysts* **2020**, *10*, 262. [[CrossRef](#)]
57. Das, I.; Chattopadhyay, S.; Mahato, A.; Kundu, B.; De, G. Fabrication of a cubic zirconia nanocoating on a titanium dental implant with excellent adhesion, hardness and biocompatibility. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 59030–59038. [[CrossRef](#)]
58. Kelly, A.; Knowles, K.M. Appendix 7: Crystal Structure Data. In *Crystallography and Crystal Defects*; Wiley: Hoboken, NJ, USA, 2012; pp. 491–498.
59. Toraya, H.; Yoshimura, M.; Somiya, S. Calibration curve for quantitative analysis of the monoclinic-tetragonal ZrO₂ system by X-ray diffraction. *J. Am. Ceram. Soc.* **1984**, *67*, 119–121. [[CrossRef](#)]
60. Heshmatpour, F.; Aghakhanpour, R.B. Synthesis and characterization of nanocrystalline zirconia powder by simple sol–gel method with glucose and fructose as organic additives. *Powder Technol.* **2011**, *205*, 193–200. [[CrossRef](#)]
61. Tahmasebpour, M.; Babaluo, A.A.; Aghjeh, M.K.R. Synthesis of zirconia nanopowders from various zirconium salts via polyacrylamide gel method. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2008**, *28*, 773–778. [[CrossRef](#)]
62. Bhaskar, S.; Awini, E.W.; Kumar, K.H.; Lale, A.; Bernard, S.; Kumar, R. Design of nanoscaled heterojunctions in precursor-derived t-ZrO₂/SiOC (N) nanocomposites: Transgressing the boundaries of catalytic activity from UV to visible light. *Sci. Rep.* **2020**, *10*, 430. [[CrossRef](#)]
63. Khattab, E.-S.R.; Abd El Rehim, S.S.; Hassan, W.M.; El-Shazly, T.S. Band structure engineering and optical properties of pristine and doped monoclinic zirconia (m-ZrO₂): Density functional theory theoretical prospective. *ACS Omega* **2021**, *6*, 30061–30068. [[CrossRef](#)]
64. Honda, M.; Ochiai, T.; Listiani, P.; Yamaguchi, Y.; Ichikawa, Y. Low-Temperature Synthesis of Cu-Doped Anatase TiO₂ Nanostructures via Liquid Phase Deposition Method for Enhanced Photocatalysis. *Materials* **2023**, *16*, 639. [[CrossRef](#)]
65. Chang, S.-M.; Doong, R.-A. Interband Transitions in Sol-Gel-Derived ZrO₂ Films under Different Calcination Conditions. *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 4804–4810. [[CrossRef](#)]
66. Katsumata, H.; Makita, Y.; Kobayashi, N.; Shibata, H.; Hasegawa, M.; Aksenov, I.; Kimura, S.; Obara, A.; Uekusa, S.-I. Optical absorption and photoluminescence studies of β-FeSi₂ prepared by heavy implantation of Fe⁺ ions into Si. *J. Appl. Phys.* **1996**, *80*, 5955–5962. [[CrossRef](#)]
67. Hidalgo, N.; Colon, G.; Botta, S.; Litter, M. Preparation and physicochemical properties of ZrO₂ and Fe/ZrO₂ prepared by a sol–gel technique. *Langmuir* **2001**, *17*, 202–210.
68. Simon, S.M.; George, G.; Chandran, A.; Prakashan, V.P.; Sajna, M.S.; Saritha, A.C.; Biju, P.R.; Joseph, C.; Unnikrishnan, N.V. Morphological and thermal studies of mesoporous TiO₂-ZrO₂ and TiO₂-ZrO₂-polymer composites as potential self cleaning surface. *Mater. Today Proc.* **2020**, *33*, 1327–1332. [[CrossRef](#)]
69. Gao, N.; Zhou, Y.; Fan, M.; Xu, H.; Chen, Y.; Shen, S. Promoting effect and role of alkaline earth metal added to ZrO₂-TiO₂-supported CeO₂ for dichloromethane oxidation. *Chem. Eng. J.* **2020**, *396*, 125193. [[CrossRef](#)]
70. Fang, D.; Luo, Z.; Liu, S.; Zeng, T.; Liu, L.; Xu, J.; Bai, Z.; Xu, W. Photoluminescence properties and photocatalytic activities of zirconia nanotube arrays fabricated by anodization. *Opt. Mater.* **2013**, *35*, 1461–1466. [[CrossRef](#)]
71. Saleem, A.M.; Gnanasaran, S.; Saravanakumar, D.; Rajasekar, S.; Ayeshamariam, A.; Jayachandran, M. Preparation and characterization studies of TiO₂ doped ZrO₂ on ITO nanocomposites for optoelectronic applications. *Mater. Today Proc.* **2021**, *36*, 408–415. [[CrossRef](#)]
72. Pipornpong, W.; Wanbayor, R.; Ruangpornvisuti, V. Adsorption CO₂ on the perfect and oxygen vacancy defect surfaces of anatase TiO₂ and its photocatalytic mechanism of conversion to CO. *Appl. Surf. Sci.* **2011**, *257*, 10322–10328. [[CrossRef](#)]
73. Indrakanti, V.P.; Kubicki, J.D.; Schobert, H.H. Photoinduced activation of CO₂ on TiO₂ surfaces: Quantum chemical modeling of CO₂ adsorption on oxygen vacancies. *Fuel Process. Technol.* **2011**, *92*, 805–811. [[CrossRef](#)]
74. Adam, F.; Chew, T.-S.; Andas, J. Liquid Phase Oxidation of Acetophenone over Rice Husk Silica Vanadium Catalyst. *Chin. J. Catal.* **2012**, *33*, 518–522. [[CrossRef](#)]
75. Bailón-García, E.; Elmouwahidi, A.; Álvarez, M.A.; Carrasco-Marín, F.; Pérez-Cadenas, A.F.; Maldonado-Hódar, F.J. New carbon xerogel-TiO₂ composites with high performance as visible-light photocatalysts for dye mineralization. *Appl. Catal. B Environ.* **2017**, *201*, 29–40. [[CrossRef](#)]
76. Gao, L.S.; Zhang, S.N.; Zou, X.; Wang, J.; Su, J.; Chen, J.S. Oxygen Vacancy Engineering of Titania-Induced by Sr²⁺ Dopants for Visible-Light-Driven Hydrogen Evolution. *Inorg. Chem.* **2021**, *60*, 32–36. [[CrossRef](#)]
77. Hamad, H.; Bailón-García, E.; Pérez-Cadenas, A.F.; Maldonado-Hódar, F.J.; Carrasco-Marín, F. ZrO₂-TiO₂/Carbon core-shell composites as highly efficient solar-driven photo-catalysts: An approach for removal of hazardous water pollutants. *J. Environ. Chem. Eng.* **2020**, *8*, 104350. [[CrossRef](#)]
78. Reddy, C.V.; Babu, B.; Reddy, I.N.; Shim, J. Synthesis and characterization of pure tetragonal ZrO₂ nanoparticles with enhanced photocatalytic activity. *Ceram. Int.* **2018**, *44*, 6940–6948. [[CrossRef](#)]
79. Mishra, S.; Debnath, A.K.; Muthe, K.P.; Das, N.; Parhi, P. Rapid synthesis of tetragonal zirconia nanoparticles by microwave-solvothermal route and its photocatalytic activity towards organic dyes and hexavalent chromium in single and binary component systems. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* **2021**, *608*, 125551. [[CrossRef](#)]

80. Ahmed, O.; Pons, M.-N.; Lachheb, H.; Houas, A.; Zahraa, O. Degradation of sulfamethoxazole by photocatalysis using supported TiO₂. *Sustain. Environ. Res.* **2014**, *24*, 381–387.
81. Kim, J.R.; Kan, E. Heterogeneous Photocatalytic Degradation of Sulfamethoxazole in Water Using a Biochar-Supported TiO₂ Photocatalyst. *J. Environ. Manag.* **2016**, *180*, 94–101. [[CrossRef](#)]
82. Hamad, H.; Bailón-García, E.; Maldonado-Hódar, F.J.; Pérez-Cadenas, A.F.; Carrasco-Marín, F.; Morales-Torres, S. Synthesis of Ti_xO_y nanocrystals in mild synthesis conditions for the degradation of pollutants under solar light. *Appl. Catal. B Environ.* **2019**, *241*, 385–392. [[CrossRef](#)]
83. Jahdi, M.; Mishra, S.B.; Nxumalo, E.N.; Mhlanga, S.D.; Mishra, A.K. Smart pathways for the photocatalytic degradation of sulfamethoxazole drug using F-Pd co-doped TiO₂ nanocomposites. *Appl. Catal. B Environ.* **2020**, *267*, 118716. [[CrossRef](#)]
84. Monshi, A.; Foroughi, M.R.; Monshi, M.R. Modified Scherrer Equation to Estimate More Accurately Nano-Crystallite Size Using XRD. *World J. Nano Sci. Eng.* **2012**, *2*, 154–160. [[CrossRef](#)]
85. Szepesi, C.J.; Adair, J.H.; Chan, H. High Yield Hydrothermal Synthesis of Nano-Scale Zirconia and YTZP. *J. Am. Ceram. Soc.* **2011**, *94*, 4239–4246. [[CrossRef](#)]
86. Balarak, D.; Mostafapour, F.K. Batch equilibrium, kinetics and thermodynamics study of sulfamethoxazole antibiotics onto *Azolla filiculoides* as a novel biosorbent. *Br. J. Pharm. Res.* **2016**, *13*, 1–14. [[CrossRef](#)]
87. ISO 11348-2:2007/Amd 1:2018; Water Quality—Determination of the Inhibitory Effect of Water Samples on the Light Emission of *Vibrio Fischeri* (Luminescent Bacteria Test)—Part 2: Method Using Liquid-Dried Bacteria—Amendment 1. ISO: Geneva, Switzerland, 2018. Available online: <https://www.une.org/encuentra-tu-norma/busca-tu-norma/norma?c=N0062815> (accessed on 31 October 2024).

Disclaimer/Publisher’s Note: The statements, opinions and data contained in all publications are solely those of the individual author(s) and contributor(s) and not of MDPI and/or the editor(s). MDPI and/or the editor(s) disclaim responsibility for any injury to people or property resulting from any ideas, methods, instructions or products referred to in the content.

Résumé

Notre étude porte sur la dégradation photocatalytique des polluants pharmaceutiques tels que l'ibuprofène, le sulfaméthoxazole et le bleu de méthylène, sous irradiation UV et LED bleue, en utilisant des photocatalyseurs à base de titane et de zirconium. Deux séries de matériaux ont été exploitées dans le but de l'obtention des core@shell: des matériaux blancs préparés par sol-gel et des matériaux noirs préparés par voie solvothermale. Les résultats des caractérisations de la série des matériaux ZrO_2 , TiO_2 , ZrO_2-TiO_2 et TiO_2-ZrO_2 préparés par la méthode sol-gel ont montré: la coexistence de ZrO_2 monoclinique et tétragonal en plus de la phase anatase pour TiO_2 , une réduction de la largeur de bande interdite et une modification des caractéristiques texturales due à la formation d'oxydes mixtes et des surfaces riches en lacunes d'oxygène tandis que l'obtention de la morphologie core@shell n'a pas été réussie. Cette série a donné d'excellents résultats photocatalytiques de la dégradation des polluants pharmaceutiques et une meilleure activité photocatalytique est obtenue en présence de TiO_2-ZrO_2 . D'autre part la série des matériaux noirs BTi, BZr, BZr-Ti, BTi-Cs, BZr-Cs et B(Zr-Ti)-Cs ont été préparés avec succès par la méthode solvothermale avec l'obtention de la morphologie core@shell constituée de sphères de carbone en présence de la phase cubique pour ZrO_2 et anatase pour TiO_2 , la réduction de la bande interdite et l'amélioration des propriétés texturales. Les performances photocatalytiques ont été étudiées en utilisant le sulfaméthoxazole (SMX) comme polluant modèle sous irradiation LED bleue. Cette série a donné des résultats photocatalytiques prometteurs et le meilleur photocatalyseur était le B(Zr-Ti)-Cs.

Abstract

Our study focuses on the photocatalytic degradation of pharmaceutical pollutants such as ibuprofen, sulfamethoxazole and methylene blue under UV and blue LED irradiation using titanium and zirconium based photocatalysts. Two series of materials were exploited for the purpose of obtaining core@shell: white materials prepared by sol-gel and black materials prepared by solvothermal route. The results of the characterizations of the series of ZrO_2 , TiO_2 , ZrO_2-TiO_2 and TiO_2-ZrO_2 materials prepared by the sol-gel method showed: the coexistence of monoclinic and tetragonal ZrO_2 in addition to the anatase phase for TiO_2 , a reduction in the band gap and a modification of the textural characteristics due to the formation of mixed oxides and surfaces rich in oxygen vacancies while the obtaining of the core@shell morphology was not successful. This series has given excellent photocatalytic results of degradation of pharmaceutical pollutants and better photocatalytic activity is obtained in the presence of TiO_2-ZrO_2 . On the other hand, the series of black materials BTi, BZr, BZr-Ti, BTi-Cs, BZr-Cs and B(Zr-Ti)-Cs were successfully prepared by the solvothermal method with the obtaining of the core@shell morphology consisting of carbon spheres in the presence of the cubic phase for ZrO_2 and anatase for TiO_2 , the reduction of the band gap and the improvement of the textural properties. The photocatalytic performances were studied using sulfamethoxazole (SMX) as a model pollutant under blue LED irradiation. This series gave promising photocatalytic results and the best photocatalyst was B(Zr-Ti)-Cs.

ملخص

تتناول دراستنا تحليل الملوثات الدوائية مثل الإيبوبروفين والسلفاميثوكسازول والزرقاء الميثيلين، والتي تعتبر ملوثات مائية، باستخدام عملية التحفيز الضوئي تحت إشعاع الأشعة فوق البنفسجية والضوء الأزرق LED، وذلك باستخدام محفزات ضوئية تعتمد على التيتانيوم والزركونيوم. تم تحضير سلسلتين من المواد بهدف الحصول على بنية قلب-قشرة: مواد بيضاء تم تحضيرها بطريقة السول-جل ومواد سوداء تم تحضيرها بطريقة الحرارية المائية. أظهرت نتائج تحليل سلسلة المواد ZrO_2 و TiO_2 و ZrO_2-TiO_2 و TiO_2-ZrO_2 التي تم تحضيرها بطريقة السول-جل وجود طورين متزامنين من ZrO_2 أحادي الميل والطور التتراغونالي بالإضافة إلى طور الأاناتاز لـ TiO_2 ، وانخفاض في عرض فجوة الطاقة وتعديل في الخصائص التركيبية بسبب تكوين أكاسيد مختلطة وسطوح غنية بالفراغات الأكسجينية، في حين لم يتم الحصول على الشكل البلوري للقلب-القشرة. أظهرت هذه السلسلة نتائج تحفيز ضوئي ممتازة في تحليل الملوثات الدوائية، حيث حقق TiO_2-ZrO_2 أفضل نشاط تحفيزي ضوئي. من ناحية أخرى، تم تحضير سلسلة المواد السوداء BTi، BZr، BZr-Ti، BTi-Cs، BZr-Cs و B(Zr-Ti)-Cs بنجاح باستخدام الطريقة الحرارية المائية، مما أدى إلى الحصول على بنية قلب-قشرة مع نواة كربونية من الكربون ووجود الطور المكعب لـ ZrO_2 والطور الأاناتاز لـ TiO_2 ، وانخفاض في عرض فجوة الطاقة وتحسين الخصائص التركيبية. تم دراسة الأداء التحفيزي الضوئي باستخدام السلفاميثوكسازول (SMX) كملوث نموذجي تحت إشعاع LED أزرق. أظهرت هذه السلسلة نتائج واعدة في التحفيز الضوئي، وكان أفضل محفز هو B(Zr-Ti)-Cs.