

THÈSE

en vue de l'obtention du : **DOCTORAT**

Centre de Recherche : Eau, Ressources Naturelles, Changement Climatique, Matériaux, Nanomatériaux, Environnement, Développement Durable.

Structure de Recherche : Laboratoire de Spectroscopie, Modélisation moléculaire, Matériaux, Nanomatériaux, Eau Et Environnement.

Discipline : Chimie

Spécialité : Science des matériaux et environnement

Présentée et Soutenue le : 22/07/2023

par :

Soukayna BELEKBIR

Étude de la dégradation photocatalytique du phénol par des nanomatériaux M/TiO₂ sous UV-Vis et UV : Interactions et applications environnementales

Devant le JURY :

Abdelaziz LAGHZIZIL	PES	Faculté des Sciences, Université Mohammed V de Rabat,	Président
Saloua SEBBAHI	PES	Faculté des Sciences, Université Mohammed V de Rabat,	Rapporteur/Examineur
Brahim SALLEK	PES	Faculté des Sciences Université Ibn Tofail- Kénitra	Rapporteur/Examineur
Mohammed ALAOUI	PES	Faculté des Sciences, Université Mohammed V de Rabat	Rapporteur/Examineur
EL BELGHITI			
Mohammed EL AZZOUZI	PES	Faculté des Sciences, Université Mohammed V de Rabat	Invité
Mohammed DAHHOU	PA	Faculté des Sciences, Université Mohammed V de Rabat	Invité
Moisés CANLE LÓPEZ	PES	Faculté des Sciences & CICA, Université de Coruña, Espagne	Co-Directeur de Thèse
Adnane EL HAMIDI	PH	Faculté des Sciences, Université Mohammed V de Rabat	Co-Directeur de Thèse
Souad EL HAJJAJI	PES	Faculté des Sciences, Université Mohammed V de Rabat	Directrice de Thèse

Année Universitaire : 2023 - 24

THÈSE

en vue de l'obtention du : **DOCTORAT**

Centre de Recherche : Eau, Ressources Naturelles, Changement Climatique, Matériaux, Nanomatériaux, Environnement, Développement Durable.

Structure de Recherche : Laboratoire de Spectroscopie, Modélisation moléculaire, Matériaux, Nanomatériaux, Eau Et Environnement.

Discipline : Chimie

Spécialité : Science des matériaux et environnement

Présentée et Soutenue le : 22/07/2023

par :

Soukayna BELEKBIR

Étude de la dégradation photocatalytique du phénol par des nanomatériaux M/TiO₂ sous UV-Vis et UV : Interactions et applications environnementales

Devant le JURY :

Abdelaziz LAGHZIZIL	PES	Faculté des Sciences, Université Mohammed V de Rabat,	Président
Saloua SEBBAHI	PES	Faculté des Sciences, Université Mohammed V de Rabat,	Rapporteur/Examinateur
Brahim SALLEK	PES	Faculté des Sciences Université Ibn Tofail- Kénitra	Rapporteur/Examinateur
Mohammed ALAOUI EL BELGHITI	PES	Faculté des Sciences, Université Mohammed V de Rabat	Rapporteur/Examinateur
Mohammed EL AZZOUZI	PES	Faculté des Sciences, Université Mohammed V de Rabat	Invité
Mohammed DAHHOU	PA	Faculté des Sciences, Université Mohammed V de Rabat	Invité
Moisés CANLE LÓPEZ	PES	Faculté des Sciences & CICA, Université de Coruña, Espagne	Co-Directeur de Thèse
Adnane EL HAMIDI	PH	Faculté des Sciences, Université Mohammed V de Rabat	Co-Directeur de Thèse
Souad EL HAJJAJI	PES	Faculté des Sciences, Université Mohammed V de Rabat	Directrice de Thèse

Résumé

La présente thèse traite de la dégradation photocatalytique du phénol en solution aqueuse à l'aide de TiO_2 imprégné en surface ($M = \text{Cu}, \text{Cr}, \text{V}, \text{Co}$) sous irradiation UV-Vis (366 nm) et UV (254 nm). Des photocatalyseurs nanométriques ont été préparés à partir de $\text{TiO}_2\text{-P25}$ par imprégnation humide et caractérisés par diverses techniques, notamment la diffraction des rayons X, la fluorescence des rayons X, la microscopie électronique à transmission, la spectroscopie de réflectance diffuse UV-Vis, la spectroscopie Raman et les études d'adsorption. Les photocatalyseurs modifiés présentaient une stabilité structurale et morphologique, avec des isothermes d'adsorption-désorption de N_2 de type IV et une petite boucle H3 près de la pression relative maximale. L'activité photocatalytique a été suivie à l'aide de la spectroscopie UV-Vis et de la HPLC-UV, avec un modèle cinétique d'ordre un ajustant les données expérimentales. Le photocatalyseur le plus efficace s'est avéré être $\text{Cu (0,1 \%)/TiO}_2\text{-P25}$ sous irradiation à 366 nm et $\text{Co (0,1 \%)/TiO}_2$ sous irradiation NUV-Vis. L'analyse de l'élimination du COT a montré une minéralisation presque quantitative pour tous les matériaux testés sous irradiation à 366 nm, tandis que l'irradiation à 254 nm a conduit à une élimination maximale du COT d'environ 30 %. Les photoproduits et les photoproduits intermédiaires ont été identifiés par HPLC-MS, et des voies réactionnelles appropriées ont été proposées. L'efficacité énergétique du processus a été analysée, révélant que les lampes UV sont supérieures aux lampes UVA, et que l'efficacité du catalyseur imprégné en surface varie dans l'ordre $\text{Cu} > \text{V} > \text{Cr}$ pour $\text{TiO}_2\text{-P25}$ et $\text{Co(0,1 \%)/TiO}_2$ étant le plus efficace sous irradiation NUV-Vis. Cette recherche contribue au développement de photocatalyseurs stables et efficaces pour la dégradation des polluants en solutions aqueuses, avec des applications potentielles dans la dépollution environnementale.

Mots-clefs (5) : Photocatalyse, dégradation du phénol, imprégnation du TiO_2 , Irradiation UV-Vis, Solution aqueuse.

Abstract

This study investigates the photocatalyzed degradation of phenol in aqueous solution using surface-impregnated TiO₂ (M = Cu, Cr, V, Co) under UV-Vis (366 nm) and UV (254 nm) irradiation. Nanosized photocatalysts were prepared from TiO₂-P25 by wet impregnation and characterized by various techniques, including X-ray diffraction, X-ray fluorescence, transmission electron microscopy, UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy, Raman spectroscopy, and adsorption studies. The modified photocatalysts exhibited structural and morphological stability, with type IV N₂ adsorption-desorption isotherms and a small H₃ loop near the maximum relative pressure. The photocatalytic activity was monitored using UV-Vis spectroscopy and HPLC-UV, with a first-order kinetic model fitting the experimental data. The most effective photocatalyst was found to be Cu (0.1%)/TiO₂-P25 under 366 nm irradiation and Co (0.1%)/TiO₂ under NUV-Vis irradiation. TOC removal analysis showed almost quantitative mineralization for all tested materials under 366 nm irradiation, while 254 nm irradiation led to maximal TOC removal of approximately 30%. Photoproducts and intermediate photoproducts were identified by HPLC-MS, and appropriate reaction pathways were proposed. The energy efficiency of the process was analysed, revealing that UV lamps are superior to UVA lamps, and the efficiency of the surface-impregnated catalyst varies in the order Cu > V > Cr for TiO₂-P25 and Co(0.1%)/TiO₂ being the most effective under NUV-Vis irradiation. This research contributes to the development of stable and effective photocatalysts for the degradation of pollutants in aqueous solutions, with potential applications in environmental remediation.

Keywords (5) : Photocatalysis, Phenol degradation, Surface impregnated TiO₂, UV-Vis irradiation, Aqueous solution.

"وقل ربّ زدني علماً"

DEDICACES

Je dédie ce travail à toute ma famille ; mes parents et mes frères. Que dieu, le tout puissant, vous accorde bonheur, santé et longue vie ;

Je le dédie plus particulièrement à mes chères filles et à mon cher mari qui m'ont soutenu tout le long de mon parcours de doctorat. Que dieu, le tout puissant, vous préserve et accorde sérénité, santé et réussite ;

Je le dédie également à tous mes amis au nom de tous les souvenirs et de l'amitié qui nous unissent ;

Que dieu, le tout puissant vous aide tous à réaliser tout ce que vous souhaitez à vous-même.

REMERCIEMENTS

Ce travail de thèse a été réalisé au sein du Laboratoire de Spectroscopie, Modélisation moléculaire, Matériaux, Nanomatériaux, Eau Et Environnement de la Faculté des Sciences de Rabat, dirigé par madame **Souad EL HAJJAJI**, Professeur de l'Enseignement Supérieur à la Faculté des sciences de Rabat et directrice de la présente thèse, à qui je souhaite exprimer ma gratitude pour ses conseils, son précieux apport scientifique et son accompagnement tout au long de mes années de recherche. Je lui suis reconnaissante de m'avoir accordé sa confiance en proposant ce sujet.

Je souhaite exprimer ma gratitude et mes profonds remerciements au Professeur **Adnane EL HAMIDI**, pour sa riche contribution et sa disponibilité tout au long de mes années de recherche et qui ont grandement contribué à la réalisation de ce travail.. Je lui suis reconnaissante de m'avoir accordé sa confiance.

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à mon co-directeur de thèse, le Professeur **Moisés CANLE LOPEZ** Professeur de l'Enseignement Supérieur à la Faculté des Sciences & CICA, Université de Coruña, Espagne. Sa contribution et son soutien tout au long de ce projet ainsi que ses conseils avisés et sa disponibilité ont grandement facilité mon travail de recherche.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude envers le Président du jury de thèse, Monsieur **AbdelAziz LAGHZIZIL** Professeur de l'Enseignement Supérieur à la Faculté des sciences de Rabat. Sa présence lors de la soutenance de ma thèse a été pour moi un honneur et une source de motivation. Je tiens à le remercier pour sa disponibilité, son écoute attentive et ses précieux commentaires qui ont enrichi les échanges et ont contribué à l'amélioration de mon travail.

Je souhaite exprimer ma sincère gratitude à Madame **Saloua SEBBAHI**, Professeure de l'Enseignement Supérieur à la Faculté des Sciences de Rabat, pour avoir accepté d'agir en tant que rapporteur et examinatrice de ce travail. Je suis très reconnaissante de sa contribution à cette étape importante de ma thèse.

Je tiens à exprimer ma sincère gratitude envers Monsieur **Brahim SALLEK**, Professeur de l'Enseignement Supérieur à la Faculté des Sciences Ibn Tofail de Kénitra, pour avoir accepté d'assumer le rôle de rapporteur et d'examineur de ma thèse. Je suis profondément honoré par sa présence et son engagement.

Je tiens à exprimer ma sincère gratitude envers Monsieur **Mohammed ALAOUI EL BELGHITI**, Professeur à la Faculté des Sciences de Rabat, pour avoir accepté d'évaluer mon travail en tant que rapporteur et examinateur. Sa contribution à ce processus est grandement appréciée.

Je souhaite exprimer toute ma gratitude envers mon mari **Mohammed Aziz OUAHABI**, dont le soutien inconditionnel et l'amour constant ont été des piliers essentiels tout au long de mon parcours. Sa présence bienveillante, ses encouragements et sa compréhension ont été une source de force et de réconfort dans les moments de difficulté. Sa confiance en moi et son soutien indéfectible ont été des moteurs de mes réalisations. Je lui suis profondément reconnaissante pour sa présence à mes côtés, pour son soutien sans faille et pour sa contribution à chaque étape de ma vie.

Je souhaite exprimer ma sincère gratitude envers Monsieur El **Mohammed AZZOUZI**, Professeur de l'Enseignement Supérieur à la Faculté des Sciences de Rabat, pour son soutien et son engagement tout au long de ma thèse. Je le remercie chaleureusement pour sa contribution et son intérêt pour mon projet.

Je tiens à exprimer ma sincère gratitude envers Monsieur **Mohammed DAHOU**, Professeur à la Faculté des Sciences de Rabat dont la présence a été extrêmement précieuse, enrichissant nos discussions et apportant une expertise essentielle à mon travail de recherche. Je le remercie chaleureusement pour son engagement et son soutien tout au long de cette période importante.

Un profond remerciement s'adresse à Monsieur **Saïd ARSALANE** Professeur de l'Enseignement Supérieur à la Faculté des Sciences de Rabat, dont l'accueil dans son laboratoire a été empreint de générosité. Sa bienveillance et son soutien ont non seulement facilité mon intégration, mais ont également contribué de manière significative à mon parcours académique. Je suis profondément reconnaissant pour cette opportunité qui m'a été offerte, ainsi que pour la confiance accordée tout au long de cette collaboration fructueuse.

Je tiens également à exprimer ma profonde reconnaissance envers mes parents, **Hamid BELEKBIR** et **Assia AKHRIF**, dont le soutien indéfectible et les encouragements constants ont été une source inestimable de motivation tout au long de mon parcours éducatif. Leur amour inconditionnel et leurs sacrifices ont constitué les fondations solides sur lesquelles j'ai pu bâtir mes ambitions académiques. Leur confiance en moi a été un phare dans les moments de doute et leur présence bienveillante a été un réconfort dans les moments de difficulté. Leur dévouement et leur soutien ont été essentiels à chaque étape de mon cheminement universitaire, et je leur suis infiniment reconnaissante pour tout ce qu'ils ont fait pour moi.

Je souhaite également témoigner toute ma gratitude envers mes frères **Mohammed Taha BELEKBIR** et **Ismail BELEKBIR**, dont le soutien, l'encouragement et la camaraderie ont été des éléments précieux tout au long de mon parcours éducatif. Leur présence, leurs conseils et leur soutien moral ont été des sources constantes d'inspiration et de motivation. Leur compréhension et leur soutien inconditionnel ont été une force dans les moments de doute et une source de réconfort dans les moments difficiles.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance envers mes filles adorables **Ghalia OUAHABI** et **Maria OUAHABI**, même si elles sont encore très jeunes. Leur présence joyeuse et leur innocence ont illuminé chaque journée de mon parcours. Leurs sourires et leurs câlins chaleureux ont été des rayons de soleil durant mon parcours. Leur simple présence a été une source d'inspiration et de motivation pour persévérer dans mes efforts académiques. Même si elles ne comprennent peut-être pas encore tout, leur amour inconditionnel et leur soutien spontané ont été des piliers essentiels dans ma vie. Je suis infiniment reconnaissante pour leur présence à mes côtés et pour les moments précieux que nous partageons ensemble.

En conclusion, je désire témoigner ma reconnaissance envers mes amis qui m'ont accompagné tout au long de ce cycle. Leurs encouragements, les discussions stimulantes et leur présence réconfortante ont joué un rôle essentiel pour surmonter les défis et les moments d'incertitude. Leur amitié précieuse a rendu cette période d'études encore plus mémorable et significative.

Je tiens également à exprimer ma gratitude envers mes proches pour leur soutien indéfectible tout au long de ce parcours. Leur soutien moral, leurs encouragements et leur compréhension face aux exigences de cette thèse ont revêtu une importance capitale pour moi.

À tous, y compris ceux que j'ai peut-être omis de mentionner, je souhaite une continuation riche en réussites et en bonnes choses.

Liste des figures :

Figure 1: Schéma de l'approche méthodologique	4
Figure 2: le Cycle d'eau liée aux contaminants émergent	8
Figure 3: Pollution de l'eau et son impact sur l'environnement	9
Figure 4: Concentration de phénol dans les effluents des principales industries ⁶⁸	16
Figure 5: Schéma du principe de la photocatalyse par un semi-conducteur.	23
Figure 6: Structure Cristallographique De l'anatase	28
Figure 7: Structure cristallographique du rutile	29
Figure 8: Variation de la vitesse de réaction en fonction de la concentration à l'équilibre	35
Figure 9: (A) Coupe axiale du photoréacteur à l'échelle du laboratoire, utilisé pour des expériences de photocatalyse en suspension. (B) Modélisation 3D du photoréacteur avec le logiciel 3D Studio Max	38
Figure 10: Spectre de transmission de verre DURAN 50® (b). (Images obtenues du fournisseur)	39
Figure 11: Distribution spectrale relative caractéristique de la lampe à vapeur de mercure à moyenne pression Heraeus TQ 150	40
Figure 12: Transmission electron microscopy (TEM) micrographs of (a) TiO ₂ –P25, (b) Cu(0.1%)/TiO ₂ , (c) V(0.1%)/TiO ₂ , and (d) Cr(0.1%)/TiO ₂ .	49
Figure 13: X-ray diffraction patterns of TiO ₂ and various samples containing 0.1% of transition metal: (a) TiO ₂ -P25, (b) Cu/TiO ₂ , (c) V/TiO ₂ , and (d) Cr/TiO ₂ . +: anatase, -: rutile	50
Figure 14: Raman spectra of air-dried non-impregnated TiO ₂ (black spectrum), Cr(0.1%)/TiO ₂ (red spectrum), Cu(0.1%)/TiO ₂ (blue spectrum), and V(0.1%)/TiO ₂ (green spectrum) sample on glass upon excitation at 633 nm laser line	54
Figure 15: UV-Vis diffuse reflectance (DRS) spectra of M(X%)/TiO ₂ photocatalysts. M: (a) Cu, (b) Cr, and (c) V	55
Figure 16: N ₂ adsorption–desorption isotherm of Cu(0.1%)/TiO ₂ photocatalyst	58
Figure 17: Differential specific pore volume vs. pore width distribution. A. Barrett, Joyner, and Halenda (BJH) model using desorption branch. Inset: Comparison using BJH and D–H models (desorption). B. 2D-non-local density functional theory method (NLDFT) model (N ₂ -Carbon Finite Pores, Aspect Ratio 6, Standard Slit)	61
Figure 18: Photodegradation of phenol over Cu(X%)/TiO ₂ under (A) Vis ($\lambda_{exc} > 366$ nm) irradiation, (B) UV ($\lambda_{exc} = 255$ nm) irradiation; HPLC–UV detection ($\lambda = 270$ nm). X%: 0% (◆), 0.1% (■), 0.3% (●), 0.5% (▲), 1% (▼). [Phenol] ₀ = 50 mg·L ⁻¹ , [M(X%)/TiO ₂] ₀ = 1.0 g·L ⁻¹ , natural pH, T = 298.0 K. Dotted lines show the corresponding first order kinetic fits	62
Figure 19: Processes involved in the photocatalyzed degradation of phenol with M(%)/TiO ₂ -P25 under UV and near UV-Vis light (NUV-Vis) irradiation	66

Figure 20: Total organic carbon (TOC) removal during the photocatalytic degradation of phenol over M(X%)/TiO ₂ after 300 min of NUV-Vis light irradiation. [Phenol] ₀ = 50 mg·L ⁻¹ , [M(X%)/TiO ₂] ₀ = 1.0 g·L ⁻¹ , natural pH, and T = 298.0 K	68
Figure 21: TOC removal during the photocatalytic degradation of phenol over M(X%)/TiO ₂ after 60 min under UV irradiation. [Phenol] ₀ = 50 mg·L ⁻¹ , [M(X%)/TiO ₂] ₀ = 1.0 g·L ⁻¹ , natural pH, and T = 298.0 K	68
Figure 22: HPLC–MS mass spectra of phenol photoproducts	69
Figure 23: Proposed reaction pathways for the photocatalytic degradation of phenol over M/TiO ₂ (M = Cu, V, and Cr) under UV and visible irradiation. m/z ratios are rounded here, exact values are given in Table 5	71
Figure 24: SEM images of (a, d) Cr(0.1%)/TiO ₂ , (b,e) Cu(0.1%)/TiO ₂ and (c,f) V(0.1%)/TiO ₂ . (a), (b) and (c) show the large agglomerates distribution. Clearly, the highest formation of agglomeration appears on Cu(0.1%)/TiO ₂ sample. (d), (e) and (f) show a representative agglomerate at high magnification. These agglomerates are formed for primary TiO ₂ nanoparticles with a diameter range of 20 – 35 nm, as measured in TEM	76
Figure 25: Williamson-Hill plot for Cu(0.1%)/TiO ₂ -P25, anatase phase (left), rutile phase (right)	77
Figure 26: Williamson-Hill plot for Cr(0.1%)/TiO ₂ -P25, anatase phase (left), rutile phase (right)	77
Figure 27: Williamson-Hill plot for V(0.1%)/TiO ₂ -P25, anatase phase (left), rutile phase (right)	78
Figure 28: Size-Strain plot for Cu(0.1%)/TiO ₂ -P25, anatase phase (left), rutile phase (right)	78
Figure 29: Size-Strain plot for Cr(0.1%)/TiO ₂ -P25, anatase phase (left), rutile phase (right)	79
Figure 30: Size-Strain plot for V(0.1%)/TiO ₂ -P25, anatase phase (left), rutile phase (right)	79
Figure 31: N ₂ adsorption-desorption isotherm of V(0.1%)/TiO ₂ -P25 photocatalyst	80
Figure 32: N ₂ adsorption-desorption isotherm of Cr(0.1%)/TiO ₂ -P25 photocatalyst	80
Figure 33: Differential specific pore volume vs. pore width distribution for Cu(0.1%)/TiO ₂ -P25 photocatalyst using the BJH model. Inset: using the D-H model	81
Figure 34: Comparison between observed and calculated isotherm of Cu(0.1%)/TiO ₂ -P25 photocatalyst. Calculated isotherm using the 2D-NLDFT model (N ₂ -Carbon Finite Pores, Aspect Ratio 6, Standard Slit)	81
Figure 35: Frenkel-Halsey-Hill fractal analysis of the Cu(0.1%)/TiO ₂ -P25 isotherm	82
Figure 36: Frenkel-Halsey-Hill fractal analysis of the Cr(0.1%)/TiO ₂ -P25 isotherm	82
Figure 37: Frenkel-Halsey-Hill fractal analysis of the V(0.1%)/TiO ₂ -P25 isotherm	83
Figure 38: Photodegradation of phenol over Cu(X%)/TiO ₂ under NUV-Vis irradiation, UV-Vis spectrophotometric detection. λ _{exc} > 366 nm. X%: 0.1% (■), 0.3% (●), 0.5% (▲) & 1% (▼). [Phenol] ₀ = 50 mg·L ⁻¹ , [Cu(X%)/TiO ₂] ₀ = 1.0 g·L ⁻¹ , natural pH, T = 298.0 K	83

Figure 39: Photodegradation of phenol over Cu(X%)/TiO ₂ under UV irradiation, UV-Vis spectrophotometric detection. $\lambda_{exc} = 255$ nm. X%: 0.1% (■), 0.3% (●), 0.5% (▲) & 1% (▼). [Phenol] ₀ = 50 mg·L ⁻¹ , [Cu(X%)/TiO ₂] ₀ = 1.0 g·L ⁻¹ , natural pH, T = 298.0 K	84
Figure 40: Photodegradation of phenol over V(X%)/TiO ₂ under NUV-Vis irradiation, UV-Vis spectrophotometric detection. $\lambda_{exc} > 366$ nm. X%: 0.1% (■), 0.3% (●), 0.5% (▲) & 1% (▼). [Phenol] ₀ = 50 mg·L ⁻¹ , [V(X%)/TiO ₂] ₀ = 1.0 g·L ⁻¹ , natural pH, T = 298.0 K	84
Figure 41: Photodegradation of phenol over V(X%)/TiO ₂ under NUV-Vis irradiation. $\lambda_{exc} > 366$ nm. HPLC-UV detection ($\lambda = 270$ nm). X%: 0% (◆), 0.1% (■), 0.3% (●), 0.5% (▲) & 1% (▼). [Phenol] ₀ = 50 mg·L ⁻¹ , [V(X%)/TiO ₂] ₀ = 1.0 g·L ⁻¹ , natural pH, T = 298.0 K	85
Figure 42: Photodegradation of phenol over V(X%)/TiO ₂ under UV irradiation, UV-Vis spectrophotometric detection. $\lambda_{exc} = 255$ nm. X%: 0.1% (■), 0.3% (●), 0.5% (▲) & 1% (▼). [Phenol] ₀ = 50 mg·L ⁻¹ , [V(X%)/TiO ₂] ₀ = 1.0 g·L ⁻¹ , natural pH, T = 298.0 K	85
Figure 43: Photodegradation of phenol over V(X%)/TiO ₂ under UV irradiation. $\lambda_{exc} = 255$ nm. HPLC-UV detection ($\lambda = 270$ nm). X%: 0% (◆), 0.1% (■), 0.3% (●), 0.5% (▲) & 1% (▼). [Phenol] ₀ = 50 mg·L ⁻¹ , [V(X%)/TiO ₂] ₀ = 1.0 g·L ⁻¹ , natural pH, T = 298.0 K	86
Figure 44: Photodegradation of phenol over Cr(X%)/TiO ₂ under NUV-Vis irradiation, UV-Vis spectrophotometric detection. $\lambda_{exc} > 366$ nm. X%: 0.1% (■), 0.3% (●), 0.5% (▲) & 1% (▼). [Phenol] ₀ = 50 mg·L ⁻¹ , [Cr(X%)/TiO ₂] ₀ = 1.0 g·L ⁻¹ , natural pH, T = 298.0 K	86
Figure 45: Photodegradation of phenol over Cr(X%)/TiO ₂ under NUV-Vis irradiation. $\lambda_{exc} > 366$ nm. HPLC-UV detection ($\lambda = 270$ nm). X%: 0% (◆), 0.1% (■), 0.3% (●), 0.5% (▲) & 1% (▼). [Phenol] ₀ = 50 mg·L ⁻¹ , [Cr(X%)/TiO ₂] ₀ = 1.0 g·L ⁻¹ , natural pH, T = 298.0 K	87
Figure 46: Photodegradation of phenol over Cr(X%)/TiO ₂ under UV irradiation, UV-Vis spectrophotometric detection. $\lambda_{exc} = 255$ nm. X%: 0.1% (■), 0.3% (●), 0.5% (▲) & 1% (▼). [Phenol] ₀ = 50 mg·L ⁻¹ , [Cr(X%)/TiO ₂] ₀ = 1.0 g·L ⁻¹ , natural pH, T = 298.0 K	87
Figure 47: Photodegradation of phenol over Cr(X%)/TiO ₂ under UV irradiation. $\lambda_{exc} = 255$ nm. HPLC-UV detection ($\lambda = 270$ nm). X%: 0% (◆), 0.1% (■), 0.3% (●), 0.5% (▲) & 1% (▼). [Phenol] ₀ = 50 mg·L ⁻¹ , [Cr(X%)/TiO ₂] ₀ = 1.0 g·L ⁻¹ , natural pH, T = 298.0 K	88
Figure 48: X-ray diffraction patterns of pure TiO ₂ -P25 and Co/TiO ₂ samples with different Co/Ti ratio (+: anatase, -: rutile)	91
Figure 49: Raman spectra of Co(0.1%)/TiO ₂ photocatalyst acquired using (a) 633 nm and (b) 785 nm excitation lasers. Two different laser powers were used: 21 and 10 mW for 633 nm and 28 and 35 mW for 785 nm. Spectra shown in (c,d) are centered in a smaller spectra window (90 to 670 cm ⁻¹) for a better observation of the Raman peaks corresponding to the anatase phase	93
Figure 50 : SEM/EDS micrographs of (a) TiO ₂ -P25 and Co(X%)/TiO ₂ samples as (b) Co(0.1%)/TiO ₂ , (c) Co(0.3%)/TiO ₂ , (d) Co(0.5%)/TiO ₂ :	96

Figure 51 : Survey XPS spectrum of the Co(X%)/TiO ₂ photocatalyst	98
Figure 52 : N ₂ adsorption–desorption isotherm of Co(0.1%)/TiO ₂ photocatalyst. Inset : pore size distribution	99
Figure 53 : UV-Vis diffuse reflectance spectra of pure TiO ₂ -P25 and Co/TiO ₂ samples (a) Kubelka–Munk ; (b) Tauc plot (indirect band gap)	101
Figure 54 : Photocatalytic activity of P25-TiO ₂ in phenol degradation under (a) visible and (b) UV irradiation. [Phenol] = 50 mg·L ⁻¹ ; P25-TiO ₂ = 1g·L ⁻¹ , T ca. 25 °C, natural pH	103
Figure 55 : Absorbance vs. Time curves for phenol degradation under (a) NUV-Vis and (b) UV irradiation using TiO ₂ -P25 and Co(X%)/TiO ₂ photocatalysts. [Phenol] = 50 mg·L ⁻¹ ; Photocatalyst = 1g·L ⁻¹ , T ca. 25 °C, natural pH	104
Figure 56 : TOC percentage removal for phenol photodegradation using Co(X%)/TiO ₂ photocatalysts. Irradiation time : NUV-Vis 240 min ; UV 60 min. [Phenol] = 50 mg·L ⁻¹ ; Photocatalysts = 1g·L ⁻¹ , T ca. 25 °C, natural pH	105
Figure 57 : Diffractograms of Co(0.1%)/TiO ₂ , a : before leaching test, b : after leaching test	109
Figure 58 : Raman spectra of TiO ₂ -P25 and Co(0.1%)/TiO ₂ acquired using (a) 633 nm and (b) 785 nm excitation laser line	111
Figure 59 : XPS spectra (a) Co 2p scan and fitting ; (b) Ti 2p scan ; (c) O 1s scan ; (d) C 1s scan	112
Figure 60 : Time-resolved UV-Vis spectra of phenol during its UV irradiation in the presence of (a) Co(0.1%)/TiO ₂ , (b) Co(0.3%)/TiO ₂ , (c) Co(0.5%)/TiO ₂ , (d) Co(1%)/TiO ₂ . [Phenol] = 50 ppm ; Photocatalysts = 1g·L ⁻¹ , T ca. 25°C, natural pH	114
Figure 61 : Time-resolved UV-Vis spectra of phenol during Vis irradiation in the presence of (a) Co(0.1%)/TiO ₂ , (b) Co(0.3%)/TiO ₂ , (c) Co(0.5%)/TiO ₂ , (d) Co(1%)/TiO ₂ . [Phenol] = 50 ppm ; Photocatalyst = 1g·L ⁻¹ , T ca. 25°C, natural pH	115

Liste des tableaux :

Tableau 1 : Position of selected diffraction peaks, crystallite size (τ), microstrain (ϵ), and anatase mass fraction of Cu, Cr, and V surface-impregnated TiO ₂ -P25 photocatalysts	51
Tableau 2 : Band gap values obtained for the metal surface-impregnated TiO ₂ photocatalysts. The entries in bold were obtained in this work (M(X%)/TiO ₂ -P25)	56
Tableau 3 : BET parameters and textural properties of V(0.1%)/TiO ₂ , Cu(0.1%)/TiO ₂ and Cr(0.1%)/TiO ₂ photocatalysts measured by N ₂ adsorption-desorption. TiO ₂ -P25 BET surface area = 51 (m ² ·g ⁻¹)	59
Tableau 4 : Apparent degradation rate constants obtained in the photocatalyzed degradation of phenol over M(%X)/TiO ₂ composites under Vis ($\lambda_{exc} > 366$ nm) and UV ($\lambda_{exc} = 255$ nm) irradiation. [Phenol] 0 = 50 mg·L ⁻¹ , [M(X%)/TiO ₂]0 = 1.0 g·L ⁻¹ , natural pH, T = 298.0 K	63
Tableau 5 : HPLC-MS data for phenol photoproducts in the photocatalyzed decomposition of phenol over titania-coated metal composites under UV and Vis irradiation	70
Tableau 6 : Photodegradation quantum yields ($\Phi_{photodegradation}$) and energy efficiency (EEO) for the photocatalyzed degradation of phenol over (0.1% M)/TiO ₂ composites under Vis ($\lambda_{exc} > 366$ nm) and UV ($\lambda_{exc} = 255$ nm) irradiation. [Phenol]0 = 50 mg·L ⁻¹ , [0.1% M)/TiO ₂	73
Tableau 7 : Scherrer crystallite size, anatase mass fraction, main diffraction peaks and indexation for XRD of 0.1% Cu, Cr and V doped TiO ₂ -P25 photocatalysts before and after 2 h suspension in water. Anatase and Rutile are shown for reference	75
Tableau 8 : Crystalline phase percentage, anatase and rutile main reflections (2θ), crystallite size (Scherrer), and unit cell parameters (tetragonal) from XRD analysis of P25 and Co(X%)/TiO ₂ .	92
Tableau 9 : Raman active "lattice vibrations" for anatase in P25 198 and in Co(0.1%)/TiO ₂ , Ti-Ti bond lengths (octahedral chain) and Ti-O bond lengths	94
Tableau 10 : Cobalt weight percent content for Co(X%)-TiO ₂ samples by EDS analysis	97
Tableau 11 : Textural properties of Co(0.1%)/TiO ₂	100
Tableau 12 : Band gap of TiO ₂ -P25 and Co-doped TiO ₂ samples and pseudo first order rate constants for phenol degradation under NUV-Vis and UV irradiation. [Phenol] = 50 mg·L ⁻¹ ; Photocatalyst = 1g·L ⁻¹ , T ca. 25 °C, natural pH	102
Tableau 13 : Photodegradation quantum yield ($\Phi_{photodegradation}$) and energy efficiency (EEO) for phenol photocatalyzed degradation over Co(0.1%)/TiO ₂ under UV and NUV-Vis irradiation	106
Tableau 14 : Raman peak centred at 143 cm ⁻¹ as a function of laser line and laser's power	110
Tableau 15 : Band gap for TiO ₂ -P25 and Co doped TiO ₂ photocatalysts synthesized by different methods	113

Liste des abréviations

BET : Brunauer, Emmett, and Teller theory of gas adsorption
BJH : Barrett-Joyner-Halenda analysis
CB : Conduction band
CO₂ : Carbon Dioxide
DRS : Diffuse Reflectance Spectra
EDS : Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy
EDX : Energy dispersive X-ray spectroscopy
Eg : Band gap energy
EU : European Union
EV : Electron Volt
h⁺ : Hole
HPLC : High Performance Liquid Chromatography
HPLC-MS : High-Performance Liquid Chromatography-Mass Spectrometry
ICP : Inductively Coupled Plasma
LC : Liquid chromatography
MEB : Microscope électronique à balayage
NPs : Nanoparticles
PH : Potential Hydrogen
POPs : Persistent Organic Pollutants
SC : Semiconductor
SEM : Scan electron microscopy
TEM : Transmission electron microscopy
FAO : The Food & Agriculture Organization
TiO₂ : Titanium dioxide
TOC : Total Organic Carbon
TEM : Transmission Electron Microscopy
USEPA : United States Environmental Protection Agency
UV : Ultraviolet
UV-vis DRS : Ultraviolet-visible light diffuse reflectance spectroscopy
UV-Vis : Ultraviolet – Visible
VB : Valence band
WHO : World Health Organization,
XPS : X-ray Photoelectron spectroscopy
XRD : X-ray Diffraction
XRF : X-ray Fluorescence
Vis : Visible

Liste des symboles

λ_{max} : Wavelength of maximum absorbance, nm

λ : Wavelength, nm

t : Time, min

M^+ : Metal ion

M : Molar mass [g/mol]

m : Mass [g]

k_{app} : Apparent pseudo-first order rate constant [1/h] or [1/min]

k : Rate constant, min⁻¹

$h\nu$: Irradiation energy in photocatalysis

h^+ : Photogenerated hole

E° : Oxidation-reduction (redox) potential

e^- : Electron

C_0 : Initial concentration of substrate, mg L⁻¹

C : Concentration of substrate, mg L⁻¹

at% : Atomic percent

$\bullet\text{OH}$: hydroxyl radicals

Table des matières

Résumé	III
Abstract	IV
DEDICACES	VI
REMERCIEMENTS	VII
Liste des figures :	IX
Liste des tableaux :	XIII
Liste des abréviations	XIV
Liste des symboles	XV
Table des matières	XVI
 Introduction générale	 1
I. Problématique :	2
II. Objet de la recherche :	3
III. Objectif de la recherche :	3
IV. Hypothèses :	3
V. Méthodologie :	4
 Chapitre I - Revue de la littérature	 6
I. La pollution de l'eau	7
I.1. Sources de pollution des eaux	7
I.2. Effets de la pollution de l'eau sur la santé humaine et l'environnement	9
I.3. Les types de polluants présents dans l'eau	10
I.4. La pollution de l'eau au Maroc	10
II. Les polluants organiques et leur traitement	12
II.1. Types des polluants organiques	13
II.2. Méthodes de traitement des polluants organiques	13
II.3. Phénol	14
II.3.1. Propriétés physico-chimiques du phénol	15
II.3.2. Utilisation du phénol	16
II.3.3. Toxicité du phénol	17
III. Traitement des eaux usées	18
III.1. Les risques liés au rejet d'eaux usées non traitées	18
III.2. Le traitement conventionnel	18
III.2.1. Le traitement primaire	19
III.2.2. Traitement secondaire	19
III.2.3. Traitement tertiaire	20

IV.	La photocatalyse	21
IV.1.	Introduction	21
IV.2.	Principe de la photocatalyse	21
IV.3.	Les types de photocatalyse	23
IV.3.1.	La photocatalyse hétérogène	23
IV.3.2.	La photocatalyse homogène	24
IV.3.3.	Autres types de photocatalyse	25
IV.4.	Les matériaux photocatalytiques	25
IV.5.	Photocatalyseur TiO_2	26
IV.5.1.	Structures cristallines du TiO_2	27
IV.5.2.	Application en photocatalyse	29
IV.5.3.	Sources de radiation en photocatalyse	31
IV.5.4.	Mécanisme photocatalytique	32
IV.6.	Aspect cinétique en photocatalyse	34
Chapitre II - Matériels et méthodes expérimentales		36
I.	Matériaux	37
II.	Synthèse du catalyseur	37
III.	Activité photocatalytique	38
III.1.	Montage photocatalytique	38
III.2.	Expérimentations	40
IV.	Méthodes de caractérisations	41
IV.1.	Chromatographie liquide à haute performance (HPLC)	41
IV.2.	Microscopie Electronique en Transmission (MET)	41
IV.3.	Diffraction des Rayons X (DRX)	42
IV.4.	Fluorescences de Rayons X (FRX)	43
IV.5.	Résonnances Magnétiques Nucléaires (RMN)	43
IV.6.	Spectroscopie UV Visible à réflectance diffuse (UV-Vis DRS)	44
IV.7.	Mesure de la surface spécifique (Méthode BET)	44
IV.8.	Spectrométrie de Masse à Plasma à Couplage Inductif (ICP-MS)	45
IV.9.	Chromatographie liquide à haute performance couplée à la spectrométrie de masse (LC/MS)	45
IV.10.	Dosage du carbone organique total (COT)	45
Chapitre III - Improved Photocatalyzed Degradation of Phenol over Metal-Impregnated Nanosized TiO_2		47
I.	Introduction	48
II.	Characterization of the Catalysts	48
II.1.	TEM	49

II.2.	X-ray Diffraction	50
II.3.	Raman Spectroscopy	53
II.4.	UV-Vis Diffuse Reflectance Spectroscopy	55
II.5.	Textural Properties	57
III.	Photodegradation of Phenol under Vis and UV Light Irradiation	61
IV.	Reaction Pathways for Photocatalyzed Degradation	69
V.	Photodegradation and Energetic Efficiency of the Process	72
VI.	Conclusions	73
Chapitre IV - Cobalt Impregnation on Titania Photocatalysts		89
I.	Introduction	90
II.	Characterization of the Catalysts	90
II.1.	X-ray Diffraction	90
II.2.	Raman Spectroscopy	93
II.3.	Scanning Electron Microscopy and Energy Dispersive Spectroscopy	95
II.4.	Textural Properties	98
II.5.	UV-Vis Diffuse Reflectance Spectroscopy	101
III.	Kinetics of Phenol Photodegradation	102
III.1.	Total Organic Carbon (TOC) Analysis	104
IV.	Photodegradation and Energetic Efficiency of the Process	106
V.	Conclusions	107
Supplementary Informations		108
Conclusion générale		116
Références bibliographiques		121

Introduction générale

I. Problématique :

La pollution de l'eau est un problème environnemental majeur qui affecte la santé humaine et les écosystèmes aquatiques. Parmi les divers polluants présents dans les eaux usées industrielles et municipales, les composés organiques, tels que le phénol, sont particulièrement préoccupants en raison de leur toxicité, de leur persistance et de leur potentiel de bioaccumulation. Les méthodes conventionnelles de traitement de l'eau, telles que la coagulation, la floculation et la filtration, sont souvent inefficaces pour éliminer ces polluants. Par conséquent, des approches alternatives et plus efficaces sont nécessaires pour traiter ces contaminants.

La photocatalyse est une technique prometteuse pour la dégradation des polluants organiques en solution aqueuse. Elle repose sur l'utilisation de semi-conducteurs, tels que le dioxyde de titane (TiO_2), qui génèrent des espèces réactives d'oxygène sous irradiation lumineuse. Ces espèces, tels que les radicaux hydroxyles $\text{HO}^\bullet$ et les radicaux superoxydes, sont capables de dégrader les polluants organiques en produits moins toxiques ou en minéraux inoffensifs. Bien qu'un certain nombre de photocatalyseurs aient été étudiés (Al_2O_3 , ZnO , Fe_2O_3 et TiO_2)¹, le plus couramment utilisé d'entre eux est le TiO_2 , dont les formes photoactives sont l'anatase et le rutil. L'une des formes les plus efficaces, et de loin la plus largement utilisée, est un mélange d'anatase/rutile à un ratio d'environ 80%/20%, avec un petit pourcentage de forme amorphe, commercialisé sous le nom d'Evonik-P25 (appelé ici P25)². L'activité photocatalytique améliorée du P25 est attribuée à sa jonction, qui réduit la recombinaison e^-/h^+ ³. Le TiO_2 -P25 est connu pour son absence de toxicité lorsqu'il est présenté sous forme d'agrégats ou de macroparticules, sa stabilité chimique en solution aqueuse et son faible coût⁴.

Malgré ses excellentes performances photocatalytiques, le TiO_2 présente plusieurs inconvénients : (i) il nécessite des longueurs d'onde d'excitation inférieures à 415 nm, car le chevauchement entre l'émission de la lumière du soleil et l'absorption du TiO_2 -P25 est très faible, environ 4% d'UV et (ii) la recombinaison e^-/h^+ est importante, limitant ainsi sa photoactivité. D'autres semi-conducteurs (SC) tels que le CdS ou le GaP ont des avantages tels que l'absorption d'une plus grande fraction de la lumière du soleil par rapport au TiO_2 .

Différentes stratégies ont été développées pour améliorer l'absorption de la lumière visible et/ou pour réduire la recombinaison e^-/h^+ . Parmi celles-ci, le dopage et l'imprégnation avec des ions de métaux de transition conduisent à une amélioration de l'activité photocatalytique⁵⁻⁷ grâce à la génération d'états d'énergie intermédiaires dans la bande interdite du TiO_2 (augmentant l'absorption de la lumière visible) ou le piégeage des électrons photoexcités (réduisant la recombinaison e^-/h^+)³. Les photocatalyseurs ont été utilisés pour l'élimination de la pollution dans l'eau, à la fois en suspension et immobilisés sur des supports appropriés. Des stratégies alternatives, comme le dopage du TiO_2 sur de grosses particules, évitent le coût élevé de la nanofiltration dans les applications environnementales réelles⁸. Ici, nous nous concentrons sur le comportement des photocatalyseurs en suspension, laissant leur immobilisation pour une étape ultérieure.

II. Objet de la recherche :

L'objet de recherche de la présente thèse porte sur la dégradation photocatalytique du phénol, comme polluant modèle, en solution aqueuse à l'aide de TiO_2 imprégné en surface avec différents métaux (Cu, Cr, V et Co) sous irradiation UV-Vis (366 nm) et UV (254 nm).

III. Objectif de la recherche :

L'objectif principal étant de développer des photocatalyseurs stables et efficaces pour la dégradation des polluants en solutions aqueuses, avec des applications potentielles dans la dépollution environnementale.

IV. Hypothèses :

En relation avec l'objectif de la présente recherche, deux hypothèses ont été formulées, à savoir :

1. Le TiO_2 imprégné en surface avec différents métaux de transition sous irradiation UV-Vis (366 nm) et UV (254 nm) est une méthode optimale pour la dégradation des polluants organiques ;
2. Ce procédé peut donner lieu à des applications potentielles dans la dépollution.

Ces hypothèses ont été soumises à vérification et évaluation tout le long de la présente thèse, et ce au regard des résultats de recherche que nous avons mené à cet effet.

V. Méthodologie :

En vue d'atteindre les objectifs escomptés, la présente thèse a été menée selon la démarche scientifique déclinée en plusieurs étapes : partant de **l'observation** et de la formulation de la **problématique** et des **hypothèses** jusqu'à la construction du **modèle ou de la théorie**, en passant par **l'expérimentation** et **l'observation** qui permettent après **analyse et évaluation des résultats** l'**infirmer** ou la **confirmation** des hypothèses de départ.

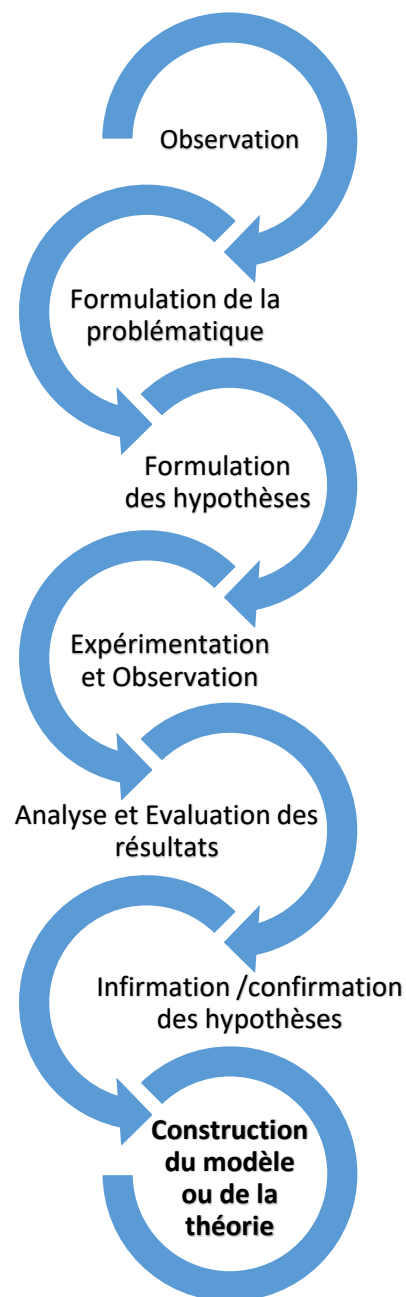


Figure 1: Schéma de l'approche méthodologique

Ainsi, Ainsi, le plan adopté se présente comme suit :

- La première partie de cette thèse présente une revue de la littérature sur la photocatalyse, en mettant l'accent sur les mécanismes de dégradation photocatalytique, les matériaux photocatalytiques et les facteurs influençant l'efficacité de la photocatalyse. Les avantages et les inconvénients des différentes méthodes de traitement de l'eau sont également discutés, ainsi que les défis et les perspectives de la photocatalyse dans le traitement de l'eau.
- La deuxième partie de cette thèse décrit la préparation et la caractérisation des photocatalyseurs à base de TiO_2 modifiés. Les techniques de caractérisation utilisées comprennent la diffraction des rayons X, la fluorescence des rayons X, la microscopie électronique à transmission (MET), la spectroscopie de réflectance diffuse UV-Vis, la spectroscopie Raman et les études d'adsorption.
- Les parties 3 et 4 de la thèse se concentrent sur l'amélioration de la dégradation photocatalytique du phénol en utilisant des catalyseurs à base de TiO_2 . Dans les deux chapitres, les catalyseurs préparés ont été caractérisés par les différentes techniques spectroscopiques et structurales. La photodégradation du phénol est ensuite étudiée sous irradiation de lumière visible et UV, et l'efficacité de dégradation est évaluée à l'aide de l'analyse du carbone organique total. Les voies réactionnelles pour la dégradation photocatalytique du phénol sont également examinées, et l'efficacité énergétique du processus est discutée.
- Enfin, la dernière partie de cette thèse présente la conclusion générale et les perspectives de recherche future. Les principales réalisations de cette étude sont résumées, et des suggestions pour améliorer davantage l'efficacité et la stabilité des photocatalyseurs à base de TiO_2 sont proposées. Les applications potentielles de ces matériaux dans le traitement de l'eau et d'autres domaines environnementaux sont également discutés.

Chapitre I - Revue de la littérature

I. La pollution de l'eau

L'eau est une ressource inestimable et indispensable à la vie sur Terre. Toutefois, en raison des activités humaines et de divers facteurs environnementaux, la pollution de l'eau est devenue une préoccupation majeure. En effet, celle-ci constitue un problème majeur à l'échelle mondiale, car elle affecte négativement la santé humaine, l'environnement et l'économie ⁹. Les polluants présents dans l'eau peuvent être d'origines diverses, allant des déchets domestiques et industriels aux pesticides agricoles, en passant par les métaux lourds et les microplastiques ¹⁰.

I.1. Sources de pollution des eaux

Les sources de pollution de l'eau peuvent être divisées en deux catégories principales : les sources ponctuelles et les sources non ponctuelles ¹¹⁻¹³.

- Les sources ponctuelles de pollution de l'eau sont localisées et identifiables, telles que les rejets d'eaux usées industrielles, les émissions d'eaux usées domestiques provenant des stations d'épuration, les déversements accidentels de substances toxiques ou les décharges illégales de déchets dangereux ¹⁴. Ces sources ponctuelles peuvent être réglementées et surveillées par les autorités environnementales afin de minimiser leur impact sur l'environnement ¹⁵.
- Les sources non ponctuelles de pollution de l'eau sont plus diffuses et peuvent être plus difficiles à identifier et à réglementer. Elles sont principalement liées à des activités humaines, telles que l'agriculture, la foresterie, la gestion des déchets solides, le ruissellement urbain et l'érosion des sols ¹¹. Ces sources non ponctuelles de pollution peuvent avoir un impact significatif sur la qualité de l'eau dans une région donnée et sont souvent liées à des pratiques de gestion inappropriées ¹⁶.

Ainsi, les eaux usées produites par les activités industrielles et les ménages peuvent contenir des produits chimiques, des métaux lourds, des huiles et des graisses, des matières organiques, des nutriments (azote et phosphore) ainsi que des bactéries et des virus ¹⁶. Lorsqu'elles ne sont pas correctement traitées, ces eaux usées peuvent contaminer les rivières, les lacs et les nappes phréatiques ¹⁴. Les pratiques agricoles ainsi que les décharges de déchets peuvent également être à l'origine de la pollution de l'eau par les pesticides, les engrais et les matières organiques¹⁷.

Ces produits chimiques utilisés en agriculture peuvent contaminer par la suite les eaux souterraines et les sources d'eau potable ^{18,19}. L'eau de pluie peut entraîner des polluants tels que les métaux lourds, les hydrocarbures, les pesticides et les engrais qui sont déposés sur les routes, les parkings et les toits ²⁰. Le ruissellement urbain peut transporter ces polluants dans les rivières et les lacs, provoquant ainsi une contamination de l'eau ^{20,21}. L'érosion des sols peut entraîner la contamination de l'eau par les nutriments (azote et phosphore), les matières organiques et les pesticides ^{21,22}. Les sols érodés peuvent également obstruer les cours d'eau, ce qui peut avoir un impact sur la qualité de l'eau et sur les habitats aquatiques ²³.

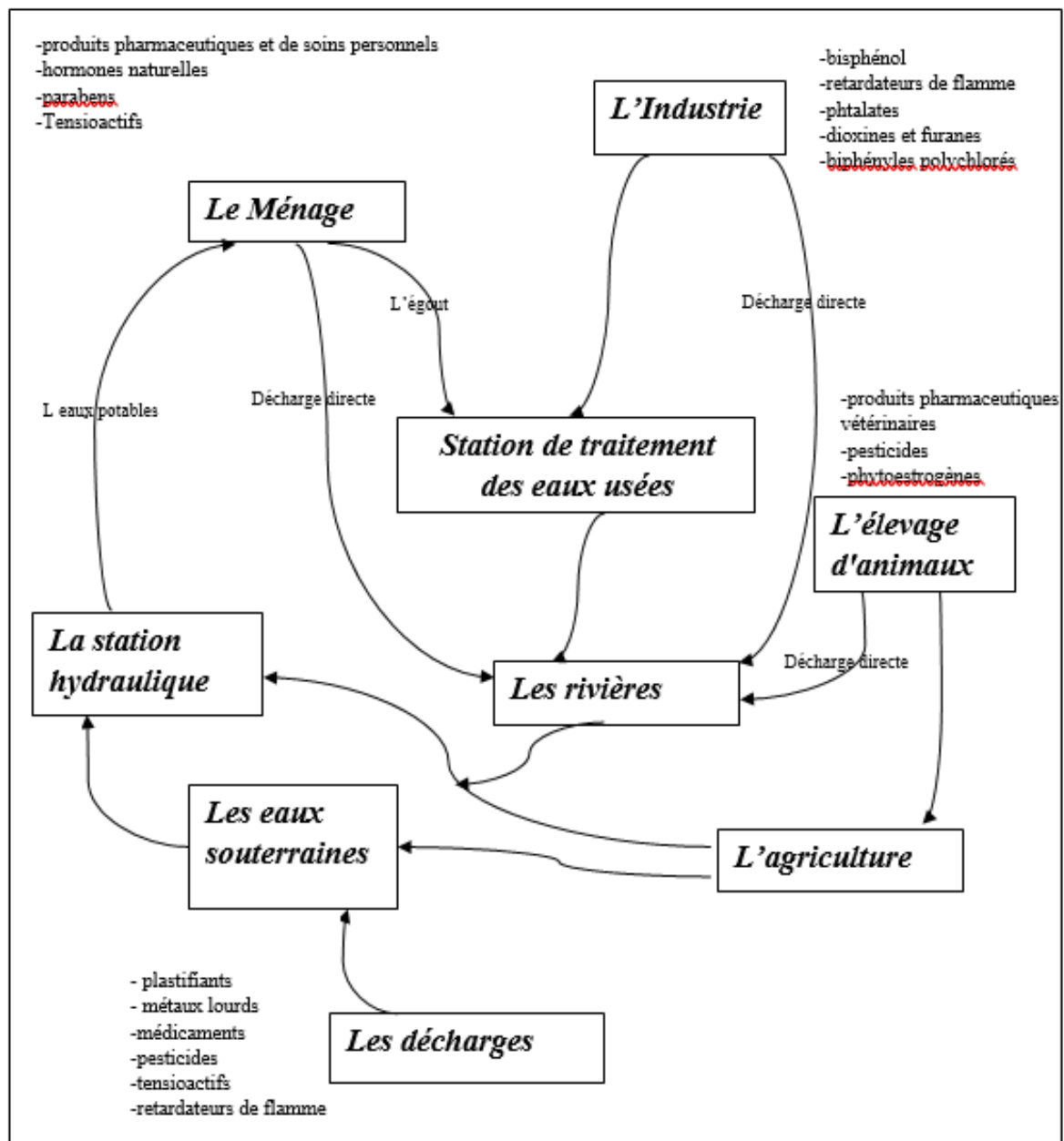


Figure 2: le Cycle d'eau liée aux contaminants émergent

I.2. Effets de la pollution de l'eau sur la santé humaine et l'environnement

La pollution de l'eau peut avoir de graves conséquences sur la santé humaine et l'environnement²⁴. Les polluants présents dans l'eau peuvent entraîner des maladies d'origine hydrique, comme les infections gastro-intestinales, les hépatites, les maladies parasitaires et les intoxications chimiques^{24,25}. De plus, la pollution de l'eau peut affecter la qualité des ressources en eau potable, ce qui peut avoir des implications sur la santé publique et les infrastructures sanitaires^{25,26}.

La pollution de l'eau a également des effets néfastes sur les écosystèmes aquatiques et la biodiversité²⁷. Les polluants peuvent perturber les processus biologiques, chimiques et physiques qui soutiennent la vie dans les écosystèmes aquatiques, menaçant ainsi la survie et la reproduction des espèces aquatiques²⁸. La pollution de l'eau peut également entraîner des changements dans la structure et la fonction des communautés biologiques, ainsi que dans la qualité des habitats aquatiques²⁹.



Figure 3: Pollution de l'eau et son impact sur l'environnement

I.3. Les types de polluants présents dans l'eau

Les polluants présents dans l'eau peuvent être de différentes natures et provenances et ils peuvent être classés en plusieurs catégories ³⁰ :

- **Les polluants organiques** : il s'agit de substances d'origine biologique telles que les bactéries, les virus, les déchets alimentaires, les détergents, les solvants, les huiles, les graisses, les herbicides, les pesticides et les produits pharmaceutiques ^{30,31}.
- **Les polluants inorganiques** : il s'agit de substances chimiques telles que les métaux lourds (plomb, mercure, cadmium), les nitrates, les phosphates, les sulfates, les sels et les acides ³².
- **Les polluants thermiques** : il s'agit de substances qui affectent la température de l'eau, comme les rejets d'eau chaude des centrales électriques et des usines ³¹.
- **Les polluants radiologiques** : il s'agit de substances radioactives provenant de l'industrie nucléaire ou des essais nucléaires ³³.
- **Les polluants sédimentaires** : il s'agit de matériaux solides tels que les boues, les sables, les graviers et les débris organiques qui sont transportés par l'eau ³⁴.
- **Les polluants atmosphériques** : il s'agit de polluants qui tombent dans l'eau par les précipitations, comme les pluies acides et les retombées de particules ³⁵.

Il est important de noter que certains polluants peuvent être toxiques ou dangereux pour la santé humaine et l'environnement, même à de faibles concentrations. La présence de ces polluants dans l'eau peut causer des problèmes tels que des maladies, des troubles de la croissance des plantes et des animaux aquatiques, et des dommages à l'écosystème dans son ensemble ³⁶.

I.4. La pollution de l'eau au Maroc

L'augmentation de la population entraîne une demande accrue en eau, ce qui peut mettre en danger les ressources hydriques ³⁷. Au Maroc, le climat semi-aride à aride représente un défi supplémentaire, mais la mauvaise gestion de l'eau et les pertes causées par une infrastructure inadéquate, obsolète et mal entretenue contribuent également au risque hydrique ^{37,38}.

Le Maroc abrite plusieurs industries importantes telles que l'alimentation, le tabac, la chimie, la mécanique, la métallurgie, l'électronique, les matériaux de construction, le cuir et le textile.

La majorité de ces industries est concentrée dans le nord-ouest du pays, en particulier à Casablanca, où 49 % d'entre elles sont localisées. Cependant, l'activité industrielle contribue grandement à la pollution de l'eau au Maroc. En effet, la plupart des eaux usées domestiques et industrielles sont rejetées directement dans le milieu naturel, sans traitement préalable ³⁷. Environ 30 % de la pollution totale de l'eau est directement déversée dans les rivières, tandis que 27 % est absorbé par le sol et les eaux souterraines ³⁹. Les effluents industriels contiennent une forte pollution organique et toxique, dont 98 % est déversé dans la mer, soit une quantité impressionnante de 944,7 millions de m³, le reste étant rejeté dans le réseau d'eau ou directement sur le sol ⁴⁰. Cette situation entraîne des conséquences désastreuses sur la qualité de l'eau, l'environnement et la santé publique ³⁶.

Afin de faire face à la menace de la pollution de l'eau au Maroc, il est essentiel de prendre des mesures concrètes pour améliorer la gestion de l'eau et le traitement des eaux usées, afin de préserver les ressources hydriques, de protéger l'environnement et de garantir l'accès à une eau de qualité pour les générations futures. Pour y parvenir, le Maroc a adopté une politique ambitieuse en matière de traitement des eaux, notamment :

- La loi 10-95 sur l'eau, qui a introduit les instruments législatifs, économiques et organisationnels nécessaires à la mise en place d'un programme décentralisé et participatif de gestion et d'utilisation des ressources en eau ⁴¹. L'un des éléments les plus importants de cette loi est la création d'une taxe sur la pollution de l'eau, basée sur le principe « utilisateur-payeur » et « pollueur-payeur », ainsi que la protection de la qualité de l'eau ⁴².
- La construction de 144 barrages d'une capacité de stockage avoisinant 18 milliards de m³, permettant de collecter, stocker et distribuer de l'eau ⁴².
- Le ministère marocain de l'Environnement a également développé un instrument financier incitatif pour éviter la pollution industrielle dans le cadre de son programme Fondation FODEP pour le Peuple Démocratique ⁴³. Les objectifs de ce programme sont d'assurer le respect de l'environnement, d'économiser les ressources naturelles, et de réduire la pollution de l'eau et de l'air ainsi que les déchets solides. Ce programme, financé par le gouvernement allemand, est doté d'un budget total de 240 millions de dirhams (environ 22 millions d'euros) ⁴³. Il cible principalement les petites et moyennes industries en leur apportant un soutien financier pour les projets de production en aval de traitement des eaux usées, des déchets solides et de la pollution atmosphérique, ainsi que pour les projets de production intégrée visant à réduire la pollution de l'eau, les déchets

solides ou la pollution de l'air dès le départ, tout en économisant les ressources (eau, énergie, etc.) grâce à l'utilisation de technologies non polluantes ⁴³⁻⁴⁵.

En conséquence, ces mesures sont essentielles pour préserver les ressources en eau, réduire la pollution de l'eau et protéger l'environnement et la santé publique. Elles doivent être soutenues et renforcées par une sensibilisation accrue du public et une collaboration étroite entre les gouvernements, les entreprises et la société civile. L'éducation, la formation et la diffusion d'informations sur la gestion durable de l'eau et les pratiques respectueuses de l'environnement sont également cruciales pour encourager les changements de comportement et promouvoir une culture de responsabilité partagée en matière de protection de l'eau.

II. Les polluants organiques et leur traitement

Les polluants organiques sont des substances chimiques contenant du carbone, tels que les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), les pesticides, les solvants, les phénols, les éthers de glycol, les détergents, les produits pharmaceutiques, les hormones, etc. ⁴⁶. Ces composés sont souvent rejetés dans les eaux usées industrielles et municipales et sont considérés des polluants dangereux car ils sont persistants dans l'environnement et peuvent avoir des effets néfastes sur les écosystèmes et la santé humaine ^{46,47}. Certains de ces composés sont toxiques, cancérigènes, mutagènes et/ou bioaccumulables ⁴⁷. Ils peuvent contaminer l'eau potable et les aliments, entraînant des maladies et des troubles chroniques chez les êtres humains et les animaux ⁴⁸. Les polluants organiques peuvent également perturber les écosystèmes en modifiant la composition des espèces et en affectant la chaîne alimentaire ⁴⁹. Par conséquent, la gestion et le traitement des eaux usées sont essentiels pour minimiser l'impact des polluants organiques sur l'environnement et la santé publique ⁵⁰. Les polluants organiques sont des molécules définies par le Protocole d'Aarhus depuis 1998 (Commission Économique des Nations Unies) et se caractérisent par plusieurs aspects ⁵¹. Tout d'abord, ils présentent des toxicités avérées sur la santé humaine et l'environnement ^{48,51}. De plus, ces molécules ont une grande persistance dans l'environnement et résistent aux dégradations biologiques naturelles ⁵². Les polluants organiques ont également la capacité de s'accumuler dans les tissus vivants, ce qui provoque une augmentation de leur concentration le long de la chaîne alimentaire ⁵². En outre, ils peuvent aisément être transportés dans l'atmosphère au-delà des frontières sur de longues distances et se déposer loin de leur lieu d'émission ⁵³.

II.1. Types des polluants organiques

Les polluants organiques comprennent une grande variété de molécules chimiques qui sont présentes dans les eaux usées et qui peuvent avoir des effets néfastes sur l'environnement et la santé publique ⁵⁴. Ces polluants sont généralement divisés en plusieurs catégories en fonction de leur origine, de leurs propriétés chimiques et de leur impact sur l'environnement. Ils comprennent les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), les pesticides, les herbicides, les insecticides, les produits pharmaceutiques, les produits chimiques de spécialité, les solvants organiques, les agents tensioactifs, les colorants, les produits pétroliers, les produits de combustion, les plastiques, les composés phénoliques et les produits de dégradation des matières organiques ⁵⁵.

Ces polluants organiques peuvent avoir des effets néfastes sur la santé publique, notamment des maladies comme le cancer, les malformations congénitales, les troubles endocriniens et les maladies du foie ^{54,55}. Ils peuvent également avoir des effets sur l'environnement, tels que la destruction des habitats naturels, la mort des poissons et des autres organismes aquatiques, la contamination des nappes phréatiques et la dégradation de la qualité de l'eau ⁵⁶.

Parmi les polluants organiques les plus commun et les plus utilisés en industrie on trouve le phénol, qui est un polluant à effets néfastes sur l'environnement et la santé publique ^{56,57}. Effet, le phénol est un produit chimique utilisé dans diverses industries telles que la pétrochimie, la production de plastiques, les textiles, la production d'agents antiseptiques et dans les processus de fabrication de papier et de bois ⁵⁸, ce qui le rend en conséquence présent dans les eaux usées municipales et industrielles ⁵⁹.

II.2. Méthodes de traitement des polluants organiques

Pour réduire l'impact des polluants organiques sur l'environnement et la santé publique, il est essentiel de traiter les eaux usées avant leur rejet dans l'environnement. Plusieurs méthodes de traitement ont été développées pour éliminer ou réduire la concentration de polluants organiques dans les eaux usées, notamment ⁶⁰ :

- Traitement biologique : cette méthode utilise des microorganismes (bactéries, champignons, protozoaires) pour décomposer les polluants organiques en composés moins toxiques ou non toxiques ⁶⁰. Les microorganismes consomment les polluants comme source de nourriture et d'énergie, les transformant en dioxyde de carbone, en eau et en biomasse ⁶¹.

- **Traitement physico-chimique** : cette méthode utilise des procédés physiques (coagulation, floculation, sédimentation, filtration) et chimiques (précipitation, oxydation, adsorption) pour séparer ou décomposer les polluants organiques ^{61,62}. Les procédés physiques séparent les polluants des eaux usées en fonction de leur taille ou de leur densité, tandis que les procédés chimiques modifient la structure chimique des polluants pour les rendre moins toxiques ou plus faciles à séparer ⁶².
- **Traitement avancé** : cette méthode utilise des technologies de pointe pour éliminer ou décomposer les polluants organiques résistants aux méthodes de traitement biologique et physico-chimique⁶⁰. Les technologies avancées incluent l'oxydation avancée (par l'ozone, le peroxyde d'hydrogène, ou les rayons ultraviolets), la dégradation photocatalytique (par l'utilisation de semi-conducteurs comme le dioxyde de titane), l'électrocoagulation et les membranes ⁶³.

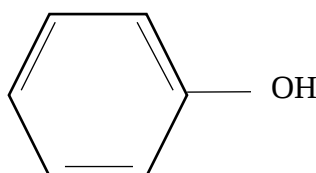
Ces méthodes de traitement peuvent être appliquées individuellement ou en combinaison, en fonction de la composition des eaux usées et des exigences réglementaires en matière de qualité de l'eau ⁶⁴. En outre, la surveillance continue et l'entretien des systèmes de traitement des eaux usées sont essentiels pour assurer leur efficacité et réduire l'impact des polluants organiques sur l'environnement et la santé publique ^{64,65}.

II.3. Phénol

L'isolation des huiles moyennes du goudron de houille a permis aux chimistes de découvrir un composé défini au début du XIX^e siècle. Pour l'extraire, les huiles étaient agitées avec une solution concentrée de soude, et la couche aqueuse était additionnée d'un acide minéral pour déposer une huile qui pouvait être distillée par fractionnement. Ce procédé permettait d'obtenir un composé bouillant à 175°C et cristallisant par refroidissement pour fondre de nouveau aux environs de 40°C. D'abord appelé acide carbolique (F. F. Runge, 1834) en raison de la nature du procédé d'extraction, ce composé a ensuite été nommé acide phénique (A. Laurent, 1841). Cependant, il fut établi plus tard que ce composé ne comportait pas un groupe carboxylique dans sa structure, comme la plupart des acides organiques connus. C'est alors que C. F. Gerhardt proposa de l'appeler « phénol », un nom qui a peu à peu détrôné celui d'acide phénique, encore partiellement en usage en 1930. Le nom phénol est conforme à la nomenclature officielle, puisque cette molécule C_6H_5OH résulte du remplacement d'un hydrogène par un hydroxyle dans le benzène, dont le nom officiel mais inusité est "phène" ⁶⁶.

II.3.1. Propriétés physico-chimiques du phénol

Le phénol est un solide cristallin à température ambiante, avec une formule brute C_6H_6O . Il peut se teinter en jaune ou en rouge en présence d'impuretés ou sous l'influence de certains catalyseurs ⁶⁷. En ce qui concerne sa solubilité, il est modérément soluble dans l'eau avec une solubilité de 90 g/L à 20°C. Cependant, il est plus soluble dans de nombreux solvants organiques tels que l'éthanol, le chloroforme, l'éthyl-éther, l'éthyl-acétate, le toluène, le glycérol et l'huile d'olive, où il est soluble à plus de 50%. Ces propriétés physico-chimiques sont importantes à considérer lors de la manipulation et du traitement du phénol, qui est un produit dangereux pour la santé humaine et l'environnement.



Les principales caractéristiques du phénol sont :

- Masse molaire : 94.11 g. mole⁻¹.
- Point de fusion : 41°C.
- Densité (solide) : 1.071.
- pH : environ 5 pour une solution aqueuse à 50 g.L⁻¹ (20°C).
- Point d'ébullition : 182°C sous pression atmosphérique.
- pKa : 9.9 à 20°C.
- Densité (liquide) : 1.049.
- Par chauffage vers 800°C, le phénol est entièrement décomposé en oxyde de carbone, hydrogène et carbone.
- Il peut réagir vivement avec les oxydants puissants.
- La réduction du phénol en présence du zinc conduit au benzène.
- A chaud, le phénol liquide attaque l'aluminium, le magnésium, le plomb et le zinc.

II.3.2. Utilisation du phénol

Le phénol est utilisé dans une grande variété d'applications industrielles en raison de ses propriétés chimiques. Il est utilisé comme désinfectant dans les égouts, les écuries, les toilettes et les fosses septiques en raison de ses propriétés antiseptiques et désinfectantes. Il est également utilisé comme agents de tannage dans l'industrie du cuir, pour protéger le cuir des moisissures et des bactéries. En outre, il est utilisé comme additifs pour les lubrifiants et les carburants, ainsi que pour la fabrication de produits pharmaceutiques et de colorants. Le phénol est également un ingrédient important dans la production de résines phénoliques, qui sont utilisées pour produire des matériaux composites, des isolants électriques, des adhésifs et des produits de friction. Les résines phénoliques sont également utilisées dans la production de papier stratifié, de contreplaqué et de panneaux de particules ⁶⁷.

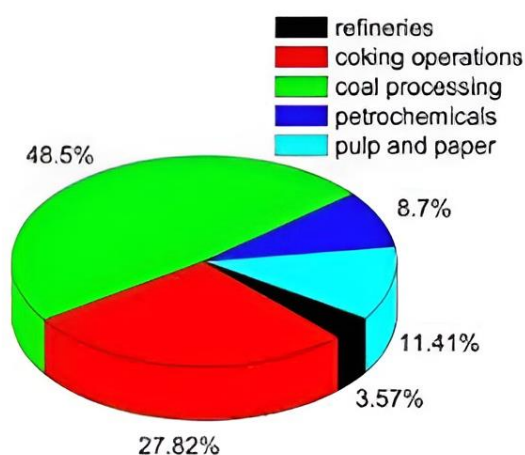


Figure 4: Concentration de phénol dans les effluents des principales industries ⁶⁸

Le bisphénol A (BPA) est également produit à partir de phénol. Le BPA est un composé organique utilisé dans la production de plastiques, notamment les bouteilles en plastique et les revêtements alimentaires. Cependant, il est soupçonné d'avoir des effets nocifs sur la santé humaine et environnementale, ce qui a conduit à des restrictions et des interdictions dans de nombreux pays. Le phénol est également utilisé dans la production de caprolactame, qui est un précurseur de la fibre de nylon. Le nylon est un matériau synthétique largement utilisé dans la production de vêtements, de tissus d'ameublement, de cordes et de fils. Enfin, le phénol est utilisé dans la production d'explosifs, tels que la nitroglycérine et la dynamite, ainsi que dans la production de peintures germicides, vermicides et colles. Le phénol est également utilisé comme solvant d'extraction dans le raffinage du pétrole ⁶⁹.

II.3.3. Toxicité du phénol

II.3.3.1. Pour les humains

Le phénol est un produit toxique pour tous les organismes vivants, y compris les êtres humains. Il peut être rapidement absorbé par toutes les voies d'exposition, mais les principaux sites de métabolisation du phénol sont les poumons, le foie et la muqueuse gastro-intestinale. L'élimination du phénol est principalement effectuée par les reins.

L'intoxication cutanée dépend de la concentration du phénol, de la surface exposée, du temps de contact et de la susceptibilité individuelle du sujet. Les symptômes apparaissent très rapidement, notamment une faiblesse musculaire, des maux de tête, des troubles de la vision, une respiration rapide et irrégulière. Les effets locaux sont des dépigmentations cutanées ou des érythèmes, et dans les cas les plus graves, des lésions ou des corrosions pouvant même atteindre le stade de nécrose. En plus de l'effet toxique sur le tube digestif, des troubles cardiovasculaires, neurologiques et une cytolysé hépatique sont également observés⁷⁰.

Plusieurs études menées en milieu professionnel ont rapporté des cas d'intoxication chronique qui se caractérisent par des troubles nerveux tels que des vertiges et des maux de tête, des troubles digestifs tels que des vomissements, un excès de salive, des diarrhées, et des troubles cutanés tels que des érythèmes et des eczémas. Ces symptômes sont connus sous le nom de marasme phénique. Dans les cas les plus graves, une atteinte hépatique et rénale peut être observée. Il est donc important de manipuler ce produit avec précaution et de respecter les règles de sécurité lors de son utilisation ⁷⁰.

II.3.3.2. Pour les animaux

Chez les animaux, le phénol peut causer des effets nocifs similaires à ceux observés chez les humains. Les effets indésirables comprennent des dommages au foie, au système nerveux, au thymus et à d'autres organes. Des études ont également montré que le phénol peut affecter la réponse immunitaire des animaux, ce qui peut les rendre plus vulnérables aux infections. En plus de ces effets, le phénol peut également avoir des effets aigus et chroniques sur les poissons et la faune aquatique. À des concentrations allant de 5 à 25 mg, le phénol peut être mortel pour les poissons et d'autres organismes aquatiques. Des études ont montré que même de faibles concentrations de phénol dans l'eau peuvent affecter la croissance et le développement des larves de poissons, ce qui peut avoir des conséquences importantes sur les populations de poissons et les écosystèmes aquatiques dans leur ensemble ⁷¹.

En résumé, la toxicité du phénol est une préoccupation importante pour la santé humaine et la biodiversité. Des mesures strictes de gestion des déchets industriels, une surveillance environnementale et une utilisation responsable de cette substance sont nécessaires pour réduire les risques liés au phénol pour la santé humaine et les écosystèmes ⁷².

III. Traitement des eaux usées

Les eaux usées, qu'elles soient industrielles ou agricoles, représentent plusieurs dizaines de millions de mètres cubes par jour rejetés dans les plans d'eau. Cependant, le rejet d'eaux usées non traitées dans l'environnement peut avoir des conséquences graves sur la qualité de l'eau, la santé publique et l'environnement. Dans les pays en développement, certaines estimations suggèrent que seuls 10 à 15 % des eaux usées sont traitées ⁷³. Par exemple, en Inde, la capacité de traitement des eaux usées générées dans les grandes villes est estimée à environ 30 % ⁷⁴. En revanche, dans l'Union européenne, environ 82 % de toutes les eaux usées urbaines générées reçoivent un traitement secondaire ⁷⁵.

III.1. Les risques liés au rejet d'eaux usées non traitées

Le traitement des eaux usées est essentiel pour préserver la qualité de l'eau et protéger la santé publique et l'environnement. Les eaux usées peuvent contenir des contaminants pathogènes tels que des bactéries, des virus et des parasites qui peuvent causer des maladies chez les êtres humains et les animaux. De plus, les eaux usées peuvent également contenir des produits chimiques toxiques et des nutriments tels que l'azote et le phosphore, qui peuvent avoir un impact négatif sur les écosystèmes aquatiques en provoquant une prolifération d'algues et une réduction de l'oxygène dissous dans l'eau ⁷⁶.

III.2. Le traitement conventionnel

Le traitement conventionnel des eaux usées se compose généralement de quatre étapes : le traitement préliminaire, le traitement primaire, le traitement secondaire et le traitement tertiaire ou avancé. Lors du traitement préliminaire, les impuretés telles que les solides grossiers et les gravillons sont éliminées. Cette étape a pour principal objectif de protéger les équipements en aval et d'améliorer l'efficacité des étapes ultérieures ⁷⁷.

III.2.1. Le traitement primaire

Le traitement primaire élimine les solides durcissables par sédimentation et les matières flottantes telles que l'huile et la graisse par des techniques telles que la flottation par mousse. Une certaine quantité de métaux lourds, d'azote organique et de phosphore est également éliminée dans cette opération. Le traitement secondaire utilise généralement des techniques de traitement biologique aérobie pour éliminer les matières organiques dissoutes et colloïdales présentes dans l'effluent jusqu'à une limite acceptable. Différentes méthodes et techniques sont utilisées pour le traitement biologique des eaux usées, qui ont une efficacité d'élimination de 70 à 90 % de la DBO (Demande Biochimique en Oxygène) ⁷⁸.

Cependant, malgré le traitement appliqué, les effluents d'eaux usées se caractérisent par une concentration élevée de matières organiques, d'halogènes organiques hautement absorbables (AOX), de solides en suspension, d'ions métalliques, de tanins, de lignine et de dérivés d'acides gras. Les composés non biodégradables sont généralement éliminés dans les systèmes de traitement avancés. Mais si ces composés ont la capacité de tuer les micro-organismes (phytotoxiques), les systèmes de traitement biologique échoueront lamentablement. Par conséquent, un traitement supplémentaire doit être appliqué afin d'atteindre les limites de rejet et/ou les recommandations et de minimiser et/ou prévenir les effets négatifs sur l'environnement⁷⁷⁻⁷⁹.

III.2.2. Traitement secondaire

Le traitement secondaire constitue une phase cruciale dans le processus d'épuration des eaux usées, ayant pour objectif d'éliminer les substances organiques et biologiques dissoutes et en suspension. Cette étape succède au traitement primaire, qui se charge de la séparation des matières solides et des déchets de plus grande taille. Le traitement secondaire repose essentiellement sur des mécanismes biologiques, au cours desquels des micro-organismes dégradent les polluants organiques en molécules plus simples et moins nuisibles. Les techniques de traitement secondaire les plus répandues comprennent les lits bactériens, les boues activées, les biofiltres et les lagunes aérées ⁸⁰.

Parmi ces techniques, le procédé des boues activées est fréquemment employé en raison de son efficacité considérable et de sa flexibilité. Il consiste à mélanger les eaux usées avec des boues renfermant des micro-organismes (bactéries et protozoaires) capables de dégrader les matières organiques en les utilisant comme source d'énergie et de nutriments. L'aération est assurée afin de stimuler la croissance des micro-organismes et d'accélérer la dégradation des polluants. Suite à un temps de réaction déterminé, les boues activées sont séparées des eaux usées épurées par décantation ou filtration. Une partie est recyclée dans le processus, tandis que l'excédent est éliminé ⁷⁸.

Le traitement secondaire permet de diminuer considérablement la demande chimique en oxygène (DCO) et la demande biologique en oxygène (DBO) des eaux usées, témoignant d'une réduction significative de la pollution organique. Néanmoins, il est important de souligner que le traitement secondaire ne permet pas d'éliminer totalement les polluants, notamment les composés toxiques, les métaux lourds ou les micro-polluants spécifiques. Afin d'atteindre les normes de qualité requises pour le rejet des eaux usées traitées dans l'environnement ou pour leur réutilisation, un traitement tertiaire ou avancé s'avère nécessaire ⁸⁰.

III.2.3. Traitement tertiaire

Dans les systèmes de traitement tertiaires/avancés, l'élimination de composés spécifiques est ciblée. Il comprend généralement l'oxydation chimique, l'osmose inverse, l'échange d'ions, la microfiltration, la nanofiltration, etc. Dans certains cas, ces techniques sont utilisées en combinaison avec un traitement primaire et secondaire (par exemple : ajout de produits chimiques dans le traitement primaire et secondaire). Le traitement tertiaire/avancé peut également inclure des processus tels que la désinfection (par exemple, avec de l'ozone ou du chlore) pour éliminer les micro-organismes pathogènes et la réduction des nutriments comme l'azote et le phosphore pour empêcher la prolifération d'algues dans les plans d'eau récepteurs. De plus, l'effluent traité peut être réutilisé à des fins non potables telles que l'irrigation des cultures, l'arrosage des terrains de golf et des parcs, la recharge des nappes phréatiques, ou encore l'alimentation des systèmes de refroidissement industriels. Ce type de réutilisation de l'eau est de plus en plus pratiqué pour économiser les ressources en eau et préserver l'environnement ⁸¹.

IV. La photocatalyse

IV.1. Introduction

La photocatalyse est une technique qui utilise la lumière pour déclencher des réactions chimiques. Cette technique est largement utilisée dans de nombreux domaines, notamment l'environnement, l'énergie, la médecine et l'industrie. La photocatalyse, bien qu'elle ait suscité un intérêt considérable pour la recherche au cours des trois dernières décennies, n'a pas encore été largement utilisée à grande échelle pour le traitement de l'eau potable ou des eaux usées. Cependant, cette technologie présente de nombreux avantages, notamment la possibilité d'utiliser la lumière visible et la lumière naturelle du soleil combinées à un catalyseur hautement actif. Cela pourrait permettre une application mondiale pour le traitement de l'eau ainsi que pour les revêtements autonettoyants, la production d'hydrogène et de nombreuses autres utilisations⁸². Au cours de la dernière décennie, plus de 1000 articles ont été publiés chaque année dans la recherche académique sur la photocatalyse, mettant principalement l'accent sur P25 TiO₂, un photocatalyseur abordable et non toxique. La photocatalyse utilisant un semi-conducteur a également gagné une place importante parmi les processus d'oxydation avancée (AOP) en raison de la stabilité du catalyseur, de l'absence de résidus après le traitement et de l'utilisation possible de la lumière UV, visible et solaire comme source lumineuse. Les semi-conducteurs photocatalytiques, tels que TiO₂, ZnO, SnO₂, ZnS, WO₃, GaP, Fe₂O₃ et CdS, ont attiré de plus en plus l'attention pour leurs potentiels de photodégradation de contenus nocifs⁸³.

IV.2. Principe de la photocatalyse

La photocatalyse repose sur un processus appelé réaction photochimique. Lorsqu'un matériau est soumis à une radiation lumineuse, des électrons dans le matériau sont excités et sautent vers des niveaux d'énergie supérieurs. Ces électrons excités peuvent ensuite interagir avec d'autres espèces chimiques, telles que des molécules d'eau ou d'oxygène, pour former des espèces réactives, telles que des radicaux hydroxyles (OH•) ou des superoxydes (O₂•-). Ces espèces réactives peuvent ensuite interagir avec d'autres espèces chimiques pour produire des produits de réaction désirés⁸⁴.

Les semi-conducteurs photocatalytiques utilisent des transitions électroniques entre la bande de valence et la bande de conduction, qui peuvent être affectées par la lumière visible et UV avec une énergie photonique équivalente ou supérieure à l'énergie de la bande interdite. Si un photon d'énergie supérieure ou égale à l'énergie de la bande interdite est absorbé, un électron est promu de la bande de valence à la bande de conduction vide de la particule semi-conductrice, créant une déficience en électrons dans la bande de valence appelée « trou » (hole ou h^+) de bande de valence (h_{vb}^+), qui peut être un oxydant fort. L'électron de la bande de conduction (e_{cb}^-) peut soit se recombiner avec le trou de la bande de valence et produire de la chaleur, soit se diriger séparément vers la surface de la particule semi-conductrice où il a la possibilité de réagir avec les espèces absorbées en surface ⁸⁵.

En effet, les porteurs de charge photogénérés (à la fois e_{cb}^- et h_{vb}^+) capables de se frayer un chemin jusqu'à la surface de la particule semi-conductrice peuvent réagir directement ou indirectement avec les espèces absorbées. À l'interface du semi-conducteur et du milieu de solution, un substrat accepteur d'électrons adsorbé (A_{ads}) est réduit par le transfert d'un électron de bande de conduction à l'orbitale moléculaire inoccupée la plus basse de la molécule accepteuse, tandis qu'un substrat donneur d'électrons adsorbé (D_{ads}) est oxydé par le transfert d'un électron donneur de l'orbitale moléculaire occupée la plus élevée au trou de bande de valence de la particule semi-conductrice. Si de l'oxygène est présent dans l'eau, il peut capturer l'électron dans la bande de conduction pour former l'ion radical superoxyde ($O_2^{\cdot-}$) tandis que le trou de la bande de valence peut réagir avec la molécule d'eau liée à la surface ou l'ion hydroxyde pour produire des radicaux hydroxyles ($OH^{\cdot}$). Par conséquent, l'irradiation d'une particule semi-conductrice initie une chimie redox à la surface, qui peut être utilisée pour décomposer les polluants dans l'eau ⁸⁶.

La photocatalyse est une technologie prometteuse pour le traitement de l'eau, car elle utilise une source d'énergie renouvelable et non polluante pour dégrader les contaminants. Les recherches actuelles portent sur le développement de photocatalyseurs plus efficaces et plus stables pour améliorer l'efficacité du processus. De plus, la photocatalyse peut être combinée avec d'autres méthodes de traitement de l'eau, telles que la filtration et la désinfection, pour créer un système de traitement complet et efficace. Cependant, des études plus approfondies sont nécessaires pour optimiser les conditions de fonctionnement et déterminer les coûts de production et d'exploitation afin de rendre cette technologie plus accessible à grande échelle ⁸⁷.

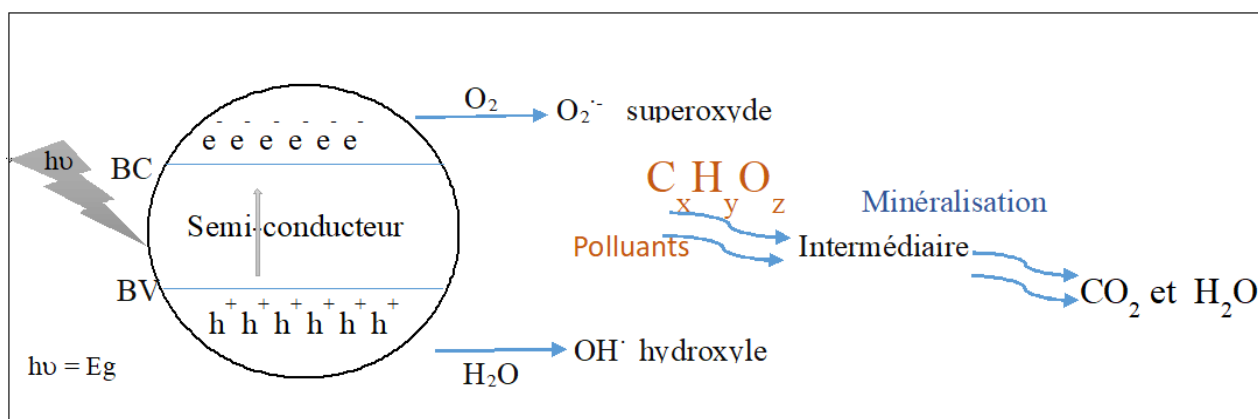


Figure 5: Schéma du principe de la photocatalyse par un semi-conducteur.

IV.3. Les types de photocatalyse

La photocatalyse peut être divisée en deux types : la photocatalyse hétérogène et la photocatalyse homogène. Dans la photocatalyse hétérogène, un catalyseur solide est utilisé pour déclencher la réaction photochimique. Dans la photocatalyse homogène, un catalyseur liquide ou gazeux est utilisé pour déclencher la réaction photochimique^{87,88}.

IV.3.1. La photocatalyse hétérogène

La photocatalyse hétérogène est la forme la plus courante de photocatalyse. Elle implique l'utilisation d'un catalyseur solide qui est en contact direct avec la phase liquide ou gazeuse. Les catalyseurs solides couramment utilisés pour la photocatalyse hétérogène sont les oxydes métalliques, les semiconducteurs et les nanomatériaux⁸⁹.

Les oxydes métalliques tels que le TiO_2 , le ZnO et le Fe_2O_3 sont des catalyseurs photocatalytiques couramment utilisés en raison de leur haute activité photocatalytique et de leur stabilité chimique. Les semiconducteurs tels que le CdS et le ZnS sont également utilisés en photocatalyse en raison de leur sensibilité à la lumière visible et de leur capacité à produire des paires d'électrons et de trous. Les nanomatériaux tels que les nanoparticules d'argent et d'or ont également été utilisés comme catalyseurs en photocatalyse en raison de leur haute surface spécifique et de leur activité photocatalytique⁸⁹.

La photocatalyse hétérogène a de nombreux avantages par rapport à la photocatalyse homogène. Tout d'abord, les catalyseurs solides peuvent être facilement récupérés et réutilisés, ce qui réduit les coûts et les déchets. De plus, les réactions de photocatalyse hétérogène ont lieu à la surface du catalyseur solide, ce qui permet un contrôle plus précis des réactions et des produits de réaction. Cependant, la photocatalyse hétérogène présente également des inconvénients. Les catalyseurs solides peuvent être moins réactifs que les catalyseurs liquides ou gazeux en raison de leur surface limitée et de leur difficulté à diffuser dans les réactifs. De plus, les catalyseurs solides peuvent subir des processus de désactivation ou de contamination, ce qui peut réduire leur activité et leur durée de vie ⁹⁰.

IV.3.2. La photocatalyse homogène

La photocatalyse homogène est une forme de photocatalyse qui implique l'utilisation d'un catalyseur liquide ou gazeux qui est en contact direct avec les réactifs. Les catalyseurs homogènes couramment utilisés en photocatalyse sont les complexes de métaux de transition et les photosensibilisateurs organiques ^{91,92}.

Les complexes de métaux de transition tels que le ruthénium, le cobalt et le fer sont des catalyseurs photocatalytiques couramment utilisés en raison de leur capacité à transférer des électrons et de leur sensibilité à la lumière visible ⁹². Les photosensibilisateurs organiques tels que les colorants, les porphyrines et les fullerènes sont également utilisés en photocatalyse en raison de leur absorption de la lumière et de leur capacité à générer des électrons et des trous.

La photocatalyse homogène présente plusieurs avantages par rapport à la photocatalyse hétérogène. Tout d'abord, les catalyseurs homogènes ont des propriétés plus réactives que les catalyseurs solides, ce qui permet des réactions plus rapides et plus complètes. De plus, les catalyseurs homogènes ont une meilleure dispersion dans les réactifs, ce qui permet un contrôle plus précis de la cinétique de la réaction ⁹³.

Cependant, la photocatalyse homogène a également des inconvénients. Tout d'abord, les catalyseurs homogènes peuvent être difficiles à récupérer et à réutiliser, ce qui peut entraîner des coûts plus élevés et une plus grande quantité de déchets. De plus, la photocatalyse homogène peut nécessiter des conditions de réaction spécifiques, telles que des températures et des pressions élevées, ce qui peut rendre le processus plus coûteux et plus difficile à mettre en œuvre ⁹⁴.

IV.3.3. Autres types de photocatalyse

Il existe également d'autres types de photocatalyse, tels que la photocatalyse en phase solide, la photocatalyse enzymatique et la photocatalyse biologique. La photocatalyse en phase solide implique l'utilisation d'un catalyseur solide qui est incorporé dans une matrice solide, telle qu'un gel ou une céramique. La photocatalyse enzymatique utilise des enzymes comme catalyseurs pour des réactions photochimiques. La photocatalyse biologique utilise des organismes vivants, tels que des bactéries, des algues et des plantes, pour catalyser des réactions photochimiques ⁹⁵.

IV.4. Les matériaux photocatalytiques

Les matériaux photocatalytiques sont un élément clé de la photocatalyse, car ce sont eux qui absorbent la lumière et déclenchent les réactions photochimiques. Les matériaux photocatalytiques peuvent être des catalyseurs inorganiques, tels que des oxydes métalliques ou des semiconducteurs, ou des catalyseurs organiques, tels que des colorants ou des photosensibilisateurs ⁹⁶.

Les catalyseurs inorganiques les plus couramment utilisés en photocatalyse sont les oxydes métalliques, tels que le dioxyde de titane (TiO_2), le dioxyde de zinc (ZnO) et l'oxyde de fer (Fe_2O_3) ⁹⁷. Les oxydes métalliques ont des propriétés photocatalytiques uniques en raison de leurs bandes d'énergie électronique. Lorsque la lumière est absorbée par l'oxyde métallique, des électrons sont excités de la bande de valence vers la bande de conduction, créant des paires d'électrons et de trous qui peuvent ensuite interagir avec d'autres espèces chimiques pour produire des produits de réaction désirés. Le TiO_2 est l'oxyde métallique le plus couramment utilisé en photocatalyse en raison de sa haute activité photocatalytique et de sa stabilité chimique ⁹⁷.

Les semiconducteurs, tels que le sulfure de cadmium (CdS), le sulfure de zinc (ZnS) et le nitrate de bismuth (BiON), sont également largement utilisés en photocatalyse en raison de leur sensibilité à la lumière visible et de leur capacité à produire des paires d'électrons et de trous. Les semiconducteurs sont des matériaux qui ont des bandes d'énergie partiellement remplies, ce qui permet aux électrons de sauter facilement de la bande de valence vers la bande de conduction en absorbant la lumière ⁹⁸.

Les matériaux photocatalytiques doivent répondre à plusieurs exigences pour être efficaces en photocatalyse. Tout d'abord, ils doivent avoir une large bande interdite (gap énergétique), ce qui leur permet d'absorber la lumière dans le spectre visible et dans le spectre ultraviolet. Deuxièmement, ils doivent avoir une haute activité photocatalytique, ce qui signifie qu'ils doivent avoir une capacité élevée à produire des paires d'électrons et de trous lorsqu'ils sont exposés à la lumière. Enfin, ils doivent avoir une grande surface spécifique pour maximiser leur efficacité en termes de réactions de surface ⁹⁹.

Les propriétés des matériaux photocatalytiques peuvent être modifiées en modifiant leur composition chimique, leur taille de particule ou leur structure. Par exemple, la taille de la particule peut avoir un impact sur la surface spécifique et la réactivité du matériau. Les nanoparticules ont une plus grande surface spécifique par unité de volume que les particules plus grandes, ce qui peut améliorer leur efficacité en photocatalyse. Cependant, la taille des particules peut également affecter la stabilité chimique et la toxicité du matériau ¹⁰⁰.

Les matériaux photocatalytiques peuvent être préparés par différentes méthodes, telles que la synthèse hydrothermique, la méthode sol-gel, la méthode de dépôt en phase vapeur et la méthode d'imprégnation. La méthode de synthèse utilisée dépendra de la composition chimique, de la taille de la particule et de la structure du matériau final ¹⁰¹.

En plus des catalyseurs inorganiques, d'autres matériaux peuvent également être utilisés en photocatalyse. Par exemple, des membranes photocatalytiques peuvent être utilisées pour décomposer les polluants organiques dans l'eau en utilisant une combinaison de lumière et de catalyseurs. Des matériaux composites, tels que les composites polymère-inorganique, peuvent également être utilisés pour améliorer les propriétés photocatalytiques des catalyseurs inorganiques ¹⁰¹.

IV.5. Photocatalyseur TiO₂

Le dioxyde de titane (TiO₂) est l'un des photocatalyseurs inorganiques les plus couramment utilisés en photocatalyse. Il a été découvert pour la première fois comme photocatalyseur en 1972 par Akira Fujishima et Kenichi Honda de l'Université de Tokyo ¹⁰². Depuis lors, le TiO₂ est devenu un matériau de choix en photocatalyse en raison de sa haute activité photocatalytique, de sa stabilité chimique, de sa non-toxicité et de son faible coût.

IV.5.1. Structures cristallines du TiO₂

Le TiO₂ existe sous deux formes cristallines principales, l'anatase et le rutile. L'anatase est la forme la plus active photocatalytiquement, mais elle est également moins stable chimiquement que le rutile ¹⁰³. Le rutile est plus stable chimiquement que l'anatase, mais il est également moins actif photocatalytiquement. La structure cristalline de l'anatase est caractérisée par une maille hexagonale. Dans la structure de l'anatase, chaque atome de titane est lié à six atomes d'oxygène, tandis que chaque atome d'oxygène est lié à deux atomes de titane. Les atomes de titane sont disposés de manière à former des chaînes, tandis que les atomes d'oxygène sont disposés de manière à former des couches. Les couches d'oxygène sont alternativement empilées de manière à former une structure en couches. La structure de l'anatase est plus ouverte et moins dense que celle du rutile, ce qui lui confère une plus grande surface spécifique par unité de volume. En effet, elle présente une structure tétraédrique allongée avec des octaèdres d'oxygène irréguliers (figure 5). Les distances moyennes Ti-O (1,91 Å) sont sensiblement égales à celles du rutile. Mais la distance inter-ionique pour les liaisons Ti-Ti est de 3,8 et 9,5 Å (figure 5). Cette structure plus ouverte permet à la lumière de pénétrer plus profondément dans la particule, ce qui augmente l'efficacité photocatalytique de l'anatase.

Structure anatase ($E_g = 3,2 \text{ eV}$)

(A)

(B)

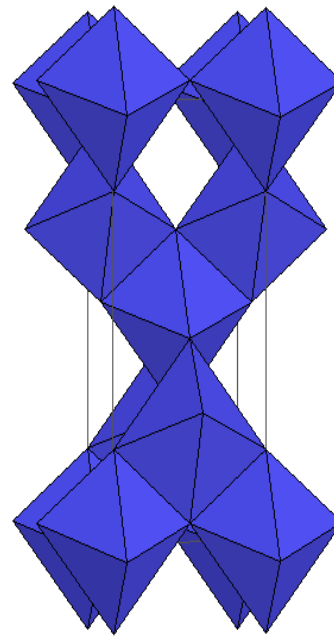
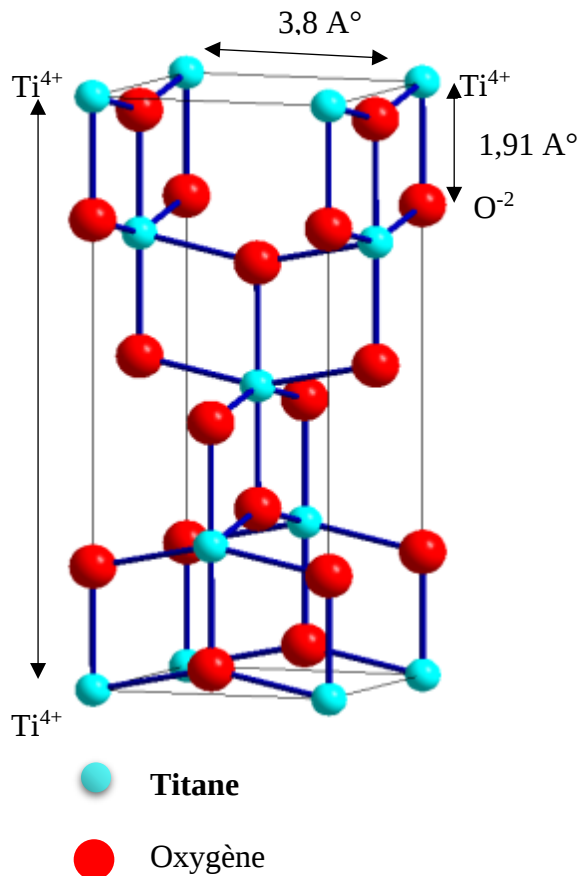


Figure 6: Structure Cristallographique De l'anatase

La structure cristalline du rutile est caractérisée par une maille quadratique. Les atomes de titane Ti^{4+} occupent les sommets et le centre du parallélépipède à base carrée et chacun d'eux est lié à six atomes d'oxygène O^{2-} , tandis que chaque atome d'oxygène est lié à deux atomes de titane. Les atomes de titane et d'oxygène sont disposés de manière à former des chaînes, qui sont empilées de manière à former une structure compacte et dense. La distance inter-ionique moyenne dans le rutile est de $1,95 \text{ \AA}$ pour la liaison Ti-O et de $2,9$ et $4,5 \text{ \AA}$ pour les liaisons Ti-Ti ¹⁰³. La structure du rutile est plus stable que celle de l'anatase, ce qui la rend plus adaptée aux applications nécessitant une grande stabilité chimique, comme les revêtements. Le rutile est également moins actif photocatalytiquement que l'anatase, car sa structure plus compacte limite l'accès de la lumière aux atomes de titane.

Structure rutile ($E_g = 3,0 \text{ eV}$)

(A)

(B)

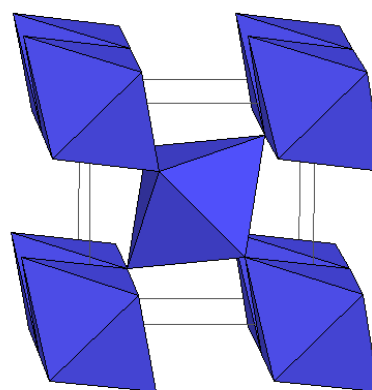
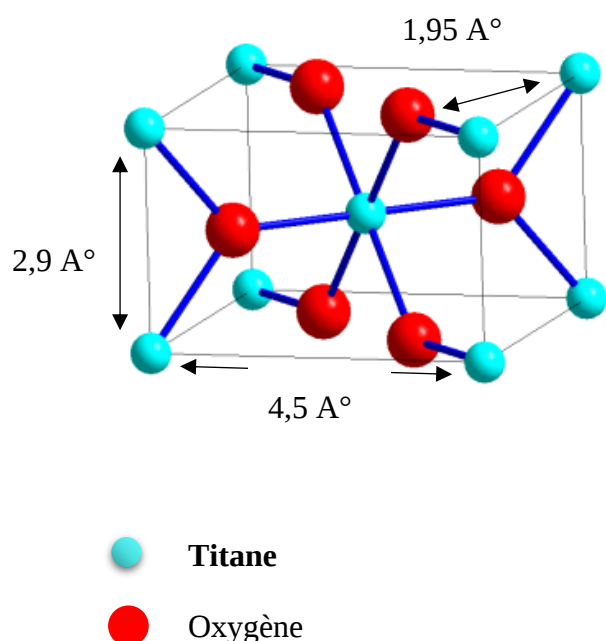


Figure 7: Structure cristallographique du rutile

IV.5.2. Application en photocatalyse

Le TiO_2 peut être utilisé en photocatalyse pour décomposer une large gamme de polluants organiques, tels que les pesticides, les colorants et les produits pharmaceutiques. Il peut également être utilisé pour adsorber des polluants inorganiques, tels que les métaux lourds, les nitrates et les sulfates. Le TiO_2 peut également être utilisé pour la production d'hydrogène à partir de l'eau, la purification de l'air et la production d'énergie solaire ¹⁰⁴. Les deux formes cristallines peuvent être utilisées en photocatalyse, en fonction des exigences spécifiques de l'application. Le TiO_2 peut être synthétisé par plusieurs méthodes, telles que la méthode sol-gel, la méthode d'hydrolyse, la méthode de dépôt en phase vapeur et la méthode de précipitation. La méthode de synthèse utilisée peut affecter les propriétés photocatalytiques du TiO_2 , telles que la taille de la particule et la surface spécifique.

Le mécanisme de photocatalyse du TiO_2 implique plusieurs étapes. Tout d'abord, la lumière est absorbée par celui-ci, créant des électrons excités dans la bande de conduction et des trous dans la bande de valence ¹⁰⁴. Ces électrons et ces trous peuvent interagir avec des espèces chimiques, telles que des molécules d'eau ou d'oxygène, pour produire des espèces réactives, telles que des radicaux hydroxyles ($\text{OH}\cdot$) et des superoxydes ($\text{O}_2\cdot^-$). Ces espèces réactives peuvent ensuite interagir avec des polluants pour les décomposer en produits de réaction désirés. Cependant, le TiO_2 présente également des inconvénients en tant que photocatalyseur. Tout d'abord, il ne peut être activé que par la lumière UV, ce qui limite son utilisation dans les environnements à faible lumière. De plus, il a une efficacité photocatalytique limitée pour les polluants organiques à faible concentration, ce qui peut nécessiter des temps de traitement plus longs ou l'utilisation de méthodes de concentration de polluants. Enfin, le TiO_2 peut également produire des sous-produits indésirables, tels que des radicaux libres ou des ions métalliques, qui peuvent être nocifs pour l'environnement ou pour la santé humaine ^{104,105}.

Bien que l'activité photocatalytique du TiO_2 soit la plus élevée parmi tous les semi-conducteurs naturels, son excitation nécessite une lumière de haute énergie (de longueur d'onde plus courte que 415 nm) ¹⁰⁴. Son utilisation est donc restreinte non seulement parce que la lumière solaire est composée principalement de la lumière visible (4% environ d'UV) mais aussi parce que l'utilisation de la lumière UV est coûteuse et nécessite une protection complémentaire pour toutes les personnes exposées au rayonnement. De plus, le taux important de la recombinaison électrons-trous limite son activité en raison de la courte durée de vie des porteurs photo-excités, seule une petite partie des électrons et des lacunes peuvent se déplacer vers sa surface, ce qui entraîne une réduction supplémentaire de l'efficacité photocatalytique ¹⁰³.

Pour surmonter ces limites, plusieurs approches ont été proposées pour améliorer l'efficacité photocatalytique du TiO_2 . L'une de ces approches consiste à modifier la surface du TiO_2 en y incorporant d'autres éléments, tels que le fer, le cobalt ou le nickel ¹⁰⁶. Cette modification peut augmenter la sensibilité du TiO_2 à la lumière visible et améliorer ainsi l'efficacité photocatalytique. Une autre approche consiste à utiliser des nanomatériaux de TiO_2 , qui présentent une plus grande surface spécifique, ce qui peut améliorer leur efficacité. Des modifications de la forme cristalline du TiO_2 ont également été proposées. En effet, des études ont montré que le TiO_2 avec une surface exposée (001) présente une activité photocatalytique plus élevée que le TiO_2 avec une surface exposée (101) ou (100).

D'autres stratégies ont été développées pour induire une absorption vers le domaine visible ou pour diminuer le taux de recombinaison. Les études menées sur la modification de TiO_2 montrent que l'activité photocatalytique pouvait être améliorée en modifiant sa surface par des NPs métalliques telles que Pt, Ag, Cu, Au, Pd¹⁰⁷. En effet, l'addition en surface de ces métaux peut créer des états d'énergie intermédiaires dans la bande interdite de TiO_2 , ce qui permet d'étendre son spectre d'absorption au spectre visible. De plus, les métaux peuvent aussi piéger des électrons photoexcités, et réduire donc le taux de recombinaison. Seules quelques études ont été menées sur la modification de TiO_2 avec nanoparticule bimétalliques Au-Ag. Les NPs bimétalliques présentent souvent des performances catalytiques améliorées en termes d'activité et de stabilité par rapport aux NPs monométalliques. D'autre part, coupler TiO_2 avec un autre semi-conducteur absorbant dans le visible, tel que CdS, Bi_2S_3 ou WO_3 est un autre moyen d'induire une photoactivité dans le visible.

IV.5.3. Sources de radiation en photocatalyse

Les sources de rayonnement jouent un rôle important dans la performance de la réaction photocatalytique. Le choix d'une lampe particulière est basé sur les exigences énergétiques de la réaction du catalyseur spécifique. Étant donné que le catalyseur est sous forme de particules solides et suspendues dans une solution, l'opacité, la distribution, l'effet de diffusion et la profondeur de pénétration des rayonnements doivent être pris en compte dans la sélection de la lampe, surtout dans la conception du réacteur photocatalytique. La forme appropriée avec le spectre de rayonnement approprié de la lampe doit également être prise en compte dans la conception du réacteur photocatalytique¹⁰⁸.

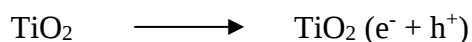
Différents types de lampes sont commercialement disponibles et émettent des plages de longueurs d'onde de lumière différentes. Il existe quatre types de sources de rayonnement : 1) les lampes à arc, 2) les lampes fluorescentes, 3) les lampes à incandescence et 4) les lasers. En général, les lampes à arc et fluorescentes sont utilisées pour le processus photocatalytique pour diverses raisons. Dans les lampes à arc, un gaz activé par des collisions avec des électrons accélérés par une décharge électrique obtient l'émission. Les gaz activés sont du mercure et/ou du xénon. Pour les lampes au mercure basées sur la pression de Hg, les lampes sont classées comme des lampes à basse pression de Hg (pression jusqu'à 0,1 Pa, émission principalement à 253,7 nm et 184,9 nm), des lampes à moyenne pression de Hg (pression allant de 100 à plusieurs centaines de Pa, émission de 300 nm à 1000 nm), et des lampes à haute pression de Hg (pression jusqu'à MPa ou plus, émission de 200 nm à 1000 nm).

En général, les lampes à Hg de moyenne et haute pression doivent être refroidies par de l'air ou un liquide circulant autour d'elles. Des filtres de solution et des filtres en verre sont utilisés pour couper des longueurs d'onde particulières de lumière qui ne doivent pas atteindre le milieu de réaction ¹⁰⁹.

Dans la conception d'un réacteur photocatalytique, le choix de la source de rayonnement appropriée est crucial pour maximiser l'efficacité du processus. Les propriétés de la lampe, telles que le spectre de rayonnement et la forme de la lampe, doivent être prises en compte pour assurer une absorption optimale de la lumière par le catalyseur et minimiser la perte d'énergie due à la diffusion ou à la réflexion de la lumière. La conception du réacteur doit également prendre en compte la profondeur de pénétration de la lumière dans la solution, en fonction des propriétés optiques du catalyseur et de la solution. Par conséquent, la sélection de la source de rayonnement appropriée est un élément clé de la conception du réacteur photocatalytique pour assurer une efficacité maximale de la réaction ¹¹⁰.

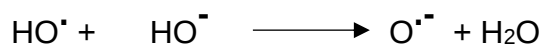
IV.5.4. Mécanisme photocatalytique

Le TiO₂ est capable d'absorber la lumière UV et de créer des paires d'électrons-trous lorsqu'il est exposé à cette lumière. Les électrons excités et les trous créés peuvent réagir avec les molécules d'oxygène et d'eau pour former des radicaux superoxydes et hydroxyles, qui sont très réactifs et peuvent réagir avec les polluants pour les décomposer en molécules plus simples et moins nocives. Le processus photocatalytique se déroule en plusieurs étapes. Tout d'abord, la lumière UV excite les électrons du TiO₂ avec une énergie égale ou supérieure à la bande interdite, les électrons passent de la bande de valance à la bande de conduction, créant ainsi des paires d'électrons-trous.



Ensuite, ces électrons et trous réagissent avec l'oxygène et l'eau pour former des radicaux superoxydes et hydroxyles très réactifs. Enfin, ces radicaux réagissent avec les polluants pour les décomposer en molécules plus simples et moins nocives. En effet, Le radical hydroxyle est l'un des oxydants les plus puissants connus, avec un potentiel redox de 2,7 V/ENH à pH 7 ¹¹¹. Il est même plus oxydant que l'oxygène atomique (2,42 V/ENH) ou le chlore (1,36 V/ENH), et se situe juste après le fluor ($E^\circ = 3,03 \text{ V/ENH}$) en termes d'activité oxydante ^{112,113}. En milieu très alcalin, les radicaux HO• existent sous forme de leur base conjuguée, le radical anion oxygène O^{•-} (pKa = 11,9), qui réagit plus lentement par attaque nucléophile ¹¹⁴.

En revanche, à des Ph plus acides, la forme acide des radicaux hydroxyles prédomine et réagit avec la matière organique par attaque électrophile (Eq. 2.12).

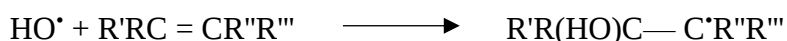


Le temps de demi-vie des radicaux $\text{HO}^\bullet$ est estimé moins de 70 ns dans l'eau ¹¹⁵. Les réactions du radical $\text{HO}^\bullet$ avec les composés organiques peuvent se produire selon trois mécanismes principaux et aboutissent principalement à la formation de radicaux centrés sur le carbone ¹¹⁶ :

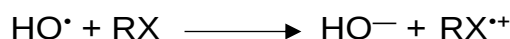
- Le premier mécanisme est l'abstraction d'un atome d'hydrogène, qui se produit sur les chaînes hydrocarbonées saturées. Cette réaction conduit à la formation d'un radical organique et d'une molécule d'eau.



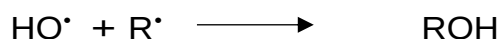
- Le deuxième mécanisme est l'addition électrophile. Les radicaux hydroxyles attaquent les régions de forte densité électronique et s'additionnent sur les liaisons insaturées des composés aromatiques (alcènes et alkyles) en formant des radicaux libres.



- Le troisième mécanisme est le transfert électronique. Ce mécanisme n'a d'intérêt que lorsque l'abstraction d'hydrogène et l'addition électronique sont inhibées par de multiples substitutions d'halogène ou un encombrement stérique. Il conduit à la formation d'ions de très grande valence ou à la formation d'un atome ou d'un radical libre.



- Enfin, le quatrième mécanisme est l'interaction radicalaire. Dans ce cas, le radical $\text{HO}^\bullet$ réagit avec un autre radical par combinaison afin de former un produit stable.



Il est important de noter que les réactions entre les radicaux hydroxyles et les composés organiques sont souvent très rapides et difficiles à contrôler. Par conséquent, il est nécessaire d'optimiser les conditions de réaction pour éviter la formation de sous-produits indésirables. De plus, les produits formés à partir de ces réactions peuvent être très réactifs et conduire à la formation de radicaux libres supplémentaires, ce qui rend la réaction en chaîne difficile à maîtriser ¹¹⁷.

IV.6. Aspect cinétique en photocatalyse

Le fonctionnement d'un système photocatalytique est assez complexe, car la vitesse de la réaction dépend de plusieurs facteurs qui interagissent les uns avec les autres. L'étude approfondie de la cinétique de photodégradation des polluants organiques par le TiO_2 a révélé que le modèle de Langmuir-Hinshelwood est particulièrement adapté pour décrire ce processus. En effet, le modèle de Langmuir-Hinshelwood est un modèle cinétique utilisé en catalyse hétérogène pour relier la vitesse de disparition d'un composé à sa concentration en solution. Ce modèle a été développé à l'origine pour décrire des réactions hétérogènes en phase gazeuse ¹¹⁸. Par la suite, Ollis ¹¹⁹ l'a employé pour la première fois afin de décrire des réactions liquide-solide. Les hypothèses sur lesquelles ce modèle repose sont les suivantes :

- À l'état d'équilibre, le nombre de sites d'adsorption demeure constant.
- Chaque site d'adsorption accueille une unique molécule de substrat (adsorption en monocouche).
- L'énergie d'adsorption est la même pour l'ensemble des sites d'adsorption et ne dépend pas du degré de recouvrement de la surface.
- Le processus d'adsorption est rapide par rapport aux réactions secondaires du substrat en solution.
- Seules les molécules adsorbées sur la surface du catalyseur participent à la réaction.

Si ces hypothèses sont vérifiées, la vitesse de dégradation photocatalytique (v) est proportionnelle au taux de recouvrement (θ) de la surface du catalyseur par le polluant, c'est-à-dire à la quantité de substrat adsorbé à la surface du catalyseur (Figure 7). L'équation de Langmuir-Hinshelwood s'écrit comme suit :

$$V = -\frac{dC}{dt} = k\theta$$

Le taux de recouvrement θ s'écrit :

$$\theta = \frac{K.Ce}{1 + K.Ce} = \frac{Qe}{Q_{max}}$$

Donc :
$$V = \frac{k.K.Ce}{1+K.Ce}$$

Avec :

V : vitesse de la réaction (mol/L/min)

θ : taux de recouvrement de la surface du catalyseur par le substrat

k : constante cinétique de dégradation

K : constante de Langmuir relatif à l'adsorption du substrat

C_e : concentration à l'équilibre du polluant (mol/L)

Pour des concentrations faibles en polluants, $K.C_e$ est considérablement plus petit que 1 ($K.C_e \ll 1$), ce qui rend la vitesse de réaction directement proportionnelle à la concentration du polluant. Dans ce cas, la réaction est d'ordre un et peut être représentée par l'équation suivante :

$$V = kK C_e$$

Pour de grandes concentrations en polluants, $K.C_e \gg 1$, la vitesse de réaction devient égale à k , elle est maximale et d'ordre zéro.

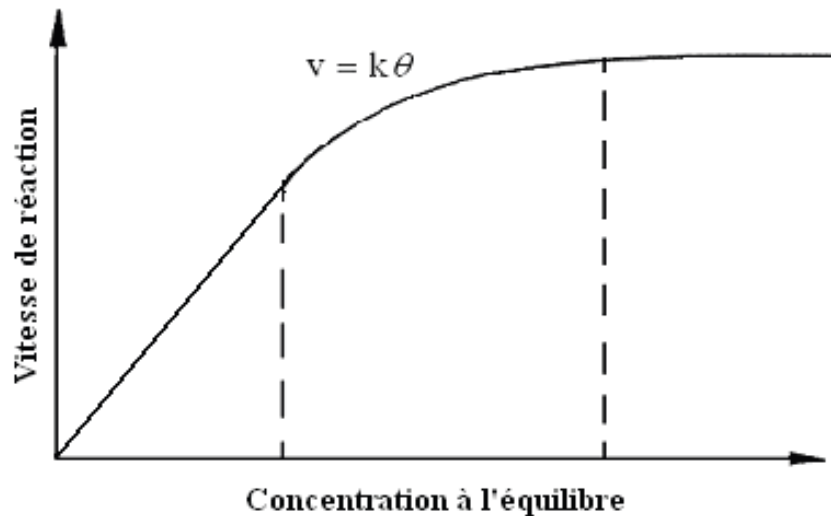


Figure 8: Variation de la vitesse de réaction en fonction de la concentration à l'équilibre

Chapitre II - Matériels et méthodes expérimentales

Le deuxième chapitre de cette thèse est consacré aux matériaux et méthodes employés au cours de nos recherches. Nous y décrivons en détail le processus d'élaboration des photocatalyseurs, les techniques de caractérisation utilisées pour étudier leurs propriétés, ainsi que les tests photocatalytiques réalisés. De plus, nous offrons un aperçu du réacteur et des lampes utilisés lors des essais photocatalytiques, et nous détaillons les différentes analyses effectuées sur les solutions.

I. Matériaux

Le TiO₂ P25 a été acquis auprès d'Evonik (mélange de 80/20 % d'anatase/rutile, avec une surface spécifique de $55 \pm 15 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). Le sulfate de cuivre (II) pentahydraté (CuSO₄•5H₂O) ($\geq 98\%$, Sigma), le nitrate de chrome (III) (Cr(NO₃)₃•9H₂O ($\geq 98\%$, Sigma), le métavanadate d'ammonium NH₄VO₃ (99,996%, Sigma), le sulfate de cobalt heptahydraté CoSO₄•7H₂O ($\geq 97\%$, Sigma), et le phénol (C₆H₅OH) (99,5% Sigma-Aldrich) ont été achetés et utilisés sans purification supplémentaire. L'acétonitrile de qualité HPLC a été fourni par JT Baker. Le gaz utilisé était l'O₂ (pureté 99,995%). Tous les produits chimiques ont été employés tels quels, sans purification. L'eau distillée utilisée dans les expériences a été obtenue à partir d'un appareil Millipore (eau Milli-Q) avec une résistivité de 18,2 MΩ à 298,0 K et un carbone organique total (COT) inférieur à $5 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$.

II. Synthèse du catalyseur

Afin d'immobiliser les métaux de transition (cuivre, chrome, vanadium et cobalt) sur la surface du TiO₂, une méthode d'imprégnation en humidité naissante a été adoptée. Une quantité déterminée de sel métallique a été dissoute dans de l'eau distillée, à laquelle une masse de 1 g d'échantillon Degussa P25 TiO₂ a été ajoutée. Le mélange a été maintenu en agitation vigoureuse à une température constante de 50°C pendant 24h. La suspension a ensuite été séchée à l'étuve à 50°C. Les photocatalyseurs ont finalement été calcinés dans un four à 500°C pendant 4h, avec une rampe de 100°C/h. Les photocatalyseurs Cu/TiO₂, Cr/TiO₂, V/TiO₂ et Co/TiO₂ ont été finement broyés et étiquetés M(X%)/TiO₂ où M représente le métal et X son pourcentage massique (0,1 %, 0,3 %, 0,5 % et 1%). Afin de tester la stabilité des photocatalyseurs, ils ont été mis en suspension dans de l'eau distillée pendant 2h, puis la composition du filtrat a été analysée.

III. Activité photocatalytique

III.1. Montage photocatalytique

L'activité photocatalytique des matériaux préparés a été évaluée en étudiant leur efficacité à dégrader le phénol dans une solution aqueuse sous lumière UV et proche UV-Vis (NUV-Vis). Les expériences ont été réalisées en utilisant un photoréacteur annulaire à immersion de 60 mm de diamètre et d'une capacité de 400 ml. La configuration du photoréacteur est représentée schématiquement sur la Fig. 8A, tandis qu'une représentation 3D du dispositif est présentée sur la Fig. 8-B.

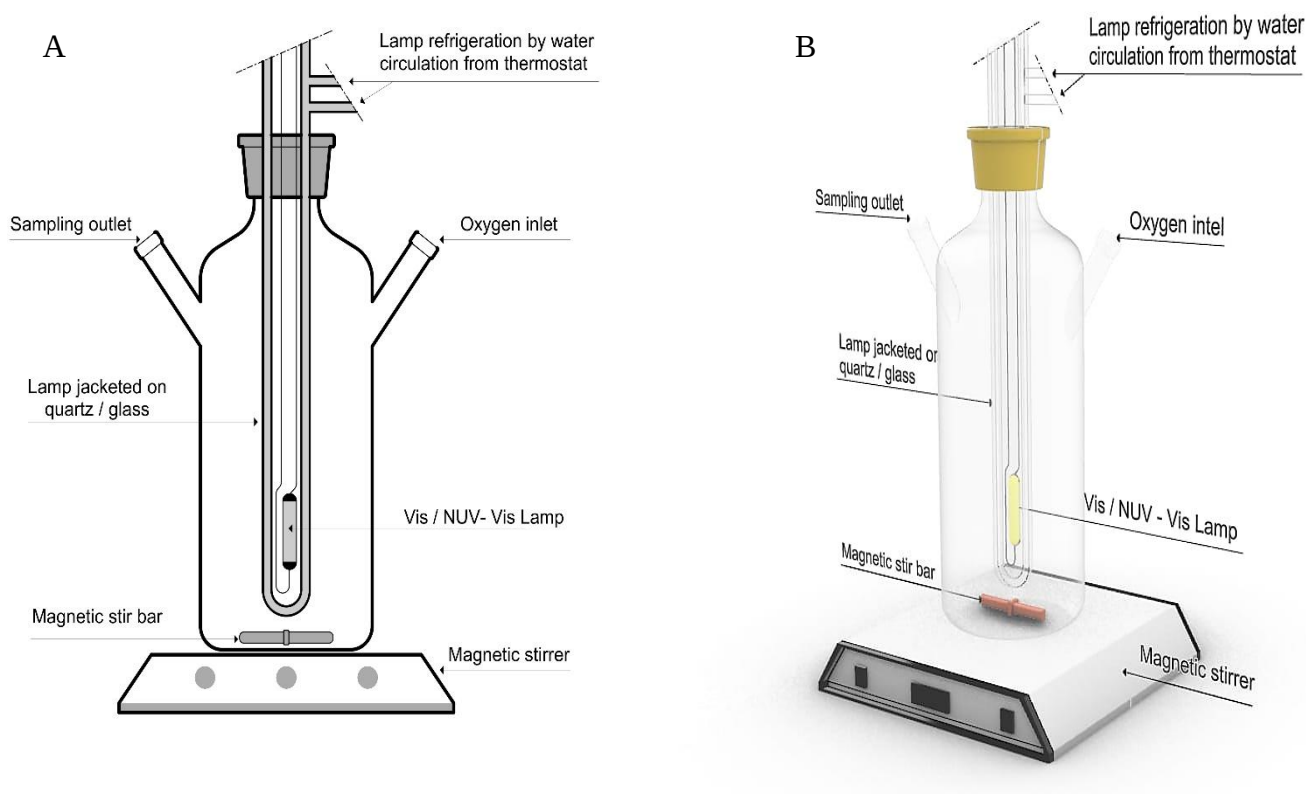


Figure 9: (A) Coupe axiale du photoréacteur à l'échelle du laboratoire, utilisé pour des expériences de photocatalyse en suspension. (B) Modélisation 3D du photoréacteur avec le logiciel 3D Studio Max

Des expériences sous irradiation NUV-Vis ont été réalisées en utilisant une lampe à vapeur de mercure (Hg) à moyenne pression de type Heraeus TQ 150. Cette lampe présente des raies d'émission intenses aux longueurs d'onde $\lambda_{\text{exc}} = 254, 313, 366, 405, 436, 546$ et 578 nm. Afin de filtrer les lignes UV avec des longueurs d'onde inférieures à 366 nm, une chemise en verre DURAN 50® remplie d'eau a été utilisée. Le spectre de transmission de cette chemise est représenté sur la Figure 9.

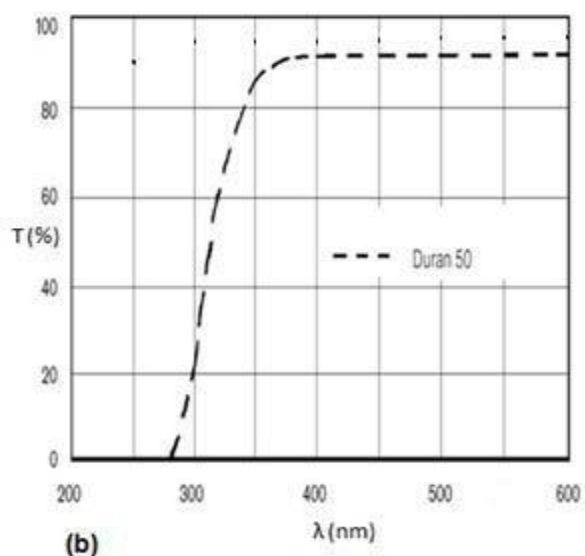


Figure 10: Spectre de transmission de verre DURAN 50® (b). (Images obtenues du fournisseur)

Le flux photonique à 366 nm est 2.38×10^{-6} Einstein. s^{-1} , déterminé par acténométrie ferrioxalate de potassium ($K_3[Fe(C_2O_4)_3]$)^{120,121}. La distribution spectrale du flux photonique est représentée dans la Figure 10.

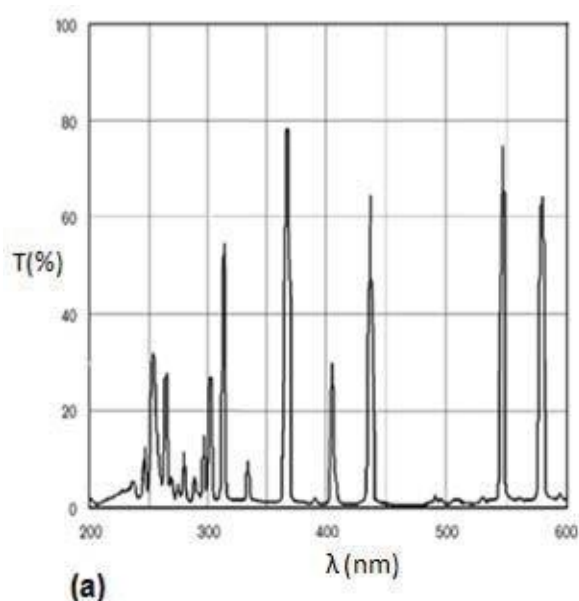


Figure 11: Distribution spectrale relative caractéristique de la lampe à vapeur de mercure à moyenne pression Heraeus TQ 150

Les expériences sous irradiation UV ont été réalisées avec une lampe à vapeur de Hg à basse pression, avec une seule ligne d'émission intense à $\lambda_{\text{exc}} = 254 \text{ nm}$, située axialement dans le réacteur à l'intérieur d'un tube de quartz. Le flux de photons à 254 nm, tel que déterminé par l'actinométrie du ferrioxalate de potassium, était de $8,33 \times 10^{-8} \text{ Einstein} \cdot \text{s}^{-1}$.

III.2. Expérimentations

Les différentes réactions photocatalytiques ont été réalisées en utilisant 200 mL de solutions contenant 50 ppm de phénol et 200 mg de photocatalyseur. Dans tous les cas, les réactions ont été effectuées en présence d'O₂, sous agitation magnétique. La concentration d'O₂ a été régulièrement testée sur l'eau utilisée, et elle correspondait à la solubilité de l'O₂ à la température expérimentale. La température du milieu réactionnel a été maintenue constante et égale à 25°C grâce à un bain thermostaté à recirculation d'eau dans la double enveloppe du réacteur. Le pH du milieu était le pH naturel de la solution, donné par le mélange M(%) / TiO₂ et qui variait entre 4,7 et 5,2. Avant l'irradiation, toutes les suspensions de photocatalyseurs ont été mises à l'équilibre dans l'obscurité pendant 30 min. Cette étape permet l'établissement de l'équilibre adsorption-désorption, comme démontré dans de précédents travaux ¹²².

Une fois l'équilibre atteint, l'irradiation a été initiée pour déclencher la réaction photocatalytique et étudier la dégradation du phénol par les photocatalyseurs synthétisés sous différentes conditions expérimentales. La cinétique des réactions ont été suivie par deux méthodes d'analyse : spectrophotométrie UV-Visible et la chromatographie liquide à haute performance (HPLC). Les photoproduits de dégradation ont été déterminés par la chromatographie liquide à haute performance couplée à la spectrométrie de masse (HPLC/MS) et la minéralisation des polluants a été mesurée par carbone organique total (COT).

IV. Méthodes de caractérisations

IV.1. Chromatographie liquide à haute performance (HPLC)

Dans cette étude, nous avons utilisé un système HPLC Thermo Fisher équipé d'une colonne KROMAPHASE C18 (longueur 150 mm, diamètre intérieur 4,6 mm, diamètre de particules 5 μm). La chaîne HPLC est composée d'un dégazeur, d'une pompe à gradient quaternaire (P4000), d'un injecteur automatique (AS 3000), d'un détecteur UV à barrette de diodes (UV 6000 LP) et d'un ordinateur équipé du logiciel « CHROMQUEST » pour traiter les résultats obtenus. Un volume de 50 μL d'échantillon prélevé est injecté et entraîné dans la colonne grâce à la phase mobile composée de 25 % d'acétonitrile et 75 % d'eau, avec un débit de 1,0 mL/min, à une température de 30 °C.

IV.2. Microscopie Electronique en Transmission (MET)

La morphologie de surface du $\text{TiO}_2\text{-P25}$ et des différents $\text{M(X\%)/TiO}_2$ a été étudiée en utilisant Microscopie électronique à transmission (MET). Les échantillons ont été préparés en déposant des gouttes de solutions contenant des nanoparticules sur des grilles de cuivre recouvertes de formvar carbone (microscopie électronique, 200 mesh) et séchées à l'air. Les images MET ont été obtenues avec un instrument Jeol JEM 1100 fonctionnant à une tension d'accélération de 80 kV.

IV.3. Diffraction des Rayons X (DRX)

Les mesures de diffraction des rayons X (DRX) ont été effectuées à l'aide d'un diffractomètre Bruker Siemens D5000 en configuration Bragg-Brentano et géométrie $\theta/2\theta$, équipé d'un monochromateur à graphite. L'optique comprenait des fentes Soler primaires et secondaires de 2° , une fente de sortie variable, une fente de réception de 1 mm, une fente de monochromateur de 0,2 mm et une fente de détection de 0,6 mm. Le détecteur utilisé était un compteur à scintillation. Les conditions d'acquisition étaient les suivantes : plage de balayage (2θ) : $2-80^\circ$, taille de saut (taille de pas) : $0,050^\circ$, temps d'acquisition à chaque saut (temps par pas) : 2,5s. Le logiciel DiffracPlus v.8.0.0.2 (Socabim) a été utilisé pour le traitement des données. La fraction massique d'anatase dans les photocatalyseurs imprégnés de métal synthétisés a été calculée à partir des données DRX en utilisant l'équation de Spurr et Myers ¹²³ suivante :

$$f_A = \frac{1}{1 + 1,265 \cdot \frac{I_R}{I_A}}$$

Sachant que f_A est la fraction massique d'anatase cristalline dans les nanoparticules de TiO_2 -P25, I_R et I_A correspondent respectivement aux intensités de la réflexion (110) du rutile et de la réflexion (101) de l'anatase, respectivement. L'équation de Scherrer ¹²⁴ a été utilisé pour calculer la taille des cristallites (τ) :

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

Où k est une constante (0,89), λ est la longueur d'onde des rayons X, β est la largeur à mi-hauteur (FWHM) de la ligne de diffraction et θ est l'angle de diffraction. θ et β ont été prises pour les plans cristallins (1 0 1) et (1 1 0) des phases anatase et rutile, respectivement.

La contribution de la taille et de la déformation jusqu'à l'élargissement du pic a été estimée à l'aide de l'équation de Williamson-Hall (W-H) ¹²⁵ :

$$\beta_{hkl} \cdot \cos \theta = \frac{k \cdot \lambda}{\tau} + 4 \cdot \varepsilon \cdot \sin \theta$$

Sachant que ε est la microdéformation.

Cette contribution a été aussi estimée avec le diagramme taille-déformation (SSP) conformément à l'équation suivante ¹²⁶ :

$$(d_{hkl} \cdot \beta_{hkl} \cdot \cos \Theta)^2 = \frac{k'}{\tau} (d_{hkl}^2 \cdot \beta_{hkl} \cdot \cos \Theta) + \left(\frac{\varepsilon}{2}\right)^2$$

Sachant que K' est une constante dépendante de la forme des particules, par exemple 0,75 pour les sphères.

IV.4. Fluorescences de Rayons X (FRX)

La composition des photocatalyseurs après leur utilisation a été analysée par fluorescence X, en utilisant un spectromètre à dispersion de longueur d'onde (WDXRF) de 4kW, de type S4 Pioneer (Bruker-AXS), équipé d'un tube Rh/Ag et d'analyseurs de cristaux : LiF200, Ge, PET, OVO-8 et OVO-55. Les détecteurs utilisés sont les étaient un détecteur proportionnel (gaz PR) et un scintillateur (iodure de sodium). La gamme de détection couvrait les éléments de Z = 5 (B) à 92 (U). Les échantillons ont été mesurés en utilisant un programme semi-quantitatif dans une atmosphère d'hélium. L'évaluation des résultats a été effectuée par des paramètres fondamentaux à l'aide du logiciel SpectraPlus v. 1.70 (Socabim).

IV.5. Résonnances Magnétiques Nucléaires (RMN)

Les mesures Raman des échantillons séchés sur verre ont été effectuées à l'aide d'un système Raman confocal Witec Alpha 300 R, équipé d'une raie laser d'excitation à 633 nm (objectif $\times 10$), d'un réseau holographique 600 gr.mm⁻¹ et d'un détecteur CCD refroidi par Peltier (-70 °C). Les spectres Raman ont été acquis à température ambiante sur une gamme de spectres totale de 90-2800 cm⁻¹ (résolution spectrale de 2,7 cm⁻¹), avec dix accumulations de 2 s et une puissance laser à l'échantillon de 21 mW. Le laser était focalisé sur l'échantillon en utilisant un objectif 10 $\times$ (N.A. 0,2), fournissant un point laser d'environ 3,8 μ m. Le groupe Raman d'une plaquette de silicium à 520 cm⁻¹ a été utilisée pour calibrer le spectromètre. Une ligne de base simple (comme compensation verticale ; y = 0) a été appliquée à chaque spectre en utilisant Spectragriphe 1.2.11. Les spectres ont été normalisés au pic Eg (142 cm⁻¹) pour une meilleure comparaison entre les échantillons. Les positions et largeurs des pics ont été extraites en ajustant le spectre avec des fonctions pseudo-Voigt en utilisant Project FOUR (® 2014, Witec GmbH, Ulm, Allemagne).

IV.6. Spectroscopie UV Visible à réflectance diffuse (UV-Vis DRS)

Les spectres de réflectance diffuse UV-Vis (DRS) (200-800 nm) des photocatalyseurs solides ont été mesurés à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Vis JASCO V-560, équipé d'un double monochromateur et d'une optique à système double faisceau, ainsi que d'une fixation de sphère d'intégration (JASCO ISV-469, Oklahoma City, OK, USA). Les spectres de réflectance ont été convertis par le logiciel de l'instrument (JASCO) en unités d'absorption équivalentes Kubelka-Munk.

IV.7. Mesure de la surface spécifique (Méthode BET)

Les surfaces BET des photocatalyseurs ont été mesurées à l'aide d'un appareil BET de type Tristar II Plus (Micromeritics; station automatique avec 3 ports de mesure simultanés). Les isothermes ont été mesurées dans la plage $P/P_0 = 0,1-1,0$. Les gaz utilisés étaient l'hélium (pour la mesure du volume mort des porte-échantillons) et l'azote comme gaz d'adsorption. Les mesures ont été effectuées à la température de l'azote liquide (77,4 K). La plage de la zone BET utilisée pour le calcul de la superficie était $P/P_0 = 0,05-0,3$. Le logiciel utilisé pour le contrôle, l'acquisition et le traitement des données était « Microactif pour Tristar II Plus », v.2.03 (Micromeritics). La topographie des photocatalyseurs imprégnés de métal a été calculée en tant qu'exposant de rugosité, également connu sous le nom de dimension fractale D_s , en utilisant l'équation de Frenkel-Halsey-Hill 5¹²⁷⁻¹²⁹:

$$\ln S^{lg} = \text{const} - (3 - D_s) \cdot \ln \mu$$

Sachant que S^{lg} est la quantité d'azote adsorbée à la pression relative P/P_0 , D_s est le rapport entre la rugosité du solide et sa capacité d'adsorption et de perméabilité, et μ est le potentiel d'adsorption (éq. 6) :

$$\mu = R \cdot T \cdot \ln \frac{P^0}{P}$$

Dans cette équation, μ représente le potentiel d'adsorption, qui est une mesure de l'énergie d'interaction entre les molécules adsorbées et la surface du solide. Lorsque la pression relative P/P_0 augmente, le potentiel d'adsorption μ augmente également, ce qui signifie une interaction plus forte entre les molécules d'azote et la surface du solide. La dimension fractale D_s reflète la rugosité de la surface et est liée à la capacité d'adsorption et de perméabilité du solide. Une valeur de D_s plus élevée indique une surface plus rugueuse et une plus grande capacité d'adsorption.

IV.8. Spectrométrie de Masse à Plasma à Couplage Inductif (ICP-MS)

Pour évaluer la stabilité des photocatalyseurs, il est essentiel de s'assurer que les métaux de transition immobilisés sur la surface de TiO₂ ne se détachent pas ou ne se dissolvent pas dans le milieu réactionnel pendant le processus photocatalytique. Afin de vérifier cela, la composition du filtrat a été analysée par ICP-MS (Perkin-Elmer modèle NexION 300D).

IV.9. Chromatographie liquide à haute performance couplée à la spectrométrie de masse (LC/MS)

Les photoproduits majeurs de dégradation du phénol ont été identifiés par chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse (Thermo Scientific LTQ Orbitrap Discovery), équipée d'une interface électrospray fonctionnant en mode positif et négatif (ESI⁻ / ESI⁺) et d'un détecteur à barrette de diode (Accela PDA). Une colonne Phenomenex Kinetex XB-C18 (100 mm x 2,10 mm, 2,6 µm) a été utilisée, opérée à 30 °C avec une phase mobile composée de A (0,1 % d'acide formique) et C (0,1 % de méthanol) avec un débit de 200 µL/min. Le gradient d'élution a été établi selon les conditions suivantes :

- 0–1 min, 95–95 % A et 5–5 % C,
- 1–8 min, 95–5 % A et 5–95 % C,
- 8–10 min, 5–5 % A et 95–95 % C,
- 10–11 min, 5–95 % A et 95–5 % C,
- 11–15 min, 95–95 % A et 5–5 % C.

Le volume injecté était de 5-25 µL.

IV.10. Dosage du carbone organique total (COT)

Contrairement aux méthodes chromatographiques comme la chromatographie en phase gazeuse (CPG) ou la chromatographie liquide à haute performance (CLHP), qui permettent de déterminer la quantité de certains composés spécifiques, la mesure du carbone organique total (COT) est un test non spécifique qui fournit la quantité totale de carbone organique présente dans les composés. Le COT représente la somme des matières organiques dissoutes et en suspension. La mesure du COT est utilisée pour contrôler les processus, comme dans notre cas, où elle permet de suivre le processus de minéralisation lors des réactions de dégradation

oxydative et pour se conformer à la réglementation. Les mesures du carbone organique total (COT) ont été effectuées avec un appareil Shimadzu TOC-5000 équipé d'un détecteur infrarouge non dispersif (NDIR) et d'un autosampler ASI 5000A Shimadzu. Le principe de la mesure du COT repose sur l'oxydation à haute température (953 K) en présence d'un catalyseur au platine. Le CO₂ ainsi formé est entraîné par le gaz vecteur vers un détecteur infrarouge non dispersif. De l'air synthétique de haute pureté a été utilisé comme gaz vecteur, à un débit de 150 mL/min, et de l'eau ultrapure Millipore (Milli-RX 20, Milli-Q 185) a été utilisée pour préparer les échantillons.

La norme utilisée pour la détermination du carbone total était le biphtalate de potassium (KHC₈H₄O₄) et le système carbonate (Na₂CO₃) / bicarbonate (NaHCO₃) pour la détermination du carbone inorganique. Cette méthode de dosage du COT permet de suivre efficacement la minéralisation des polluants lors des réactions de dégradation oxydative, donnant ainsi un aperçu global de l'efficacité du processus de photocatalyse.

**Chapitre III -
Improved Photocatalyzed Degradation
of Phenol over Metal-Impregnated
Nanosized TiO₂**

I. Introduction

Several semiconductors have been tested in heterogeneous photocatalysis: TiO_2 , ZnO , ZnS , WO_3 , GaP , Fe_2O_3 , CdS , etc.¹³⁰. The most extensively used photocatalyst is TiO_2 which presents many advantages compared to others: it is abundant, inexpensive, stable, efficient and non-toxic¹³¹. The most effective form of TiO_2 for heterogeneous photocatalysis is the commercial titania mixture Evonik TiO_2 -P25. Its very high photocatalytic activity is due to the anatase-rutile junction that reduces the rate of e^-/h^+ recombination¹³². Despite its excellent photocatalytic performance, it shows several drawbacks: (i) it requires excitation wavelengths shorter than 415 nm, as the overlap between sunlight emission and TiO_2 -P25 absorbance is very low, ca. 4% UV and (ii) e^-/h^+ recombination is large, limiting its photoactivity. Other SCs (e.g., CdS or GaP) have advantages such as absorbing larger fraction of sunlight as compared to TiO_2 , however, they undergo photocorrosion during the photocatalysis. Different strategies have been developed to improve Vis light absorption and/or to reduce e^-/h^+ recombination. Among these, doping and impregnation with transition metal ions lead to an improvement in photocatalytic activity¹³³ through the generation of intermediate energy states in the band gap of TiO_2 (increasing Vis light absorption) or trapping of photoexcited electrons (reducing e^-/h^+ recombination)¹³⁴. Photocatalysts have been used for pollution abatement in water, both in suspension and immobilized over suitable supports. Alternative strategies, such as doping TiO_2 onto large particles avoid the expensive cost of nanofiltration in real-world environmental applications⁸. Here, we focus on the behaviour of suspended photocatalysts, leaving its immobilization for a later stage.

In this study, we have impregnated TiO_2 -P25 with different amounts of metals (Cu, Cr, and V), to improve visible light harvesting, and investigated the variables controlling phenol photodegradation, as a model of phenolic pollutants abatement, by heterogeneous photocatalysis with the resulting materials under Vis and UV light. 0.1%, 0.3%, 0.5%, and 1% of Cu, Cr, and V were used, and the corresponding reaction mechanism for the phenol photocatalyzed degradation was described.

II. Characterization of the Catalysts

The efficiency of a photocatalyst is related to superficial and structural properties of the semiconductor such as its crystalline structure, surface area, particle size distribution, porosity, band gap, and density of surface hydroxyl moieties¹³⁵.

II.1. TEM

Surface morphologies of TiO_2 -P25 and the different $\text{M}(\text{X}\%)/\text{TiO}_2$ were studied using Transmission electron microscopy (TEM). Typical results are shown in Figure 11.

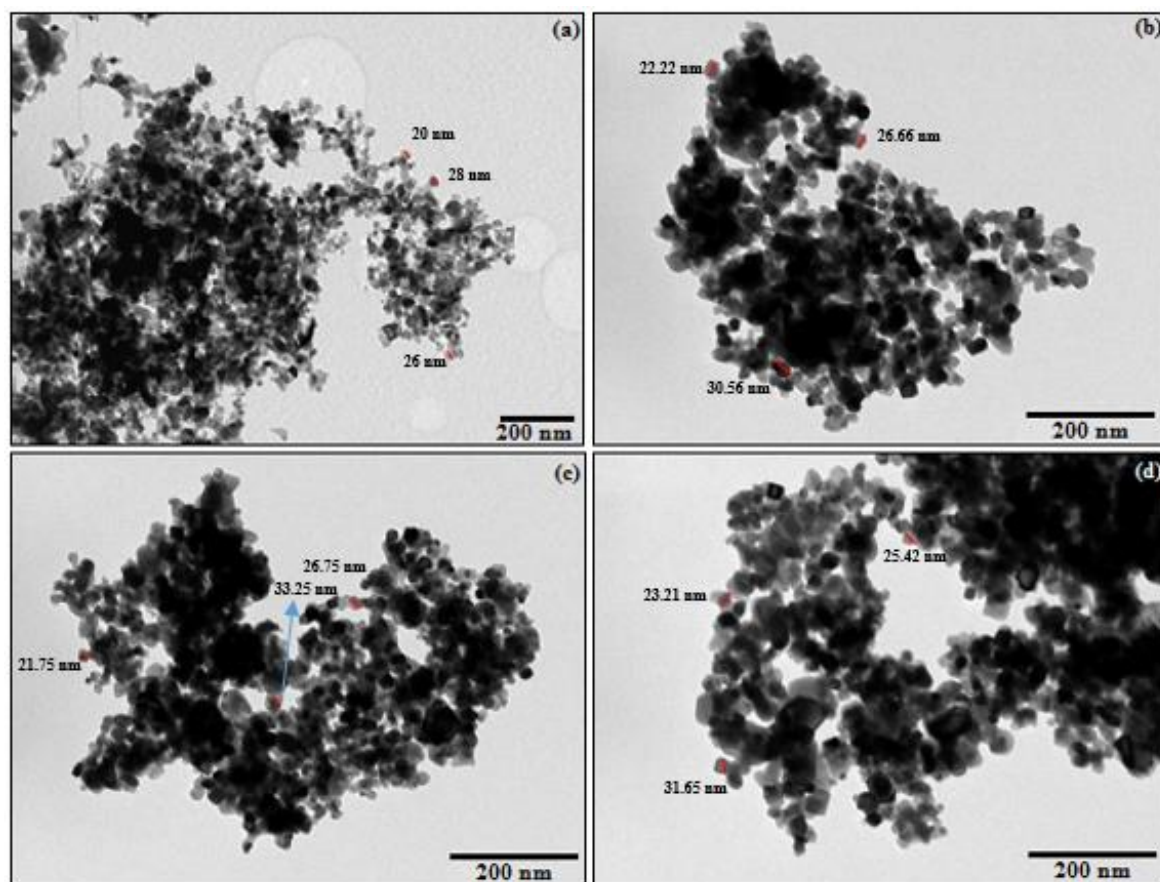


Figure 12: Transmission electron microscopy (TEM) micrographs of (a) TiO_2 -P25, (b) $\text{Cu}(0.1\%)/\text{TiO}_2$, (c) $\text{V}(0.1\%)/\text{TiO}_2$, and (d) $\text{Cr}(0.1\%)/\text{TiO}_2$.

The TiO_2 -P25 sample (Figure 11a) showed mainly homogeneous particles with quite similar morphologies of nanometric size, ranging from 20 to 35 nm. Similar results were observed for $\text{M}(0.1\%)/\text{TiO}_2$ photocatalysts (Figures 11b & 11d). Regular shapes were observed in all cases, with similar edges, which is compatible with a common crystalline system, corresponding to the main components of TiO_2 -P25, anatase and rutile, as shown by XRD analysis and Raman spectroscopy (<https://www.mdpi.com/2079-4991/10/5/996>). Though the observed crystals appear a bit larger than for the non-impregnated sample, this is not attributed to a crystallite-size effect, as will be discussed below in the XRD section (see below).

Instead, formation of large agglomerates, with sizes between 200 and 600 nm, was observed in all cases, with a higher incidence for Cu(0.1%)/TiO₂ as demonstrated qualitatively by scanning electron microscopy (SEM) images at low magnification (Figure 56 of Supplementary Information). The homogeneity of the system and the nanometric dimensions play an important role in the photoactivity of a semiconductor catalyst since it influences the electron/hole recombination process¹³⁶.

Since the three impregnated photocatalysts do not show relevant morphological changes relative to TiO₂-P25, similar photocatalytic behavior could be anticipated for them.

II.2. X-ray Diffraction

The observed X-ray diffraction pattern of TiO₂ and M(X%)/TiO₂ samples is shown in Figure 12.

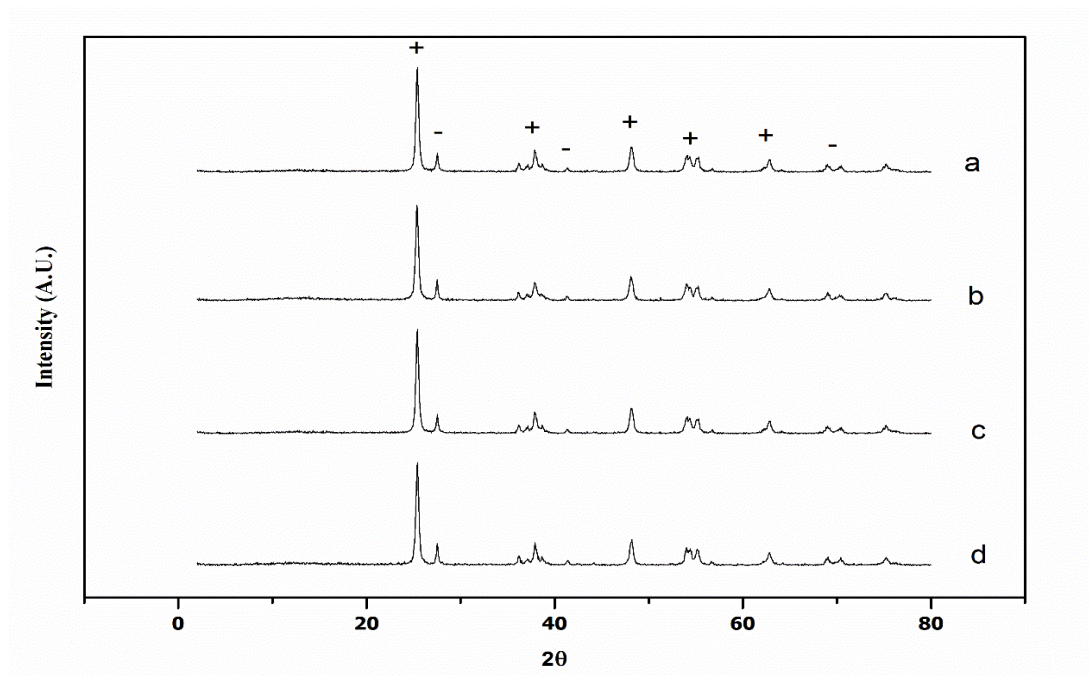


Figure 13: X-ray diffraction patterns of TiO₂ and various samples containing 0.1% of transition metal: (a) TiO₂-P25, (b) Cu/TiO₂, (c) V/TiO₂, and (d) Cr/TiO₂. +: anatase, -: rutile

The observed diffraction peaks were assigned to both anatase TiO₂ (JCPDS 89-4921), marked '+', and rutile TiO₂ (JCPDS 65-191) marked '-'. The corresponding diffraction planes are shown in Table 7 of the Supporting Information. The diffraction patterns of Cu(0.1%)/TiO₂-P25, Cr(0.1%)/TiO₂-P25 and V(0.1%)/TiO₂-P25 catalysts were very similar to TiO₂-P25.

These results are typical to the bicrystalline structure of TiO₂-P25, which is composed of ca. 80% anatase and 20% rutile ¹³⁷, and the rutilization faintly increases in the order V > Cr > Cu (Table 1). The slight shift of diffraction angle suggests a slight lattice distortion relative to non-impregnated TiO₂-P25 peaks (Table 14 at the Supporting Information).

Tableau 1: Position of selected diffraction peaks, crystallite size (τ), microstrain (ϵ), and anatase mass fraction of Cu, Cr, and V surface-impregnated TiO₂-P25 photocatalysts

Phase	(h k l)	Cu(0.1%)/TiO ₂ -P25		Cr(0.1%)/TiO ₂ -P25		V(0.1%)/TiO ₂ -P25	
		2 Θ ⁰	T ^a /nm	2 Θ ⁰	T ^a /nm	2 Θ ⁰	T ^a /nm
Anatase	(1 0 1)	25.399	22.4	25.362	22.4	25.404	22.4
	(0 0 4)	37.923	21.9	37.894	24.4	37.92	24.4
	(2 0 0)	48.152	17.9	48.124	23.9	48.145	21.0
	(2 1 5)	62.834	20.0	62.824	27.1	62.819	26.3
		τ /nm	27.4		20.2		20.8
	W-H ^b	Strain (ϵ)	8.5×10^{-4}		$-8.0 \times 10^{-4,c}$		$-5.3 \times 10^{-4,c}$
	SSP ^d	τ /nm	12.9		12.9		12.1
Rutile		Strain (ϵ) ^c	0.011		0.011		-0.005 ^c
	(1 0 1)	27.511	36.8	27.524	32.4	27.516	40.4
	(1 0 1)	36.185	30.6	36.162	39.4	36.163	31.8
	(1 1 1)	41.134	35.0	41.305	32.3	41.387	46.7
		τ /nm	42.8		31.9		32.6
	W-H ^b	Strain (ϵ) ^c	6.8×10^{-4}		$-2.8 \times 10^{-4,c}$		$-5.5 \times 10^{-4,c}$
	SSP ^d	τ /nm	21.4		16.3		19.7
		Strain (ϵ)	0.009		-0.006 ^c		-0.004 ^c
Anatase mass fraction (%) ^e			81.5		79.4		78.6

^a Scherrer equation ¹²⁴; ^b Williamson–Hall equation (W–H) (Figures 57-59) ¹²⁵; ^c From the negative value of either the W–H equation slope or the size–strain plot (SSP) intercept (Figures 57-59); ^d Size–Strain plot (Figures 60-29); ^e Calculated using Spurr and Myers equation (see Section Partie 2- IV.3 DRX) ¹²³.

Only diffraction peaks of the anatase and rutile phases have been found, none belonging to metal oxides, therefore impregnated metals are uniformly distributed on the TiO₂-P25 surface. It has been reported that only above 65.97 wt.% Cu in TiO₂ significant copper oxide peaks can be observed in XRD diffraction patterns¹³⁸, whereas full surface coverage is obtained at >5 at.% Cu ¹³⁹. V incorporates to the lattice at low V/Ti ratio and at higher loadings as V₂O₅ ¹⁴⁰. As observed here, no Cr phases have been reported for Cr(0.001–1%)/TiO₂(rutile) ¹⁴¹.

Crystallite size values using the Scherrer Equation ¹²⁴ are listed in Table 1, they are in perfect agreement with TEM observations (see above). Scherrer's crystallite size of the anatase phase is similar for the three photocatalysts (*ca.* 22 nm), M(1%)/TiO₂-P25. Those values are similar to that reported in the literature, e.g., V(0.1%)-TiO₂ (anatase) ¹⁴² 28.4 nm. Larger sizes occur for the rutile phase, the order being V(0.1%)/TiO₂-P25 > Cu(0.1%)/TiO₂-P25 > Cr(0.1%)/TiO₂-P25.

XRD peaks broadening is not only due to particle size, strain also plays a role. The simplest model to take size and strain effects into account is the Uniform Deformation Model (UDM), based on the Williamson–Hall equation (see Section Partie 2- IV.3 DRX) ¹²⁵, which assumes that crystals are isotropic. Crystallite sizes obtained using the W–H method (see Table 1) follow the same general trend observed for the Scherrer ones, and are in the same range, again with larger values for the rutile phase.

The very small slopes of the W–H equation suggest a high degree of crystallinity, having opposite sign for Cu and for Cr- and V-impregnated photocatalysts. From there the corresponding strain (ϵ) values have been calculated using the W–H equation, (see Section Partie 2- IV.3 DRX) The positive ϵ values, Table 1, obtained for both phases of Cu(0.1%)/TiO₂-P25 indicate the presence of tensile strain ¹⁴³ in this photocatalyst, and, on the contrary, compressive strain occurs in both phases of V(0.1%)/TiO₂-P25 and Cr(0.1%)/TiO₂-P25, likely reflecting the effect of the metals ionic radii on the TiO₂ lattice. Cr³⁺ and V⁵⁺ ions substitute Ti⁴⁺ sites as those ions have similar radii ($Ti^{4+} \approx Cr^{3+} > V^{5+}$), whereas Cu²⁺ ions might locate in interstitial positions of the lattice due to its higher size, 0.87 Å vs. 0.745 Å of Ti⁴⁺. Crystallite size and strain were calculated using an average SSP method, (see Section Partie 2- IV.3 DRX). Size, although obviously smaller than those calculated using Scherrer and W–H, shows similar trend to that of W–H equation, i.e., larger values obtained for rutile phase. Size differences relative to Scherrer and W–H model probably because those photocatalysts are non-isotropic; here crystallite size was calculated assuming isotropic and spherical crystals, i.e., $K' = \frac{3}{4}$ in the size–strain equation. Tensile strain was found for both phases of Cu(0.1%)/TiO₂-P25, and compressive strain for both phases of V- and Cr-impregnated photocatalysts, but for anatase phase of Cr(0.1%)/TiO₂-P25. This result should be taken with precaution, as the isotropy of the crystals is not confirmed.

The XRD of the photocatalysts were also recorded after 2 h of stirring of photocatalyst suspension in distilled water to check its stability. The obtained XRD patterns are similar to that of TiO₂-P25, see Table 7 in the Supporting Information. Minor or no changes have been found in the position of the diffraction peaks, the d-space, the crystallite size and the anatase mass fraction after stirring the photocatalysts suspension in water for two hours (Table 7at the Supporting Information). The filtrate was analysed by ICP/MS, and the results showed the stability of the photocatalysts, with only traces or ultratraces of the impregnated metals lixiviated after 2 h stirring ca. 1% for V and Cr, and <0.02% for Cu. X-ray fluorescence (XRF) results are in line with this, the semiquantitative analysis of the surface did not show any variation after 2 h of stirring of the photocatalyst in water. A second and third periods of 2 h of stirring led only to ultratraces being detected, below the quantification limit of the technique. Similar results were obtained when the photocatalysts were used for photodegradation of phenol in three repeated cycles.

II.3. Raman Spectroscopy

Figure 13 shows the Raman spectra of TiO₂ and M(0.1%)/TiO₂ samples. The anatase phase was clearly identified in all the Raman spectra. This phase shows a tetragonal structure with six active Raman modes: E_g (144, 197, and 639 cm⁻¹), B_{1g} (399 and 519 cm⁻¹), and A_{1g} (519 cm⁻¹).

In these spectra, a very low-intensity band centred approximately at 455 cm⁻¹ was also observed, which is related with the E_g mode of the rutile phase, a tetrahedral crystal structure with four active Raman modes: B_{1g} (144 cm⁻¹), E_g (448 cm⁻¹), A_{1g} (612 cm⁻¹), and B_{2g} (827 cm⁻¹)¹⁴⁴. These five Raman peaks are characteristic of TiO₂-P25, as a mixture of anatase (80%) and rutile (20%)¹⁴⁵. In the case of M(0.1%)/TiO₂ spectra, no extra Raman peak that could be assigned to corresponded metal oxide was observed (i.e., Cr₂O₃ at 296 (E_g), 350 (E_g), 528 (E_g), 554 (A_{1g}), and 615 (E_g)¹⁴⁶ CuO at 297 (A_g), 344 (B_g), and 629 cm⁻¹ (B_g)¹⁴⁷, and V₂O₅ typically at 285 (B_{2g}), 703 (B_{2g}), and 997 cm⁻¹(A_g)¹⁴⁸, in agreement with the XRD results (see above sub-Section Partie 3-II-2). This feature indicates that the impregnated metal does not exist as a separate crystalline oxide phase¹⁴⁹.

Figure 13a shows an increase of the Raman peaks as a function of the nature of the metal cation: $V \gg Cu \gg Cr \approx$ non-impregnated, which can be attributed to an enhancement of the crystallinity (i.e., total symmetry of the TiO_2 molecular structure) of the anatase phase by impregnation mainly with Cu and V cations¹⁵⁰. The spectrum of $Cr(0.1\%)/TiO_2$ also showed larger luminescence background than non-impregnated TiO_2 sample. The luminescence background disappeared in the case of $Cu(0.1\%)/TiO_2$ and $V(0.1\%)/TiO_2$. This optical relaxation, i.e., luminescence, is due to defects in the crystals¹⁵¹. Therefore, larger luminescence background in Cr-impregnated sample is due to increased structural distortions of the TiO_2 crystal in the presence of Cr^{3+} , which induce weak optical absorption of the 633 nm laser excitation during the Raman measurements.

Furthermore, a slight red-shift was observed on the E_g (140 cm^{-1}) peak ($\Delta_{\text{Raman-shift}} = 2.8\text{--}4.4\text{ cm}^{-1}$) in $M(0.1\%)/TiO_2$ samples, being more evident in the case of $Cu(0.1\%)/TiO_2$ (Figure 13b). In the B_{1g} (512 cm^{-1}) peak was also red-shifted ($\Delta_{\text{Raman-shift}} = 1.4\text{--}3.6\text{ cm}^{-1}$), but in this case the most important was observed for $Cr(0.1\%)/TiO_2$ (Figure 13c). It is well-known that substitution of Ti^{4+} by a dopant with lower oxidation state, Cu^{2+} or Cr^{3+} here, causes the generation of oxygen vacancies to conserve local charge neutrality within the anatase-lattice. Because of this structural distortion, Raman active peaks of anatase are shifted and broadened¹⁴⁷.

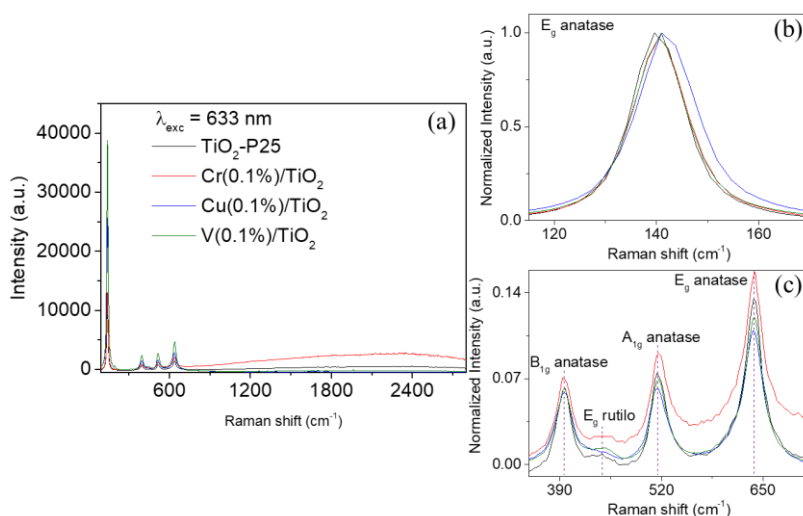


Figure 14: Raman spectra of air-dried non-impregnated TiO_2 (black spectrum), $Cr(0.1\%)/TiO_2$ (red spectrum), $Cu(0.1\%)/TiO_2$ (blue spectrum), and $V(0.1\%)/TiO_2$ (green spectrum) sample on glass upon excitation at 633 nm laser line

(Figure 13a) Full Raman spectra; (Figure 13b) expanded spectral window from 110 to 170 cm^{-1} , which a slight red-shift is observed on E_g Raman mode at impregnated samples. This red-shift is slightly clearer on $Cu(0.1\%)/TiO_2$ (blue spectrum). (Figure 13c) Spectral window from 350 to 710 cm^{-1} , showing that A_{1g} peak of anatase is slightly shifted and broadened in impregnated samples. Raman spectra shown in (Figures 13b) and (13c) were normalized at maximum intensity of E_g Raman band for the sake of comparison.

II.4. UV-Vis Diffuse Reflectance Spectroscopy

The UV-Vis DRS spectra of Cu–TiO₂, Cr–TiO₂, and V–TiO₂ photocatalysts are displayed in Figure 14. TiO₂-P25 shows an absorption peak at ca. 300 nm. The absorption band of TiO₂-P25 from 200 to 400 nm is ascribed to O²⁻ (2p) → Ti⁴⁺ (3d) transitions in the tetrahedral symmetry¹⁵². A red shift of the absorption edge is observed for all metal surface-impregnated photocatalysts, although less pronounced for V–TiO₂. The electronic configuration, the energy level, the concentration of the dopants and the applied light intensity play a role in the red shift of the absorption edge into the visible region¹⁵³. Localized states within the band gap and/or oxygen vacancies and radicals associated with the impregnated metals in the TiO₂-P25 lattice are responsible of the red shift. The different valence states of metal ion dopants relative to Ti⁴⁺ is consistent with the generation of oxygen vacancies, giving rise to color centers¹⁵⁴.

Linear extrapolation in the corresponding Tauc plots allows to obtain the band gap (E_g) for the different photocatalysts. The corresponding optical bands were typical of semiconductors with an indirect band gap of the allowed transition type ($r = 2$ for the exponent of the ordinate $(F(R) \cdot h \cdot \nu)^{1/r}$ of the insets in Figure 14, and no light emission was observed)¹⁵⁵.

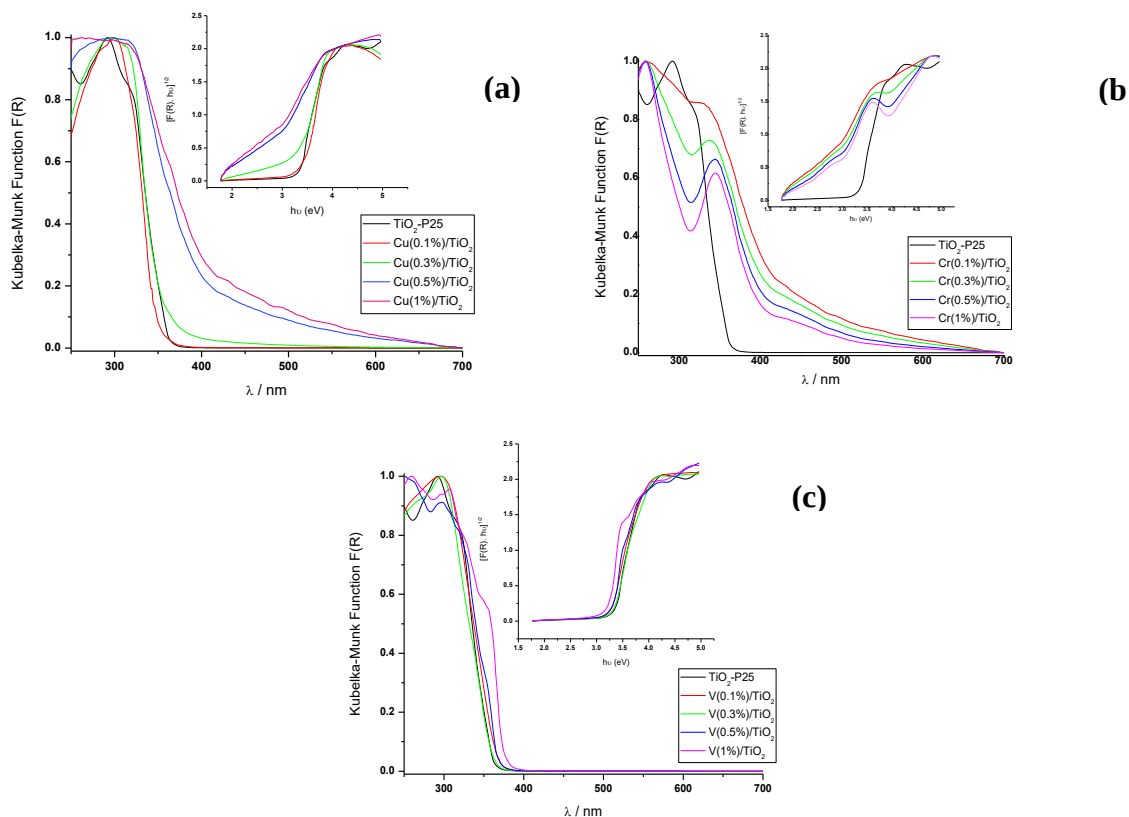


Figure 15: UV-Vis diffuse reflectance (DRS) spectra of $M(X\%)/\text{TiO}_2$ photocatalysts. M : (a) Cu, (b) Cr, and (c) V

The estimated band gap for P25 TiO₂ was 3.3 eV, in agreement with the value reported in the literature^{156,157}. The obtained values are summarized in Table 2, which also show other reported values, sometimes not coincident as they heavily depend on the synthetic method.

Tableau 2: Band gap values obtained for the metal surface-impregnated TiO₂ photocatalysts. The entries in bold were obtained in this work (M(X%)/TiO₂-P25)

% M/TiO ₂	V	Cr	Cu
0	3.31 ; 3.26 ¹⁴²	3.31 ; 3.18 ¹⁵⁸	3.30
0.02	2.92 ¹⁴²		
0.06	2.72 ¹⁴²		
0.1	3.26 ; 2.78 ¹⁴²	3.30 ; 3.16 ¹⁵⁸	3.29
0.2			3.0 ¹⁵⁶
0.3	3.29	2.05	3.50
0.5	3.26	2.30 ; 3.06 ¹⁵⁸	2.44 ; 3.14 ¹⁵⁸
0.88			2.72 ¹⁵⁹
1.0	3.21	2.44 , 3.04 ¹⁵⁸	2.07 ; 3.22 ¹⁵⁸

The extended absorption of Cu-impregnated TiO₂-P25 towards the visible region, between 350 and 550 nm, increases with Cu concentration, such behaviour also described in the literature¹³⁹, can be assigned to Cu²⁺ and Cu⁺ oxidation states¹⁵⁶, and attributed to a charge transfer transition from O 2p to d-states of Cu oxide species, mainly as superficial amorphous CuO-like structure¹⁶⁰. The appearance of this band affected the value of the band gap that decreased drastically to 2.4 and 2.0 eV for Cu(0.5%)/ TiO₂-P25 and Cu(1%)/ TiO₂-P25, respectively (Table 2), which is consistent with previous literature reports¹⁶¹. Such band gap reduction is due to the d orbitals of Cu, under the TiO₂ CB that are able to receive electrons from the TiO₂ VB¹⁶².

Theoretical calculations suggest the band gap narrowing with Cu content increase due to structure distortions and formation of oxygen vacancies when Cu^{2+} ions substitute Ti^{4+} ions. New electronic states in the VB resulting from the covalent interaction between Cu and O ¹⁴⁷.

The red shift of the absorption edge is also observed to increase with Cr content in Cr-impregnated TiO_2 -P25 photocatalysts, where both Cr^{3+} and Cr^{4+} exist ¹⁵⁸, the latter related with heating up to 500°C (see Section Partie 2-II). The band observed around 350 nm becomes more pronounced and shifts to higher wavelength as Cr^{3+} content increases. It is attributed to $^4\text{A}_{2g} \rightarrow ^4\text{T}_{1g}$ of Cr^{3+} in an octahedral environment; whereas the broad absorption band around 400–700 nm can be assigned to Cr^{3+} $^4\text{A}_{2g} \rightarrow ^4\text{T}_{2g}$ d–d transitions ^{141,163}. Cr/ TiO_2 -P25 photocatalysts displayed lower band gaps compared to pure TiO_2 -P25 sample ¹⁶⁴, the band gap decreases one eV in going to TiO_2 -P25 to Cr(0.5%)/ TiO_2 , and increases 0.13 eV at Cr(1%)/ TiO_2 (Table 2).

The small red shift of the absorption edge observed for V/ TiO_2 -P25 also increases with V content ¹⁴⁰, it is the result of the electron transition from the VB (O 2p) to the t_{2g} level of V 3d orbital, located at the bottom of the TiO_2 CB ¹⁴⁰. No noticeable spectral changes were observed in V/ TiO_2 -P25 samples. Hence, the band gap energy was almost constant after impregnation with V ions (Table 2).

Theoretical calculations suggest band gap reduction in in V and Cr-impregnated P25 is due to the existence of V and Cr 3d orbitals between the VB and CB of Cr-doped P25, although in the case of V the 3d orbitals are adjacent the conduction band minimum (CBM) so the reduction of E_g relative to non-impregnated TiO_2 -P25 is lower ¹⁶⁵.

II.5. Textural Properties

N_2 adsorption–desorption isotherms of V(1%)/ TiO_2 , Cu(1%)/ TiO_2 , and Cr(1%)/ TiO_2 photocatalysts (Figure 15 and Figures 30,31) belong to type IV, according to the IUPAC classification ¹⁶⁶, with a small H3 hysteresis loop, which suggests these photocatalysts are mesoporous. H3 hysteresis loops are typical of mesoporous materials with likely slit-like pores near the maximum relative pressure. The isotherms were used to calculate the specific surface area, using the BET method (S_{BET} –multipoint), and some textural properties based on the Barrett, Joyner, and Halenda (BJH) model ¹⁶⁷ (Table 3).

S_{BET} is similar for the three photocatalysts as well as the monolayer adsorption volume (V_m), whereas the BET C constant is similar for Cu/TiO₂ and Cr/TiO₂ photocatalysts and lower for V//TiO₂, which suggests a weaker interaction between N₂ and the photocatalyst. S_{BET} values are similar to reported values, e.g., for Cu(0.5–10%)/TiO₂-P25) ca. 50 m²·g⁻¹ ¹³⁹. Adsorption below a relative pressure ca. 0.07 fits a monolayer adsorption model. Other than the different BET C constants for {Cu, Cr} and V impregnated photocatalysts, the rest of textural properties show similar values. The negative value of the t-plot micropore reinforces the hypothesis of these being mesoporous materials, which is also supported by comparison of their S_{BET} and t-plot external surface areas (Table 3). Pore size distribution (PSD) was determined from the corresponding isotherms using Barrett, Joyner, and Halenda (BJH) and Dollimore–Heal (D–H) models to calculate differential specific pore volume vs. pore width distribution (Figures 16A and 32).

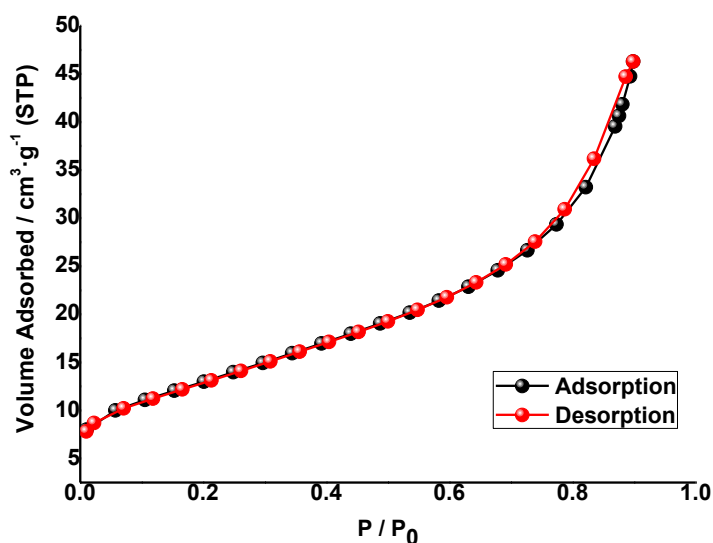


Figure 16: N₂ adsorption–desorption isotherm of Cu(0.1%)/TiO₂ photocatalyst

Tableau 3: BET parameters and textural properties of V(0.1%)/TiO₂, Cu(0.1%)/TiO₂ and Cr(0.1%)/TiO₂ photocatalysts measured by N₂ adsorption-desorption. TiO₂-P25 BET surface area = 51 (m²·g⁻¹) 139

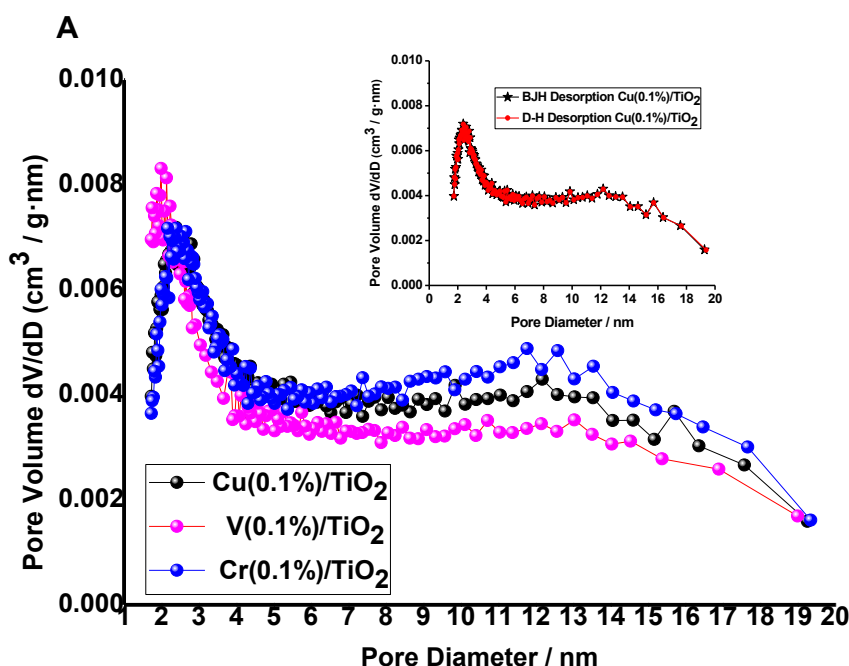
Photocatalyst		V(0.1%)/TiO ₂			Cu(0.1%)/TiO ₂			Cr(0.1%)/TiO ₂		
S _{BET} /m ² ·g ⁻¹		44.38 ± 0.07			46.92 ± 0.04			47.57 ± 0.05		
Constant C		72			103			107		
BET	V _m									
	(monolayer adsorption volume)/cm ³ ·g ⁻¹	10.2			10.8			10.9		
Parameter	Surface area (m ² ·g ⁻¹)	Pore volume (cm ³ ·g ⁻¹)	Average pore width (4V/Å)	Surface area (m ² ·g ⁻¹)	Pore volume (cm ³ ·g ⁻¹)	Average pore width (4V/Å)	Surface area (m ² ·g ⁻¹)	Pore volume (cm ³ ·g ⁻¹)	Average pore width (4V/Å)	
t-plot external surface area	46.84			46.58			47.04			
t-plot micropore volume		−0.001753			-0.000222			−0.000109		
BJH adsorption	40.693 ^a	0.061463 ^b	60.416	43.234	0.068866	63.716	44.422	0.073953	66.592	
BJH desorption	40.754 ^a	0.061655 ^b	60.514	43.659	0.069223	63.422	44.922	0.074221	66.089	
D–H adsorption	40.584 ^a		60.425	43.131		63.712	44.321		66.583	
D–H desorption	40.575 ^a		60.543	43.555		63.405	44.820		66.067	
Maximum pore volume at p/p°/cm ³ /g (STP)		0.17713625	Median pore width		0.17706067	Median pore width		0.17714428	Median pore width	
Average particle size/Å		0.01802	7.687 Å		0.01936	7.759 Å		0.01965	7.787 Å	
		1352			1279			1261		
Fractal dimension (D _S)		2.523			2.542			2.535		

^a Cumulative surface area of pores between 1.7 and 300 nm in diameter; ^b Cumulative pore volume of pores between 1.7 and 300 nm in diameter

The three M(0.1%)/TiO₂ photocatalysts showed similar results, a narrow PSD centered at ca. 25 Å, in the lower limit of mesopores, i.e., 2 nm. BJH and D–H models predict the same PSD as shown in the inset of Figure 16A. It was also observed that PSDs using adsorption and desorption data were fully coincident with BJH and D–H models (Figure 32).

PSDs were also calculated by the non-local density functional theory method (NLDFT)¹⁶⁸. The 2D-NLDFT model (N₂-Carbon Finite Pores, Aspect Ratio 6, Standard Slit) fitted very well the model isotherms to the experimental ones (Figure 33); the corresponding PSDs for the three impregnated photocatalysts covered a range from 2 to 10 nm (Figure 16B).

Minor differences have been found in the fractal dimension D_s (see Section Partie 2- IV.3 DRX and Table 3) between the metal impregnated photocatalysts, Cu(0.1%) 2.542, Cr(0.1%) 2.535, and V(0.1%) 2.523, respectively, the former showing a slightly higher surface roughness (Figures 34–14 in the Supporting Information).



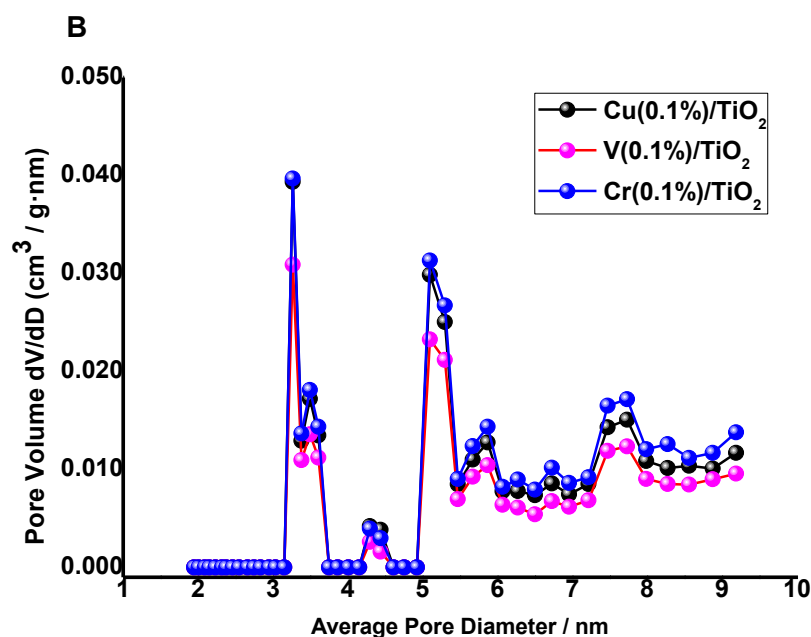


Figure 17: Differential specific pore volume vs. pore width distribution. A. Barrett, Joyner, and Halenda (BJH) model using desorption branch. Inset: Comparison using BJH and D–H models (desorption). B. 2D-non-local density functional theory method (NLDFT) model (N_2 -Carbon Finite Pores, Aspect Ratio 6, Standard Slit)

III. Photodegradation of Phenol under Vis and UV Light Irradiation

The photocatalytic activity of $M(X\%)/TiO_2$ samples was tested by monitoring phenol degradation in aqueous solution under NUV-Vis ($\lambda_{exc} > 366$ nm) and UV ($\lambda_{exc} = 254$ nm) irradiation. The experimental data were in all cases adequately fit by a first order kinetic model ($C = C_0 \cdot e^{-k \cdot t}$), and the corresponding apparent first order rate constants are collected in Table 4. The rate constants obtained by UV-Vis spectrophotometry and HPLC, with UV detection, are comparable, and the small differences observed follow the same pattern. The effect of impregnation with transition metal ions at different concentrations on phenol removal efficiency is displayed in Figure 17 for Cu, as a prototypical example, and all other effects are shown in Figures 37–46 in the Supplementary Information.

Minor or no changes were found in the kinetics and efficiencies of the process upon three repeated cycles of photodegradation using the same batches of photocatalysts.

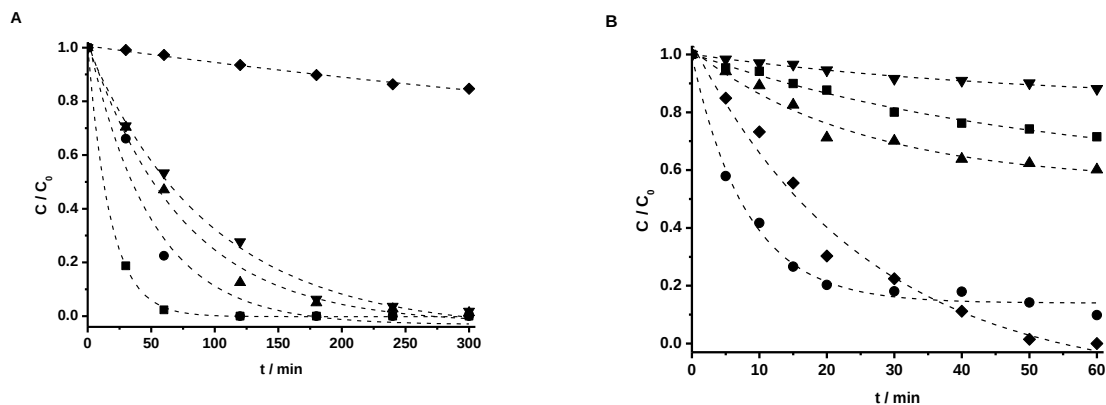


Figure 18: Photodegradation of phenol over Cu(X%)/TiO₂ under (A) Vis ($\lambda_{exc} > 366$ nm) irradiation, (B) UV ($\lambda_{exc} = 255$ nm) irradiation; HPLC–UV detection ($\lambda = 270$ nm). X%: 0% (♦), 0.1% (■), 0.3% (●), 0.5% (▲), 1% (▼). $[Phenol]_0 = 50$ mg·L⁻¹, $[M(X\%)/TiO_2]_0 = 1.0$ g·L⁻¹, natural pH, $T = 298.0$ K. Dotted lines show the corresponding first order kinetic fits

Tableau 4: Apparent degradation rate constants obtained in the photocatalyzed degradation of phenol over M(%X)/TiO₂ composites under Vis ($\lambda_{exc} > 366$ nm) and UV ($\lambda_{exc} = 255$ nm) irradiation. [Phenol] $0 = 50$ mg·L⁻¹, [M(X%)/TiO₂] $0 = 1.0$ g·L⁻¹, natural pH, $T = 298.0$ K

Catalyst	Detection ^a /Irradiation ^b	$(k \pm \sigma_k) \cdot 10^4 / \text{min}^{-1}$		$(k \pm \sigma_k) \cdot 10^4 / \text{min}^{-1}$	
TiO ₂ -P25	HPLC/UV	765 ± 96		HPLC/Vis	6.0 ± 0.2
M(X%)/TiO ₂		$(k \pm \sigma_k) \cdot 10^4 / \text{min}^{-1}$			
		0.1%	0.3%	0.5%	1.0%
Cu	S/UV	50 ± 3	328 ± 45	80 ± 6	16 ± 7
	HPLC/UV	58 ± 4	324 ± 53	87 ± 10	21 ± 2
	S/Vis	435 ± 50	252 ± 40	257 ± 29	183 ± 15
	HPLC/Vis	493 ± 51	394 ± 103	151 ± 7	140 ± 8
V	S/UV	44 ± 5	41 ± 4	35 ± 2	31 ± 3
	HPLC–UV	50 ± 5	49 ± 3	45 ± 3	36 ± 3
	S/Vis	233 ± 13	211 ± 21	89 ± 4	34 ± 2
	HPLC/Vis	244 ± 14	193 ± 13	131 ± 7	49 ± 3
Cr	S/UV	27 ± 3	32 ± 2	52 ± 4	37 ± 3
	HPLC–UV	24 ± 3	28 ± 1	46 ± 3	35 ± 2
	S/Vis	33 ± 5	25 ± 3	22 ± 1	19 ± 1
	HPLC/Vis	34 ± 5	23 ± 2	24 ± 1	21 ± 1

Phenol photocatalyzed degradation under UV light irradiation is, in general, faster using non-impregnated TiO₂-P25 (Figure 17B and Table 4). Though for 0.5% Cu the process is faster than for non-impregnated TiO₂-P25 in the first 30 min, the efficiency of the process with 0.5% Cu is lower, not reaching full disappearance of phenol. Similar to previous studies, there is an optimum dopant concentration ¹³⁹, here clearly 0.3% for Cu, 0.1% for V, and 0.5% for Cr (Figure 17B and Table 4). Limited phenol removal, measured as the loss of absorbance of the reacting mixture at 270 nm, was found using metal impregnated TiO₂-P25 photocatalysts under UV irradiation, usually lower than 30% (Figure 17B and Figures 41–46 in the Supplementary Information).

All metal-impregnated photocatalysts showed phenol removals much faster and efficient than the standard TiO₂-P25 under NUV-Vis light irradiation. Figure 17A shows complete phenol degradation under NUV-Vis light irradiation using TiO₂-P25 coated with Cu, much faster using Cu(0.1%)/TiO₂-P25 (half-life ca. 15 min) than Cu(1%)/TiO₂-P25 (half-life ca. 43 min). This time the lowest metal content, 0.1%, showed the best result, both in terms of rate and efficiency (understood as reaction extent after 300 min). A similar behaviour was described in the photocatalyzed degradation of Malachite Green, as here the fastest photodegradation rate was found for non-impregnated TiO₂ under UV radiation, whereas it was the slowest under Vis and direct sunlight irradiation. The maximum photodegradation rate was found at Cu(1.71%)–TiO₂ [49] under Vis irradiation. A similar behaviour was also observed in the NUV-Vis photodegradation of methyl orange, maximum at Cu(1%)–TiO₂ ¹⁶⁹. The photocatalytic efficiency for V/TiO₂-P25 photocatalysts, under NUV-Vis irradiation, was 99% (59%) after 175 min (300 min) for V(0.1%)/TiO₂-P25 [V(1%)/TiO₂-P25]. An optimum dopant concentration has been reported for the degradation of Methylene Blue using V doped TiO₂; [optimum dopant concentration V(0.5%)–TiO₂] ¹³⁸, for 4-nitrophenol using [V(0.5%)–TiO₂] ¹⁷⁰, and for 2-4-dichlorophenol [V(1%, as V⁴⁺)–TiO₂] ¹⁷¹.

In the case of Cr, the removal yield reached the highest value of 70% for Cr(0.1%)/TiO₂ after 300 min under Vis irradiation. The photoactivity of Cr/TiO₂-P25 is similar under Vis and NUV irradiation and almost independent of the Cr content and slightly higher than with bare TiO₂-P25, such behavior matches that of previously reported ^{89,158,172}.

Here the differences in reactivity do not come from the crystallite size (Table 1) or from the surface roughness (vide supra), they are similar for the three photocatalysts. In addition to crystalline structure and specific surface area, there are other factors playing a relevant role in the photocatalytic activity of metal impregnated photocatalysts; metal dopants might behave as hole (h⁺) and/or electron (e⁻) traps, therefore changing the electron/pair recombination rate.

The photocatalytic activity of metal impregnated TiO₂-P25 does not run parallel to the increase of the red-shift of absorption edge and light absorption in the visible light region with dopant concentration. It is well known that beyond an optimum dopant concentration, here M(0.1%)/TiO₂-P25, the photocatalytic activity decreases ¹³⁹. Several reasons can be argued to explain such photoactivity decline after the dopant concentration optimum. First, it might be due to the increase of e⁻/h⁺ pair recombination as dopant concentration increases.

A higher concentration shortens the distance (R) between trap sites of photogenerated e^-/h^+ pairs and the recombination rate (k_{RR}) of charge carriers increases in accordance with the equation:

$$k_{RR} = e^{-\frac{2 \cdot R}{a_0}} \quad (7)$$

where a_0 is the radius of the hydrogenic wave function for the charge carrier, i.e., metal dopants become recombination centers as the distance between trapping sites shortens¹⁵³. The low photocatalytic effectiveness of Cr-impregnated TiO₂-P25 likely due to the short diffusion length of the charge carriers (ca. 0.2 μm)⁸⁹, leading to a faster e^-/h^+ recombination rate^{169,171}.

At the optimum surface impregnation concentration there is an efficient separation between photogenerated h^+ and e^- . The space charge region extends and the surface barrier for recombination is maximum, whereas at higher dopant concentration the space charge region narrows, e^-/h^+ pairs are produced in the bulk of the photocatalyst, deep trap instead of shallow trap takes place, and volume recombination dominates leading to reduced photocatalytic activity.

Second, a decrease in specific area with concentration means reduction of photoactivity. Third, we hypothesized that the shading effect due to the higher surface coverage as the dopant concentration increases, which also means minor contact area between phenol and TiO₂-P25¹⁷¹. Fourth, the metal ion can bind to surface hydroxyl groups thus reducing the availability of $-\text{OH}$ groups to be converted into HO radicals. The increased photocatalytic activity of Cu and V-impregnated TiO₂-P25 in the degradation of phenol, under NUV-Vis light irradiation, points to different mechanism of photoactive enhancement under UV and NUV-Vis radiation. In the latter, photoelectrons are transferred from impregnated TiO₂-P25 VB to Cu or V 3d-orbitals lying just below of the CB, then migrate to form O_2^- radicals, whereas holes migrate to the surface, react with HO^- rendering HO radicals, then the so-formed radicals can initiate the degradation of the adsorbed phenol molecules (Figure 18). Metal ions with charge different than Ti^{4+} could produce oxygen vacancies in the lattice with energy levels below the TiO₂-P25 CB (Figure 18), allowing visible light harvesting, acting as active sites for adsorbed water dissociation and capturing holes to diminish electron-hole recombination, thus enhancing the photocatalytic activity^{142,173}.

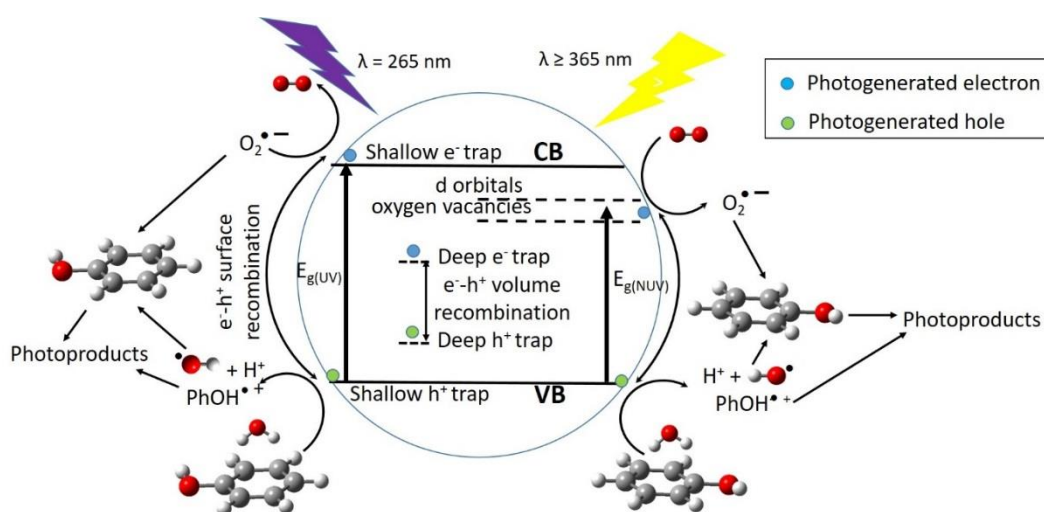


Figure 19: Processes involved in the photocatalyzed degradation of phenol with M(%) / TiO₂-P25 under UV and near UV-Vis light (NUV-Vis) irradiation

Photocatalytic activity, among other factors, is not only dependent on the photogenerated charge carriers trapping, efficient detrapping to the surface should also occur. Metal dopants can act as h^+ traps ($M^{n+} + h_{VB}^+ \rightarrow M^{(n+1)+}$) and/or e^- traps ($M^{n+} + e_{CB}^- \rightarrow M^{(n-1)+}$), the energy levels of $M^{n+}/M^{(n+1)+}$ and $M^{n+}/M^{(n-1)+}$ lying above VB and below CB of TiO₂-P25, respectively¹⁵⁴. The stability of $M^{(n+1)+}$ and $M^{(n-1)+}$ depends on the change on the electronic configuration relative to the initial electronic configuration of M^{n+} , for instance e^- trap, better than h^+ trap should occur for Cu^{2+} , in this way d-orbitals become completely filled. V^{5+} and Cr^{3+} should act as hole traps, whereas, for example, it is accepted that V^{4+} serve both as h^+ and e^- trap¹⁵⁴. Then $M^{(n-1)+}$ can transfer the trapped electron to the TiO₂-P25 lattice, and from there to adsorbed O_2 molecules to yield $O_2^{\bullet-}$, or trap a VB h^+ turning back to its stable electronic configuration. On the other hand, $M^{(n+1)+}$ can transfer its additional positive charge either to adsorbed HO^- , forming the reactive HO radical, or to adsorbed phenol molecules (Figure 18).

In summary, all the studied impregnated photocatalysts were less efficient under UV irradiation (extent of reaction after 60 min) than the standard TiO₂-P25, where photoactivity follows the order: TiO₂-P25 $\gg$ Cu $>$ V $>$ Cr, irrespective of the metal percentage in the photocatalyst; whereas under NUV-Vis irradiation, phenol photocatalyzed degradation over M(%) / TiO₂ composites is faster and more efficient, irrespective of the dopant content, than with TiO₂-P25, the reactivity order being Cu $>$ V $\gg$ Cr $>$ TiO₂-P25 (extent of reaction after 300 min).

Total Organic Carbon

TOC measurements were carried out to determine the degree of mineralization reached, under both Vis and UV light irradiation. Figure 19 shows the obtained results for the three photocatalysts ($X = 0.1\%$, 0.3% , 0.5% , and 1%) under Vis irradiation. V/TiO_2 was the most efficient photocatalyst for TOC removal, with the maximum removal observed for the lowest metal content (0.1%), decreasing as the metal percentage increases, in accordance with kinetic results. On the other hand, Cr/TiO_2 photocatalysts are the less efficient in terms of TOC removal. Comparison between kinetic observations and TOC results suggests that phenol disappearance is faster than mineralization, some organic intermediate photoproducts remain in solution, and the amount depends on the impregnation metal and its concentration. Similar behavior was observed with UV light irradiation (Figure 20), although much lower TOC removals were obtained with the three metal impregnated photocatalysts, which is consistent with kinetic runs (*vide supra*). The most efficient, in terms of TOC removal, was $Cu(0.1\%)/TiO_2$.

Phenol photocatalyzed degradation over M/TiO_2 (M : Cu, Cr, and V), measured either as phenol disappearance or as TOC removal, is higher under NUV-Vis light than under UV irradiation. We have previously found very high efficiencies of NUV-Vis photocatalytic TOC removal using photocatalysts doped with Cu¹²². Thinking in pollution abatement, although slower, photodegradation is more effective under NUV-Vis, and in economic terms longer time using NUV-Vis radiation counterweight the costs of using UV irradiation sources.

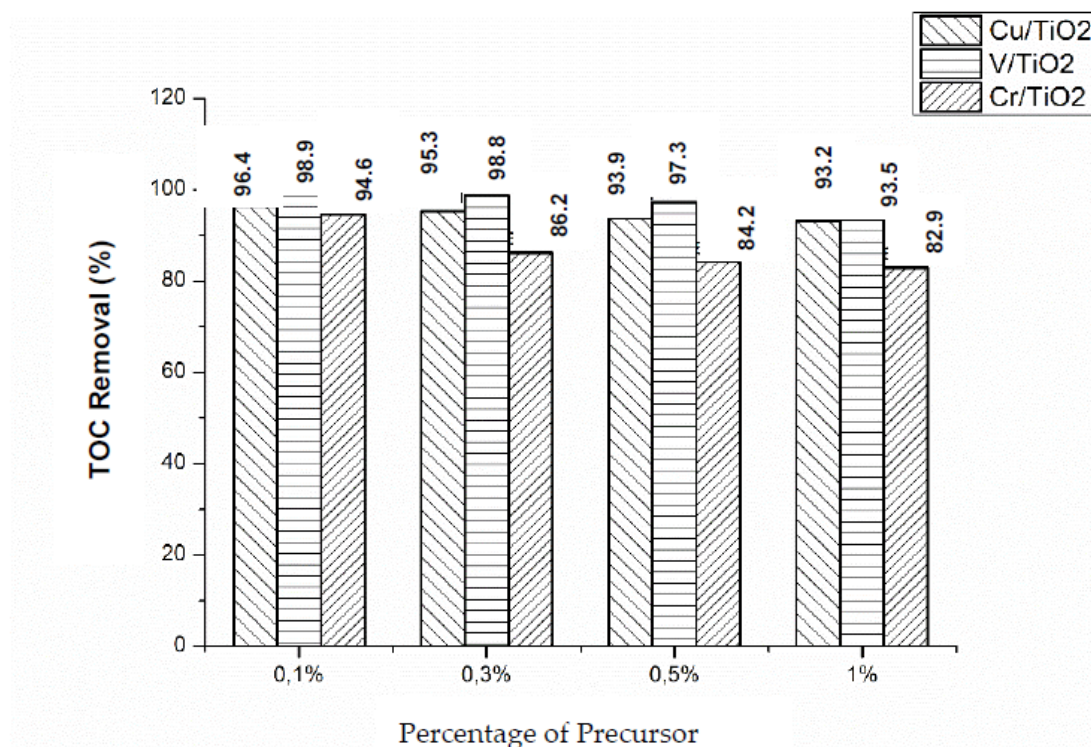


Figure 20: Total organic carbon (TOC) removal during the photocatalytic degradation of phenol over $M(X\%)/TiO_2$ after 300 min of NUV-Vis light irradiation. $[Phenol]_0 = 50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $[M(X\%)/TiO_2]_0 = 1.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, natural pH, and $T = 298.0 \text{ K}$

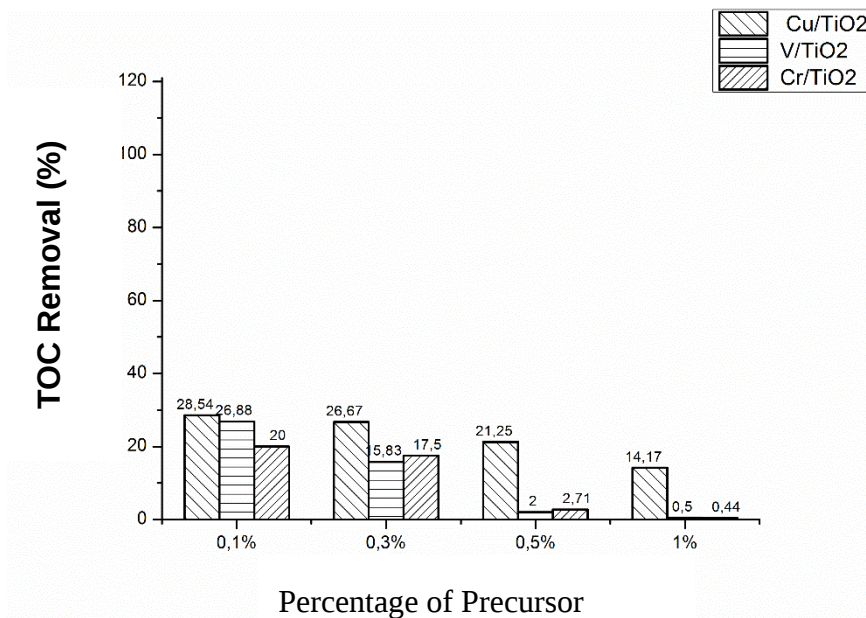


Figure 21: TOC removal during the photocatalytic degradation of phenol over $M(X\%)/TiO_2$ after 60 min under UV irradiation. $[Phenol]_0 = 50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $[M(X\%)/TiO_2]_0 = 1.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, natural pH, and $T = 298.0 \text{ K}$

IV. Reaction Pathways for Photocatalyzed Degradation

Photocatalytic degradation of phenol is a complex multi-stage process. The photocatalytic process with M–TiO₂ (M = Cu, V, and Cr) is energetically favourable for the decomposition of phenolic compounds with respect to the process with the standard TiO₂–P25. Two types of oxidizing species, i.e., the radical hydroxyl HO and superoxide O₂[–] are involved in the transformation of the aromatic compounds¹⁷⁴. The lifetime of the intermediates formed at different stages of the reaction is short, as they undergo further fast catalytic oxidation.

We determined the different reaction intermediates using HPLC–MS. Figure 21 shows a typical HPLC chromatogram. The photoproducts found under both UV and Vis light are summarized in Table 5. Identification of the intermediate products is based on the obtained MS and compared to those in databases. The main intermediates identified in this way were: **(1)** catechol, resorcinol and/or hydroquinone, **(2)** phloroglucinol, **(3)** cyclohex-2-ene-1, 2, 4, 5-tetraol, **(4)** (Z)-penta-2,4-dienoic acid, **(5)** carbonic acid, **(6)** (Z)-penta-2,4-dienal, **(7)** juglone, **(8)** 9H-xanthen-9-one, **(9)** 3-hydroxy-2-naphthoic acid, **(10)** 3-Hydroxy-2-naphthoate, and **(11)** (2E)-3-(2-formylphenyl) acrylic acid. Degradation pathways into smaller molecules are proposed and also routes leading to heavier transformation products.

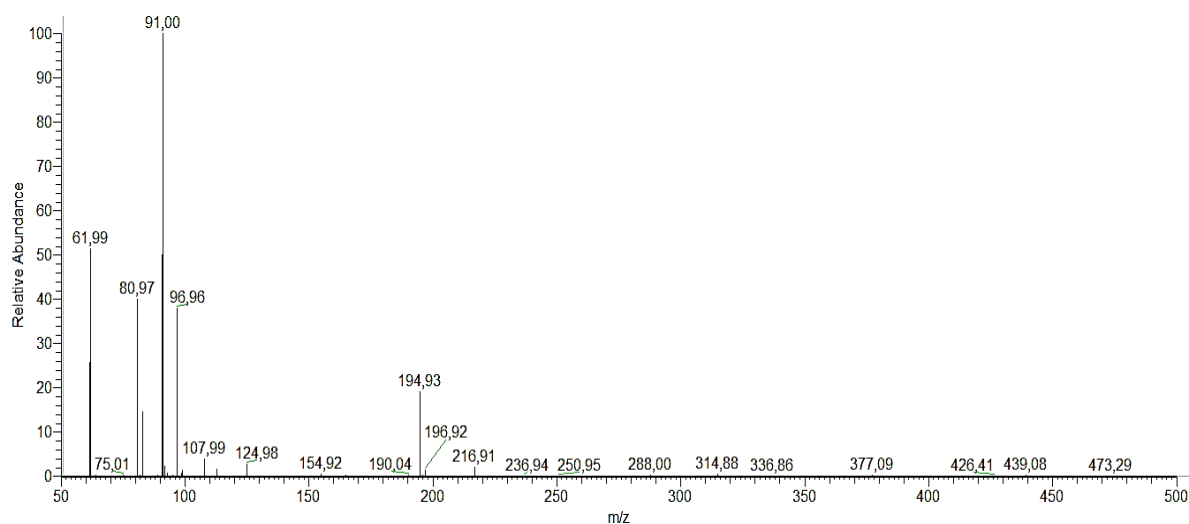


Figure 22: HPLC–MS mass spectra of phenol photoproducts

Tableau 5: HPLC–MS data for phenol photoproducts in the photocatalyzed decomposition of phenol over titania-coated metal composites under UV and Vis irradiation

Photoproducts	(M–H) [–] (m/z)	t _R (min)
	109.967	1.70
(1) catechol, resorcinol and/or hydroquinone	125.110	1.47
(2) phloroglucinol	145.141	5.48
(3) cyclohex-2-ene-1, 2, 4, 5-tetraol	96.960	1.68
(4) (Z)-penta-2,4-dienoic acid	61.988	1.48
(5) carbonic acid	80.974	1.38
(6) (Z)-penta-2,4-dienal	173.150	7.90
(7) juglone	194.927	1.51
(8) (2E)-3-(2-formylphenyl) acrylic acid	187.101	7.90
(9) 3-hydroxy-2-naphthoic acid	186.172	6.95
(10) 3-hydroxy-2-naphthoate	174.96	0.97
(11) 9H-xanthen-9-one		

Phenol photocatalyzed degradation over titania-coated metal composites under UV and Vis light irradiation is described by the reaction mechanism shown in Figure 22. Photocatalyzed phenol degradation proceeds through the widely accepted mechanisms of electrophilic attack promoted by HO or h⁺ oxidation of the adsorbed phenol onto the photocatalyst surface¹⁷⁵. Though a deep understanding of the surface processes taking place is out of the scope of this article, in support to the previous statement, we have observed that the presence of *iso*-Propanol as HO scavenger or EDTA as h⁺ scavengers inhibit the process largely or completely.

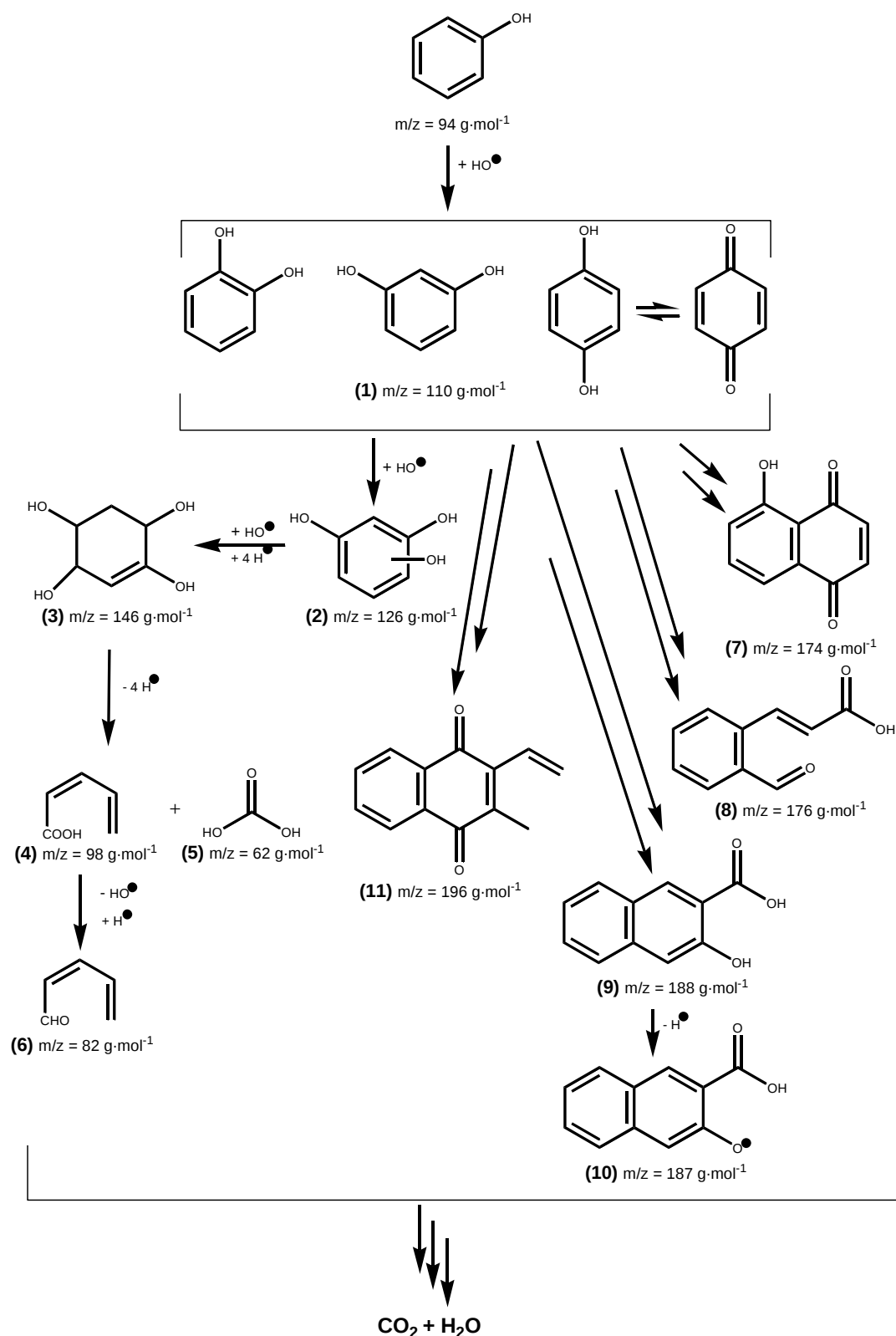


Figure 23: Proposed reaction pathways for the photocatalytic degradation of phenol over M/TiO_2 ($M = \text{Cu}, \text{V}, \text{and Cr}$) under UV and visible irradiation. m/z ratios are rounded here, exact values are given in Table 5

Phenol oxidation occurs by hydroxylation to yield dihydroxylbenzenes (**1**) (catechol, resorcinol, and/or hydroquinone) ¹⁷³. Further hydroxylation produces phloroglucinol (**2**) and likely other trihydroxybenzenes. The hydroxylation of the former with addition of hydrogen gives (**3**) which leads to intermediates (**4**) and (**5**) by ring opening via C–C bond breaking, then dehydroxylation of (**4**) and hydrogen addition leads to (**6**). Several radical species are formed in phenol photodegradation ^{176,177} that can react between them to give the other intermediates (**7–11**) found in this work.

V. Photodegradation and Energetic Efficiency of the Process

Light scattering by the suspended catalyst particles and the characteristics of the surface contribute to reduce the photodegradation quantum yield ($\Phi_{\text{photodegradation}}$) and the photonic efficiency of the process (ξ) ¹⁷⁸.

The photocatalysis quantum yield ($\Phi_{\text{Photocatalysis}}$) is the ratio of moles of reactant consumed per Einstein absorbed by the photocatalyst ¹⁷⁸. It can be calculated as ¹⁷⁹:

$$\phi_{\text{photodegradation}} = \frac{k_{app}}{2.303 \cdot I_{\lambda} \cdot \varepsilon_{\lambda} \cdot l} \quad (8)$$

where $\Phi_{\text{photodegradation}}$ is the photodegradation quantum yield, k_{app} is the apparent pseudo first order rate constant, I_{λ} ($\text{Einstein} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) is the light intensity at wavelength λ , ε_{λ} ($\text{cm}^{-1} \cdot \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) is the molar absorptivity at λ , and l is the path length of the photoreactor (cm). The so-obtained $\Phi_{\text{photodegradation}}$ are shown in Table 6. Both for UV and UVA-Vis lamps, $\Phi_{\text{photodegradation}}$ (Cu) > $\Phi_{\text{photodegradation}}$ (V) > $\Phi_{\text{photodegradation}}$ (Cr), with values higher than 1 for Cu and V, pointing to the existence of secondary processes, that inflate the efficiency of the incident photons.

Photodegradation of organic micropollutants in aqueous solution is energy demanding, and an energy efficiency parameter (E_{EO}) can be defined to analyse it, as the kWh of energy required to reduce the pollutant concentration per volume and time unit ($\text{kW} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) ¹⁸⁰, expressed as:

$$E_{E_0} = \frac{38.4 \cdot P}{V \cdot k_{app}} \quad (9)$$

where P is the electric power consumed by the lamp (kW), V is the volume (L) of solution and k_{app} are the apparent photodegradation rate constants from Table 4. The values thus obtained for E_{EO} , compiled in Table 6, are lower with 254 nm than with 366 nm, showing that E_{EO} is far more favourable with UV lamps. The efficiency order varies, both for UV and UVA-Vis lamps, in the order E_{EO} (Cu) < E_{EO} (V) < E_{EO} (Cr).

Tableau 6: Photodegradation quantum yields ($\Phi_{\text{photodegradation}}$) and energy efficiency (EEO) for the photocatalyzed degradation of phenol over (0.1% M)/TiO₂ composites under Vis ($\lambda_{\text{exc}} > 366 \text{ nm}$) and UV ($\lambda_{\text{exc}} = 255 \text{ nm}$) irradiation. $[\text{Phenol}]_0 = 50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $[0.1\% \text{ M)}/\text{TiO}_2$

Lamp	(0.1% M)/TiO ₂	$\Phi_{\text{photodegradation}}$	$EEO/\text{kW}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$
UV (254 nm)	Cu	1.17	6400
	V	1.01	7385
	Cr	0.56	13395
UVA-Vis ($\lambda_{\text{exc}} > 366 \text{ nm}$)	Cu	2.81	37403
	V	1.46	72000
	Cr	0.20	514286

VI. Conclusions

The photocatalyzed degradation of phenol, as a model pollutant, in aqueous solution over titania-coated metal (M = Cu, Cr, and V) composites under visible ($\lambda_{\text{exc}} > 366 \text{ nm}$) and UV ($\lambda_{\text{exc}} = 255 \text{ nm}$) irradiation is described. Metal surface impregnated photocatalysts were synthesized using the wet impregnation method and characterized by X-ray diffraction (XRD), X-ray fluorescence (XRF), UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy (UV-Vis DRS), and surface area (BET). No oxides phases of the metal dopants were found. Analysis of XRD peak broadening, in terms of the uniform deformation model (UDM), points to the existence of tensile strain in Cu-impregnated TiO₂-P25, whereas compressive in Cr- and V-impregnated TiO₂-P25.

UV-Vis DRS measurements clearly show the dependence of the band gap on the synthetic method. Raman spectra showed an enhancement of the crystallinity of the anatase phase by impregnation mainly with Cu and V cations. Red-shifts were also observed on the E_g (140 cm^{-1}) peak ($\Delta\text{Raman-shift} = 2.8\text{--}4.4 \text{ cm}^{-1}$) in M(0.1%)/TiO₂ samples, especially for Cu(0.1%)/TiO₂. Experimental evidences suggest at least a surface metal-linkage.

Type IV N₂ adsorption–desorption isotherms were found, with a small H3 loop near the maximum relative pressure. S_{BET} was similar for the three M(0.1%)/TiO₂ photocatalysts, ca. 45 m²·g⁻¹. Pore size distribution using BJH, D–H, and NLDFT models suggest those photocatalysts are mesoporous with a narrow pore distribution centered at ca. 25 Å, which is in agreement with the rest of textural data. PSDs using BJH and D–H models are fully coincident, and the same is observed using adsorption and desorption branches. Metal surface impregnated photocatalysts show similar surface roughness.

Their photocatalytic activity was followed by UV-Vis spectroscopy and HPLC–UV. A first-order equation was used to fit kinetic data. Similar results are obtained using UV-Vis spectroscopy and HPLC monitoring. Fastest phenol degradation was obtained with M(0.1%)/TiO₂ the order being Cu > V >> Cr > TiO₂/P25 under Vis radiation, whereas reactivity was TiO₂/P25 >> Cu > V > Cr under UV radiation.

The degree of mineralization was calculated in terms of TOC removal efficiency, and we were able to achieve more than 95% disappearance of the total organic carbon using visible light and less than 30% when treated with UV light.

Products and intermediate organic photoproducts were identified by HPLC–MS spectrometry, and the corresponding kinetic mechanism proposed.

Finally, the energetic efficiency of the process was analysed for M (0.1%), showing that UV lamps are far superior to UVA lamps, and that the efficiency of the surface impregnated catalyst varies in the order E_{EO} (Cu) < E_{EO} (V) < E_{EO} (Cr).

Tableau 7: Scherrer crystallite size, anatase mass fraction, main diffraction peaks and indexation for XRD of 0.1% Cu, Cr and V doped TiO₂-P25 photocatalysts before and after 2 h suspension in water. Anatase and Rutile are shown for reference

2 Θ / °		2 Θ / °				
Anatase	h k l					
		0.1%Cu	0.1%Cu _{suspension}	0.1%Cr	0.1%Cr _{suspension}	0.1% V
25.356	(1 0 1)	25.399	25.402	25.362	25.387	25.404
	τ^a / nm	22.4	23.0	22.4	21.2	22.4
37.014	(1 0 3)	37.108	37.087	37.054	37.077	37.131
37.847	(0 0 4)	37.923	37.923	37.894	37.930	37.92
48.145	(2 0 0)	48.152	48.184	48.124	48.156	48.145
53.974	(1 0 5)	54.022	54.047	54.022	54.088	54.019
55.186	(2 1 3)	55.194	55.200	55.160	55.147	55.185
62.879	(2 1 5)	62.834	62.838	62.824	62.848	62.819
2 Θ / °		2 Θ / °				
Rutile	h k l					
		0.1%Cu	0.1%Cu _{suspension}	0.1%Cr	0.1%Cr _{suspension}	0.1% V
27.439	(1 1 0)	27.511	27.547	27.524	27.515	27.516
	τ^a / nm	36.8	32.4	36.8	35.2	40.4
36.087	(1 0 1)	36.185	36.174	36.162	36.185	36.163
41.247	(1 1 1)	41.314	41.344	41.305	41.330	41.387
54.329	(2 1 1)	54.315	54.401	54.371	54.411	54.442
Anatase fraction (%) ^b	mass	81.5	80.5	79.4	78.9	78.6

^a Scherrer equation

^b Calculated using Spurr & Myers equation (see section Partie 2- IV.3 DRX) (16)

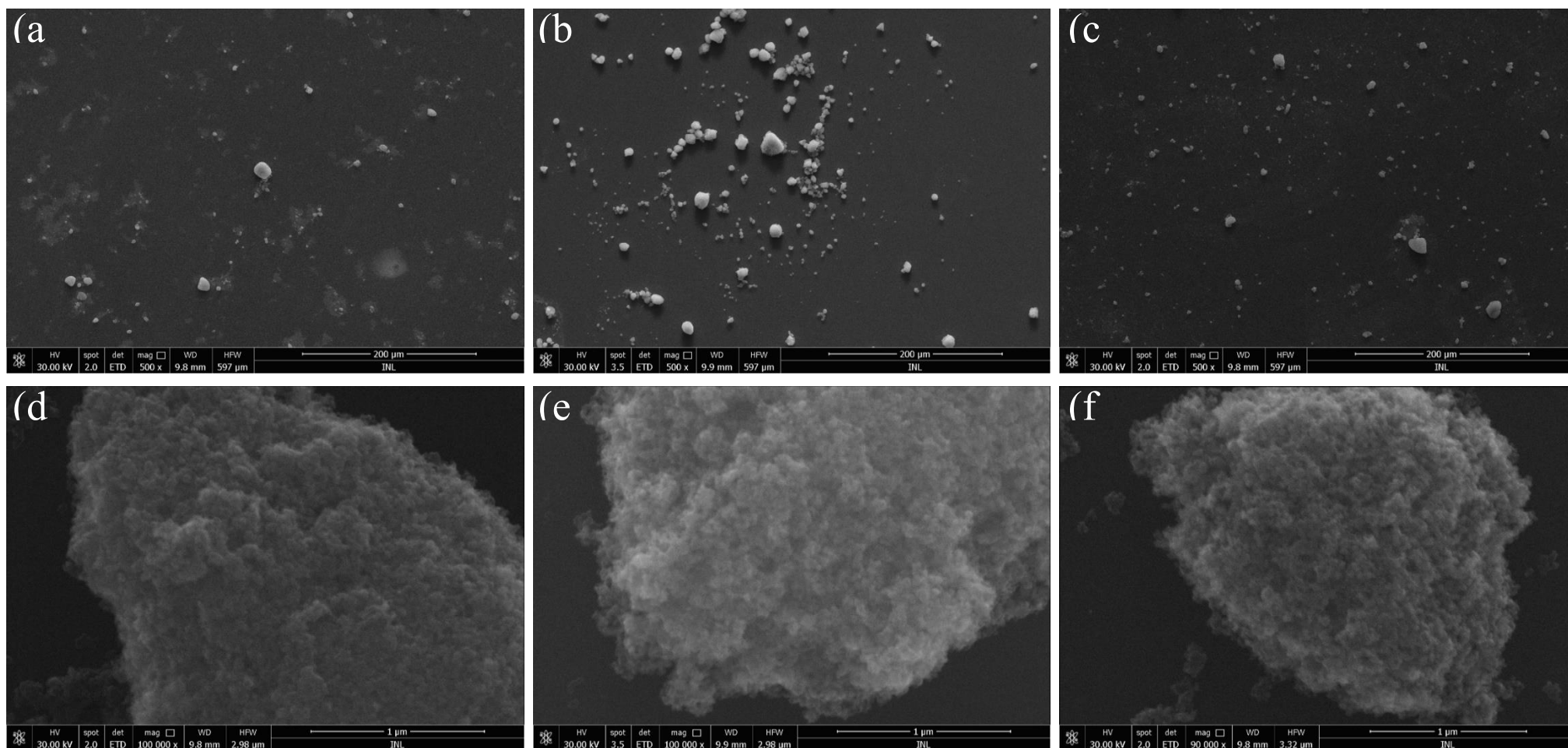


Figure 24: SEM images of (a, d) Cr(0.1%)/TiO₂, (b,e) Cu(0.1%)/TiO₂ and (c,f) V(0.1%)/TiO₂. (a), (b) and (c) show the large agglomerates distribution. Clearly, the highest formation of agglomeration appears on Cu(0.1%)/TiO₂ sample. (d), (e) and (f) show a representative agglomerate at high magnification. These agglomerates are formed for primary TiO₂ nanoparticles with a diameter range of 20 – 35 nm, as measured in TEM

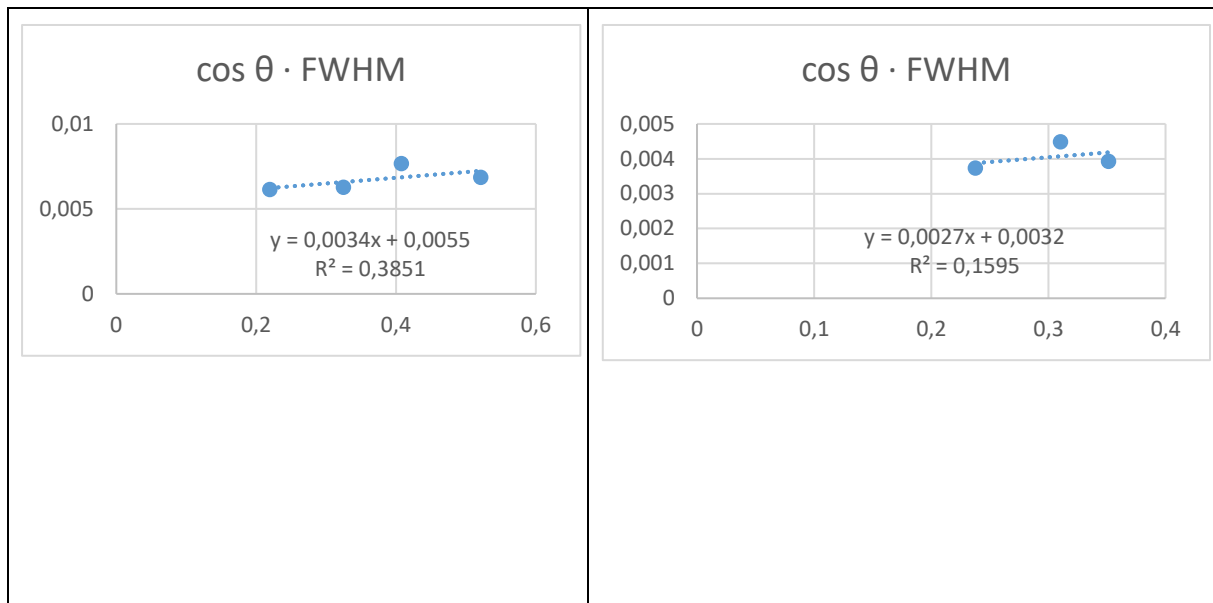


Figure 25: Williamson-Hill plot for Cu(0.1%)/TiO₂-P25, anatase phase (left), rutile phase (right)

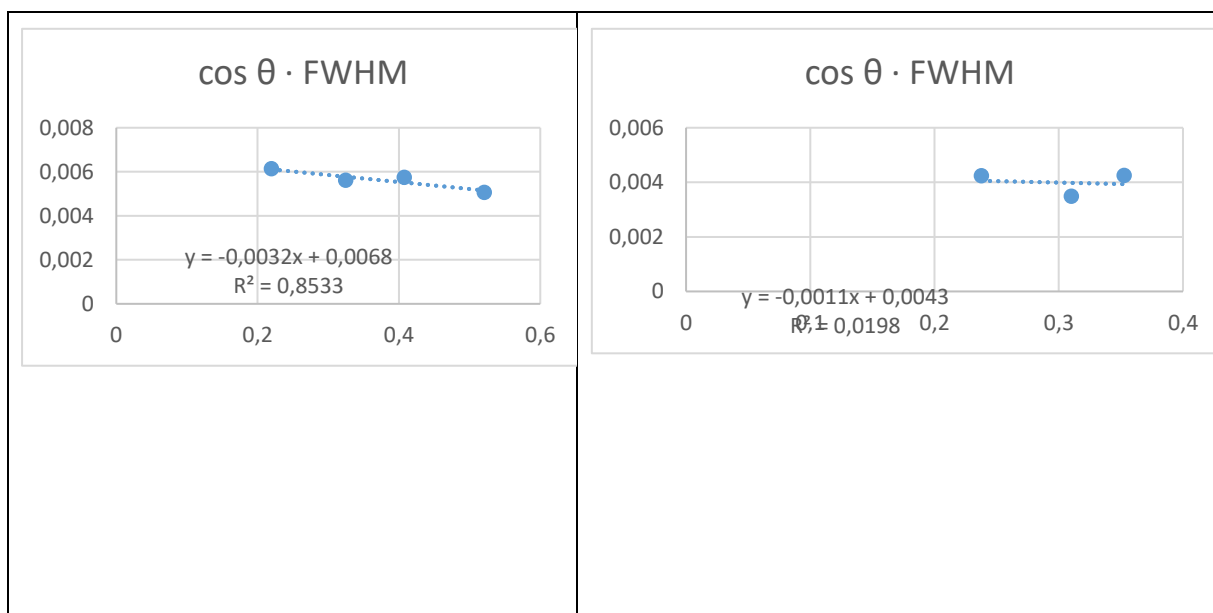


Figure 26: Williamson-Hill plot for Cr(0.1%)/TiO₂-P25, anatase phase (left), rutile phase (right)

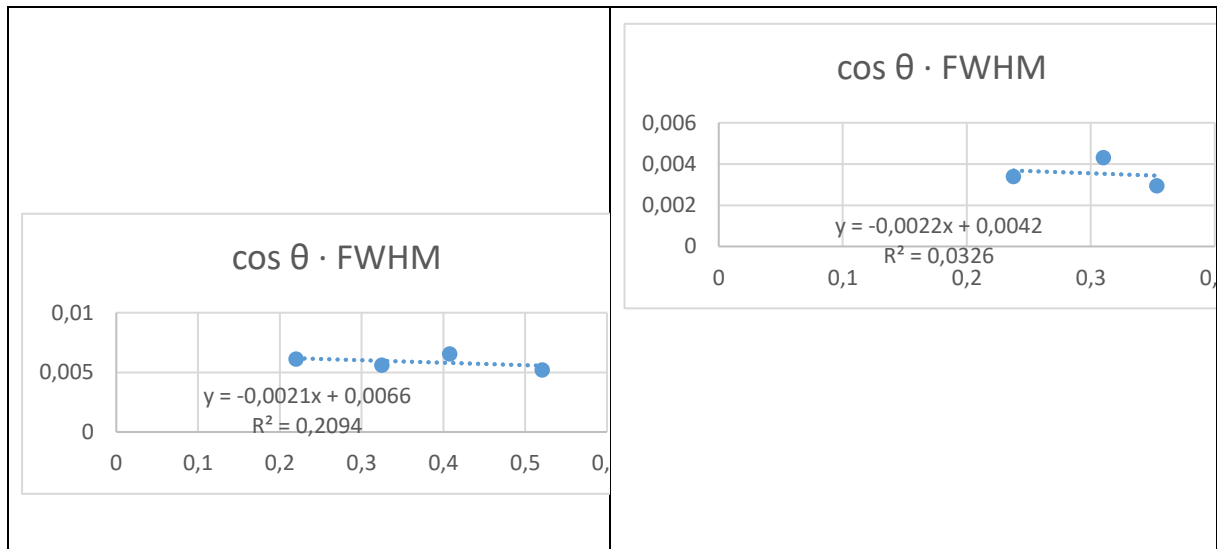


Figure 27: Williamson-Hill plot for V(0.1%)/TiO₂-P25, anatase phase (left), rutile phase (right)

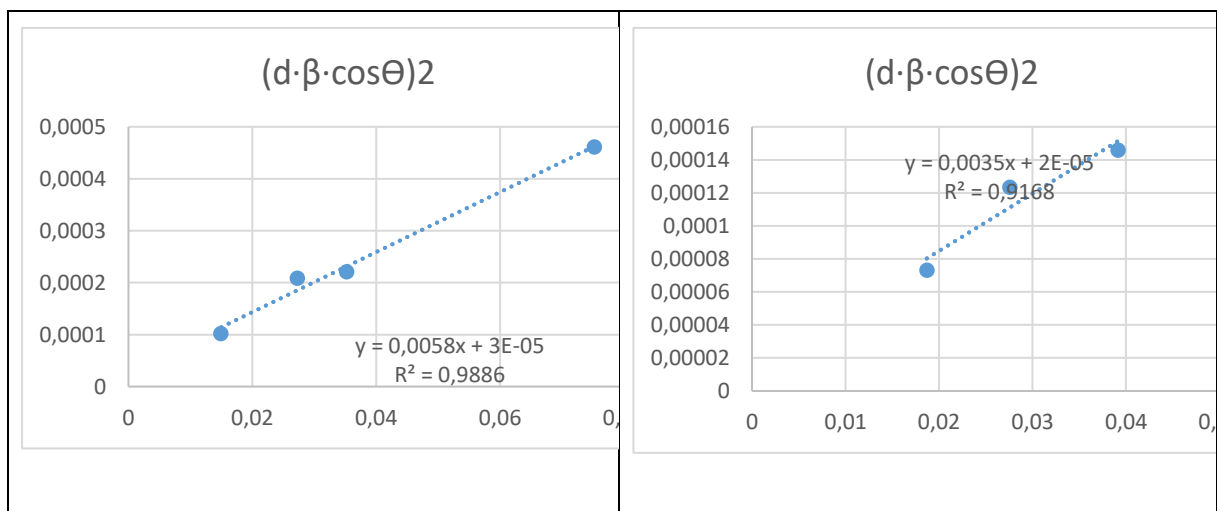


Figure 28: Size-Strain plot for Cu(0.1%)/TiO₂-P25, anatase phase (left), rutile phase (right)

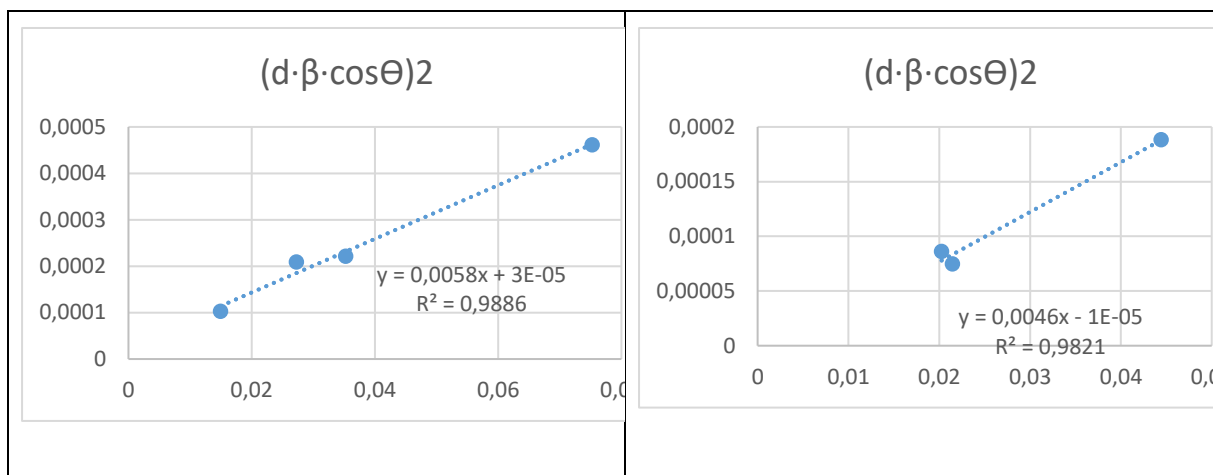


Figure 29: Size-Strain plot for Cr(0.1%)/TiO₂-P25, anatase phase (left), rutile phase (right)

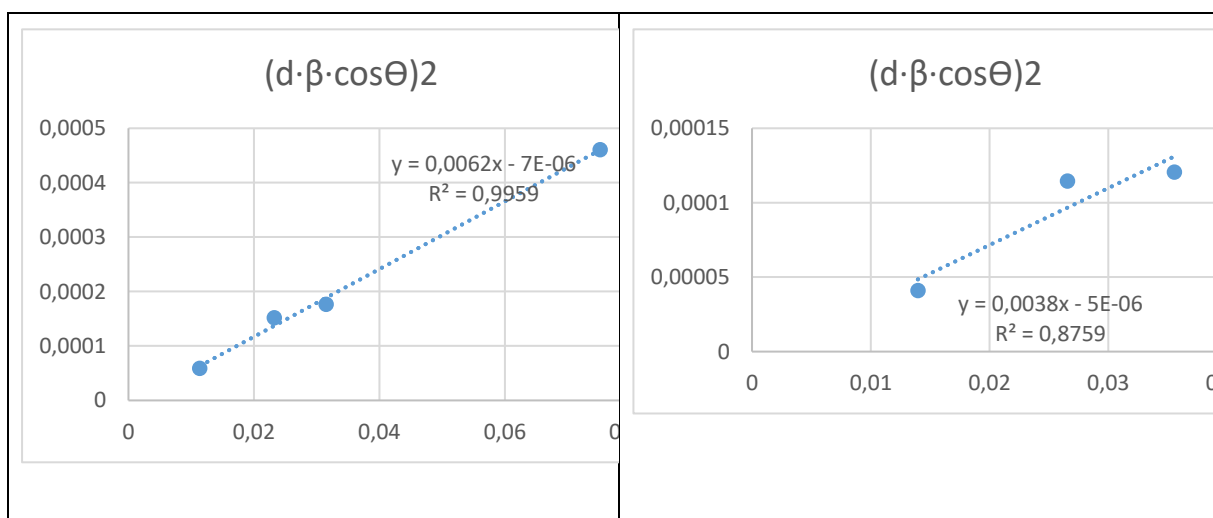


Figure 30: Size-Strain plot for V(0.1%)/TiO₂-P25, anatase phase (left), rutile phase (right)

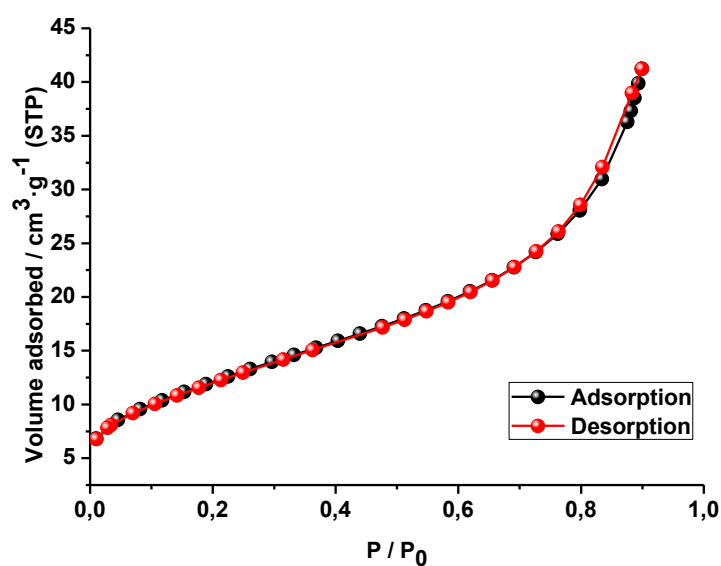


Figure 31: N_2 adsorption-desorption isotherm of $V(0.1\%)/TiO_2-P25$ photocatalyst

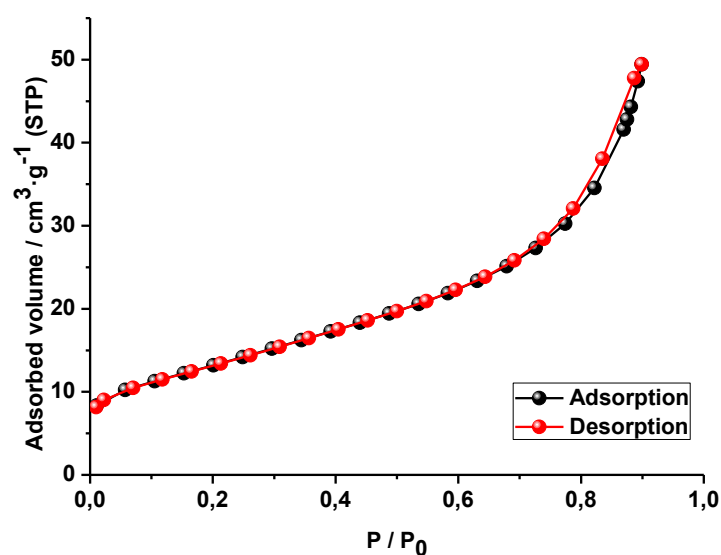


Figure 32: N_2 adsorption-desorption isotherm of $Cr(0.1\%)/TiO_2-P25$ photocatalyst

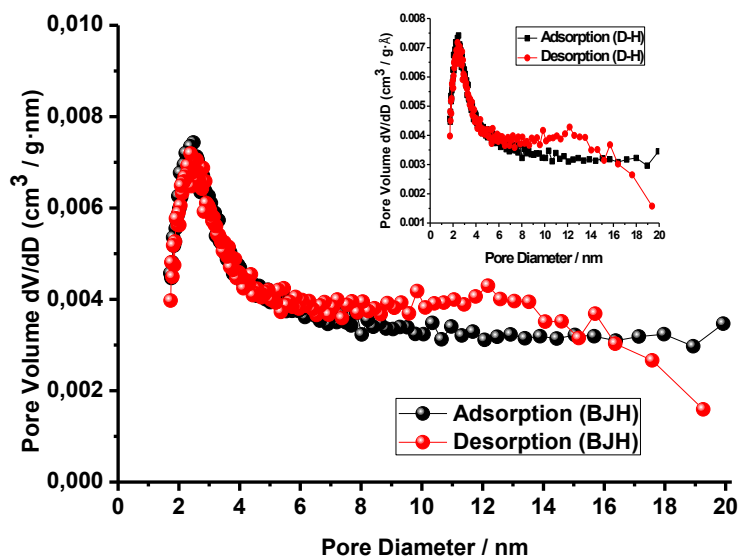


Figure 33: Differential specific pore volume vs. pore width distribution for Cu(0.1%)/ TiO₂-P25 photocatalyst using the BJH model. Inset: using the D-H model

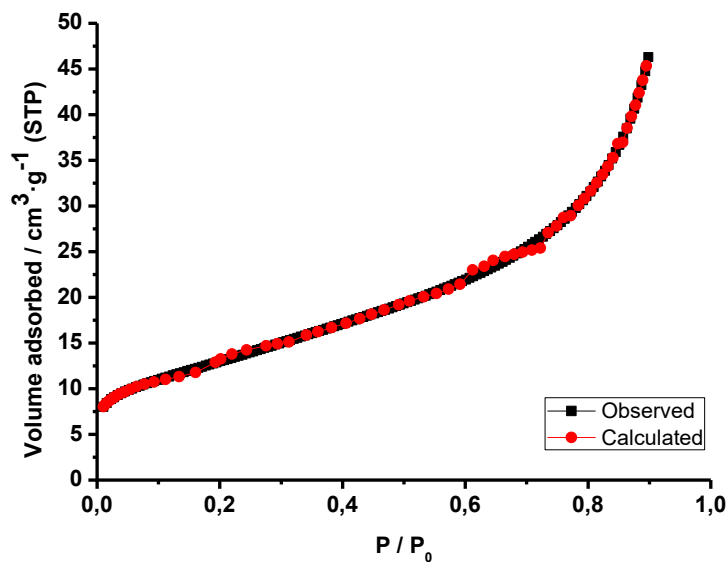


Figure 34: Comparison between observed and calculated isotherm of Cu(0.1%)/ TiO₂-P25 photocatalyst. Calculated isotherm using the 2D-NLDFT model (N_2 -Carbon Finite Pores, Aspect Ratio 6, Standard Slit)

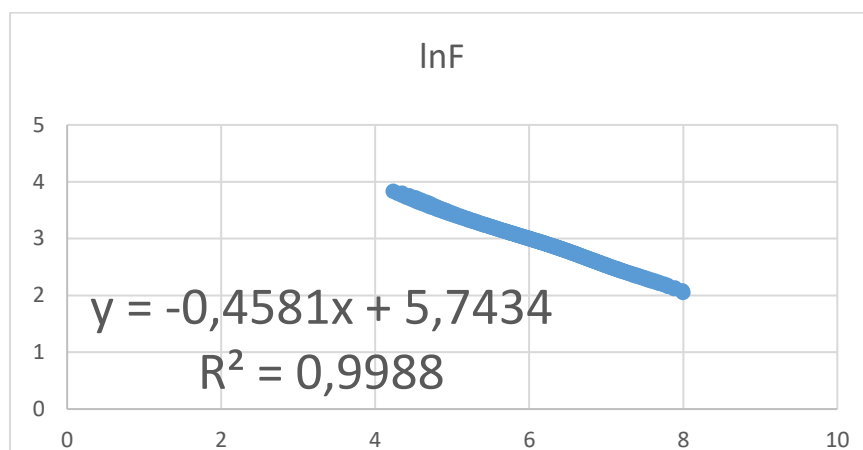


Figure 35: Frenkel-Halsey-Hill fractal analysis of the Cu(0.1%)/TiO₂-P25 isotherm

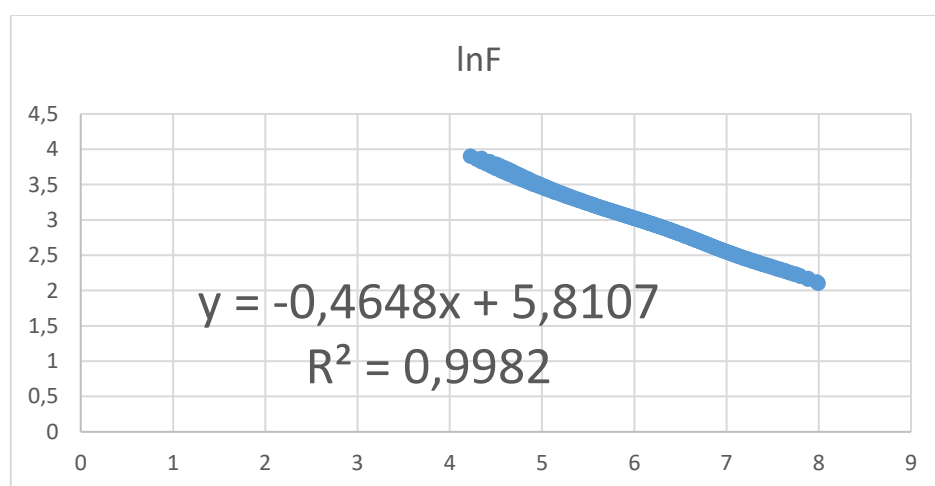


Figure 36: Frenkel-Halsey-Hill fractal analysis of the Cr(0.1%)/TiO₂-P25 isotherm

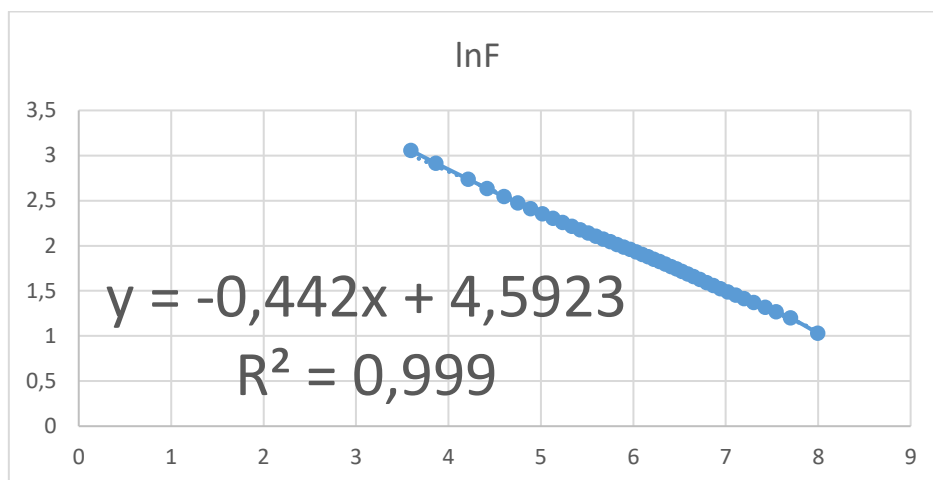


Figure 37: Frenkel-Halsey-Hill fractal analysis of the V(0.1%)/TiO₂-P25 isotherm

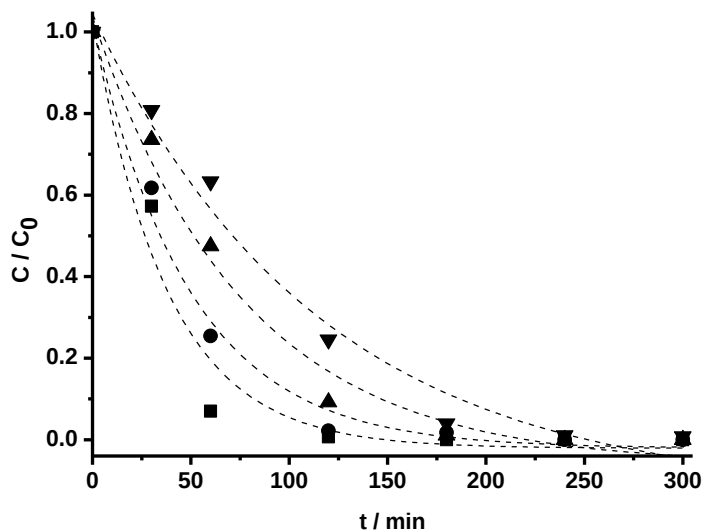


Figure 38: Photodegradation of phenol over Cu(X%)/TiO₂ under NUV-Vis irradiation, UV-Vis spectrophotometric detection. $\lambda_{\text{exc}} > 366 \text{ nm}$. X%: 0.1% (■), 0.3% (●), 0.5% (▲) & 1% (▼). $[\text{Phenol}]_0 = 50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{Cu}(X\%)/\text{TiO}_2]_0 = 1.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, natural pH, $T = 298.0 \text{ K}$

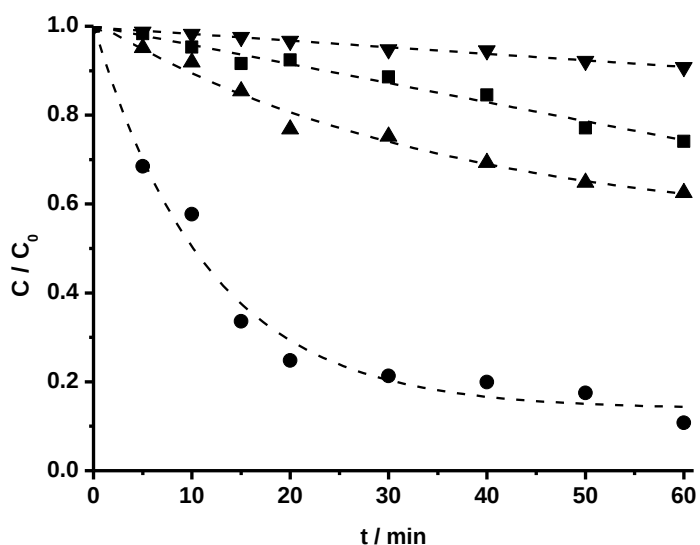


Figure 39: Photodegradation of phenol over $\text{Cu}(X\%)/\text{TiO}_2$ under UV irradiation, UV-Vis spectrophotometric detection. $\lambda_{\text{exc}} = 255 \text{ nm}$. $X\%$: 0.1% (■), 0.3% (●), 0.5% (▲) & 1% (▼). $[\text{Phenol}]_0 = 50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{Cu}(X\%)/\text{TiO}_2]_0 = 1.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, natural pH, $T = 298.0 \text{ K}$

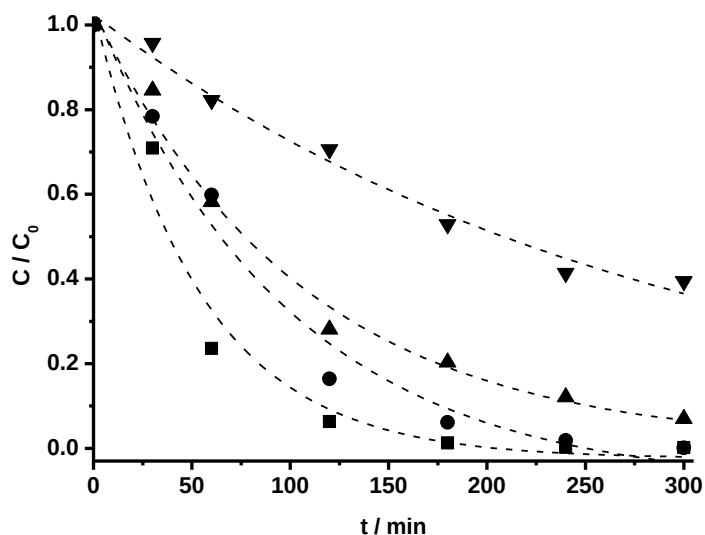


Figure 40: Photodegradation of phenol over $\text{V}(X\%)/\text{TiO}_2$ under NUV-Vis irradiation, UV-Vis spectrophotometric detection. $\lambda_{\text{exc}} > 366 \text{ nm}$. $X\%$: 0.1% (■), 0.3% (●), 0.5% (▲) & 1% (▼). $[\text{Phenol}]_0 = 50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{V}(X\%)/\text{TiO}_2]_0 = 1.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, natural pH, $T = 298.0 \text{ K}$

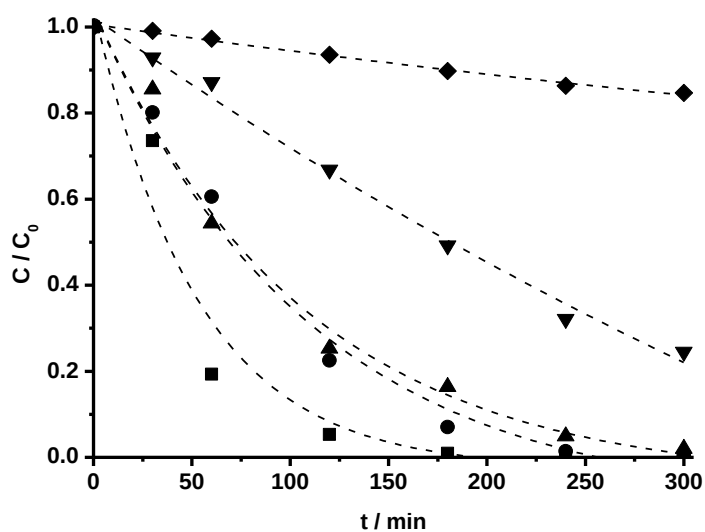


Figure 41: Photodegradation of phenol over $V(X\%)/TiO_2$ under NUV-Vis irradiation. $\lambda_{exc} > 366$ nm. HPLC-UV detection ($\lambda = 270$ nm). $X\%$: 0% (◆), 0.1% (■), 0.3% (●), 0.5% (▲) & 1% (▼). $[Phenol]_0 = 50$ $mg \cdot L^{-1}$, $[V(X\%)/TiO_2]_0 = 1.0$ $g \cdot L^{-1}$, natural pH, $T = 298.0$ K

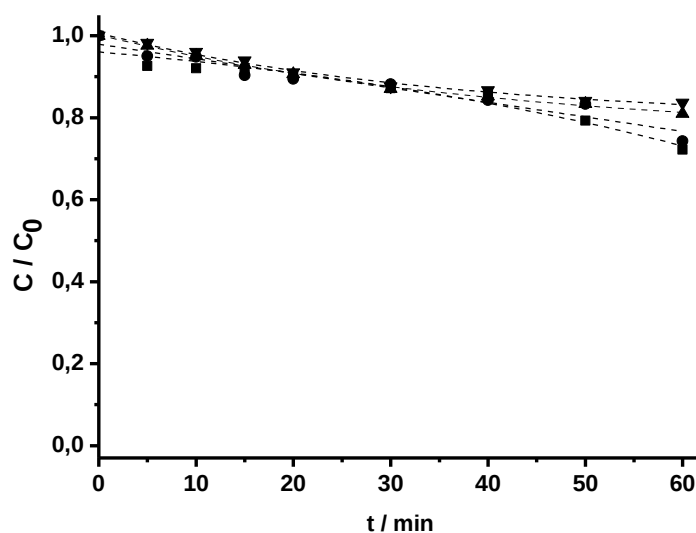


Figure 42: Photodegradation of phenol over $V(X\%)/TiO_2$ under UV irradiation, UV-Vis spectrophotometric detection. $\lambda_{exc} = 255$ nm. $X\%$: 0.1% (■), 0.3% (●), 0.5% (▲) & 1% (▼). $[Phenol]_0 = 50$ $mg \cdot L^{-1}$, $[V(X\%)/TiO_2]_0 = 1.0$ $g \cdot L^{-1}$, natural pH, $T = 298.0$ K

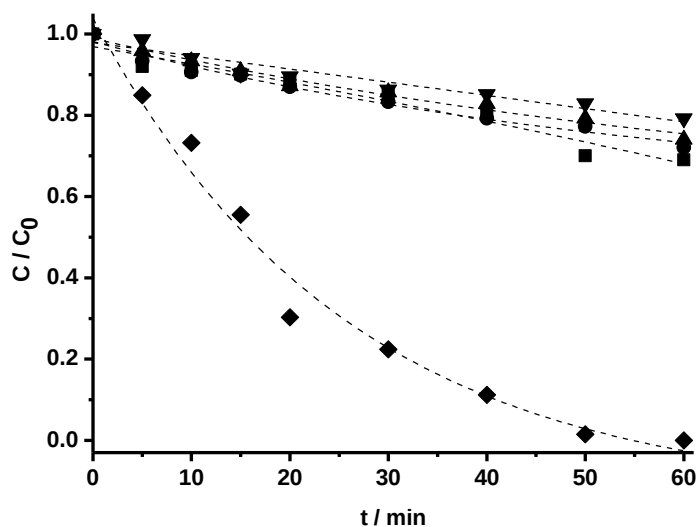


Figure 43: Photodegradation of phenol over $V(X\%)/TiO_2$ under UV irradiation. $\lambda_{exc} = 255$ nm. HPLC-UV detection ($\lambda = 270$ nm). $X\%$: 0% (♦), 0.1% (■), 0.3% (●), 0.5% (▲) & 1% (▼). $[Phenol]_0 = 50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $[V(X\%)/TiO_2]_0 = 1.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, natural pH, $T = 298.0 \text{ K}$

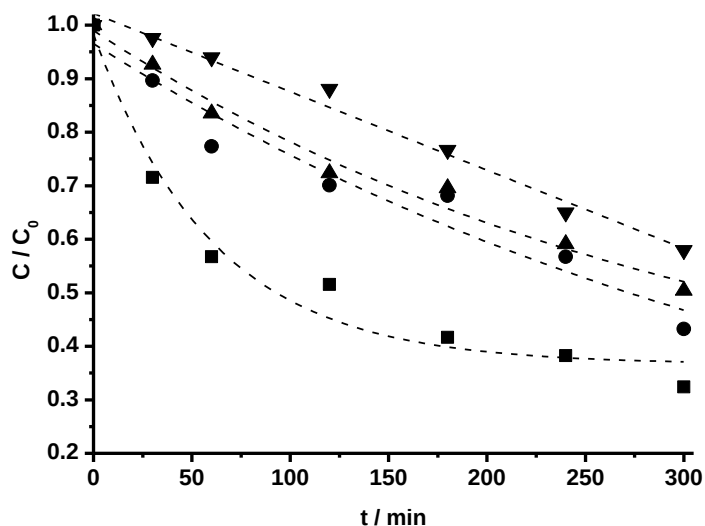


Figure 44: Photodegradation of phenol over $Cr(X\%)/TiO_2$ under NUV-Vis irradiation, UV-Vis spectrophotometric detection. $\lambda_{exc} > 366$ nm. $X\%$: 0.1% (■), 0.3% (●), 0.5% (▲) & 1% (▼). $[Phenol]_0 = 50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $[Cr(X\%)/TiO_2]_0 = 1.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, natural pH, $T = 298.0 \text{ K}$

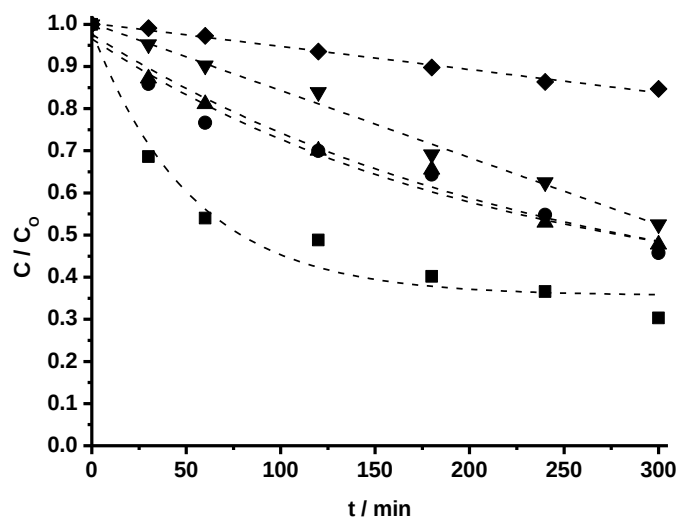


Figure 45: Photodegradation of phenol over $\text{Cr}(X\%)/\text{TiO}_2$ under NUV-Vis irradiation. $\lambda_{\text{exc}} > 366 \text{ nm}$. HPLC-UV detection ($\lambda = 270 \text{ nm}$). $X\%$: 0% (◆), 0.1% (■), 0.3% (●), 0.5% (▲) & 1% (▼). $[\text{Phenol}]_0 = 50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{Cr}(X\%)/\text{TiO}_2]_0 = 1.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, natural pH, $T = 298.0 \text{ K}$

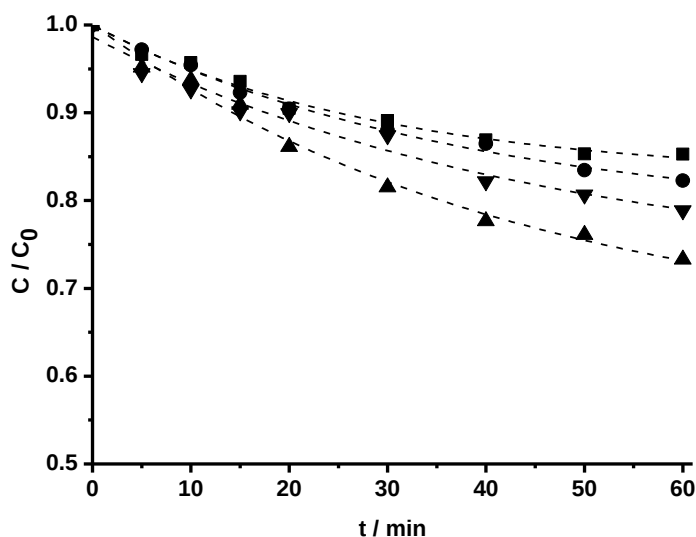


Figure 46: Photodegradation of phenol over $\text{Cr}(X\%)/\text{TiO}_2$ under UV irradiation, UV-Vis spectrophotometric detection. $\lambda_{\text{exc}} = 255 \text{ nm}$. $X\%$: 0.1% (■), 0.3% (●), 0.5% (▲) & 1% (▼). $[\text{Phenol}]_0 = 50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{Cr}(X\%)/\text{TiO}_2]_0 = 1.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, natural pH, $T = 298.0 \text{ K}$

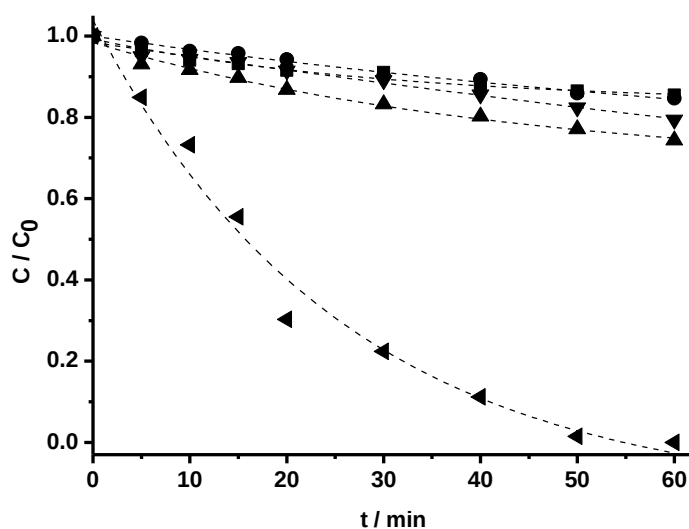


Figure 47: Photodegradation of phenol over $\text{Cr}(X\%)/\text{TiO}_2$ under UV irradiation. $\lambda_{\text{exc}} = 255$ nm. HPLC-UV detection ($\lambda = 270$ nm). $X\%$: 0% (♦), 0.1% (■), 0.3% (●), 0.5% (▲) & 1% (▼). $[\text{Phenol}]_0 = 50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{Cr}(X\%)/\text{TiO}_2]_0 = 1.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, natural pH, $T = 298.0 \text{ K}$

Chapitre IV - Cobalt Impregnation on Titania Photocatalysts

I. Introduction

Numerous strategies have been used to increase the photocatalytic efficiency of TiO₂-P25 under Vis irradiation, including doping/loading with metal ions or nonmetals¹⁸¹. Doping allows a reduction in the e⁻/h⁺ recombination and decreases the band gap, shifting the photocatalyst light absorption towards the Vis region, which facilitates the use of sunlight as the irradiation source¹⁸². Recently, several papers have been devoted to the photodegradation of phenolic compounds¹⁸³; many of them related to the application of TiO₂ as a photocatalyst¹⁸⁴. Co(II)-doped TiO₂ was found to have high photocatalytic activity for the degradation of acetaldehyde¹⁸⁵, 2-chlorophenol¹⁸⁶, azo dyes¹⁸⁷, and even exhibited antimicrobial features¹⁸⁸. Here, we present an unprecedented extensive study of phenol photodegradation under UV and near-visible light irradiation, using TiO₂-P25 (Degussa) loaded with Co ions at different concentrations (Co(X%)/TiO₂, where X = 0.1%, 0.3%, 0.5%, and 1%).

II. Characterization of the Catalysts

II.1. X-ray Diffraction

The crystal structure of the synthesized samples was evaluated using XRD analysis, and the results are shown in Figure 47. Pure TiO₂-P25 shows eight primary peaks at 25.20°, 36.52°, 37.78°, 48.00°, 53.96°, 56.86°, 62.74°, and 75.08°, which are assigned to anatase diffraction planes: (1 0 1), (1 0 3), (0 0 4), (2 0 0), (1 0 5), (2 1 1), (2 0 4), and (2 1 5). The four peaks located at 27.34°, 36.02°, 41.14°, and 55.00° can be attributed to rutile diffraction planes: (1 1 0), (1 0 1), (1 1 1), and (2 1 1)¹⁸⁹. The diffraction patterns of Co(0.1%)/TiO₂, Co(0.3%)/TiO₂, Co(0.5%)/TiO₂, and Co(1%)/TiO₂ photocatalysts were very similar to that of nonimpregnated TiO₂-P25. No other metal and/or metal oxides were observed, which could be related to the low Co content (0.1%, 0.3%, 0.5%, and 1% by weight) and its uniform distribution onto the TiO₂ surface¹⁹⁰. Table 8 shows the crystalline phase percentage of anatase and rutile calculated from their most intense reflections (1 0 1) and (1 1 0), respectively, using the Spurr and Myers equation¹⁹¹. The anatase to rutile ratio decreases when going from P25¹⁹² to Co(X%)/TiO₂ due to the dopant Co²⁺ promoting anatase to rutile phase transformation¹⁹³.

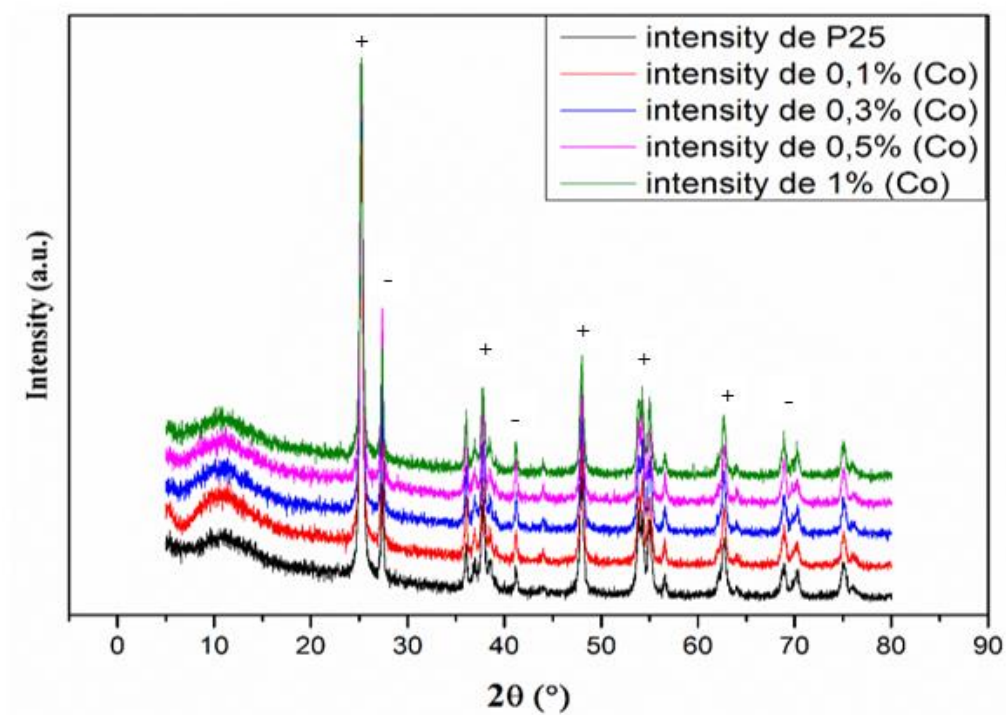


Figure 48: X-ray diffraction patterns of pure TiO_2 -P25 and Co/TiO_2 samples with different Co/Ti ratio (+: anatase, -: rutile)

Tableau 8: Crystalline phase percentage, anatase and rutile main reflections (2θ), crystallite size (Scherrer), and unit cell parameters (tetragonal) from XRD analysis of P25 and Co(X%)/TiO₂.

	Parameter	P25	Co(0.1%)	Co(0.1%) ^a	Co(0.3%)	Co(0.5%)	Co(1.0%)
	wt%	75	69	70	68	63.5	71
Anatase	Crystallite size (nm)	21.99	26.37	25.24	25.05	26.93	24.70
	a = b (nm)	0.3800	0.3796	0.3770	0.3769	0.3796	0.3795
	c (nm)	0.9449	0.9490	0.9522	0.9530	0.9473	0.9486
	wt%	25	31	30	32	36.5	29
Rutile	Crystallite size (nm)	31.43	36.58	34.20	38.96	30.13	32.40
	a = b (nm)	0.4610	0.4606	0.4603	0.4583	0.4603	0.4603
	c (nm)	0.2962	0.2961	0.2956	0.2952	0.2966	0.2963

^a After stirring in water for two hours.

The substitution of Ti⁴⁺ by Co²⁺, with slightly different size, induces a charge imbalance which implies the creation of oxygen vacancies to maintain charge neutrality¹⁹⁴. Co²⁺ and oxygen vacancies introduce defect levels acting as trapping sites, therefore diminishing electron–hole recombination¹⁹⁵. Effect levels imply the presence of interband states which means a reduction in the band gap, boosting the photocatalytic activity under Vis radiation.

Crystallite size was calculated using the Scherrer equation¹⁹⁶. The observed trend with both polymorphs is to increase in size continuously from TiO₂-P25 to the doped photocatalyst, with a tendency to reduce in size as the doping percentage increases. A similar behavior has been reported for rutile¹⁹⁷. Doping, within the used percentages, does not affect cell parameters (Table 8), which is consistent with the substitution of Ti⁴⁺ by Co²⁺ in the doped photocatalyst, provided they show relatively similar radii (74.5 vs. 79 pm, respectively, considering low spin Co²⁺ and 6-coordination). The fact that cell parameters are not affected is in agreement with doping taking place mainly on the surface and not on the bulk.

As stated above, 1 g of a Co(0.1%)/TiO₂ sample in 1 L of distilled water was stirred for 2 h. The solid recovered after filtration and drying was XRD analyzed. The same diffraction peaks of Co(0.1%)/TiO₂ were found before and after the test (Figure 56 of Supplementary Materials); therefore, similar values were obtained for the derived parameters, thus confirming the stability of the as-prepared photocatalyst.

II.2. Raman Spectroscopy

Figure 48 shows the Raman spectra of Co(0.1%)/TiO₂, which are compared with the Raman spectrum of undoped TiO₂, acquired using two different lasers, 633 and 785 nm, and two laser powers. Anatase polymorph, a tetragonal structure, is present. The Raman active “lattice vibrations” shown in Table 9 are assigned based on the D_{4h} point group.

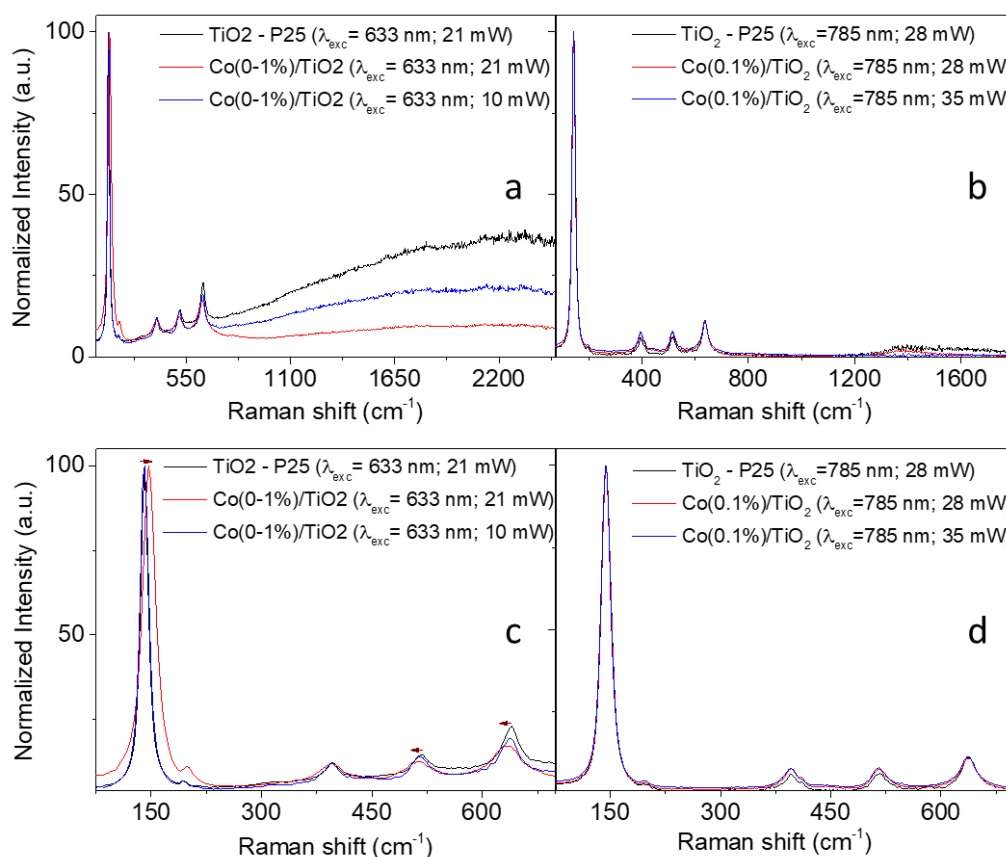


Figure 49: Raman spectra of Co(0.1%)/TiO₂ photocatalyst acquired using (a) 633 nm and (b) 785 nm excitation lasers. Two different laser powers were used: 21 and 10 mW for 633 nm and 28 and 35 mW for 785 nm. Spectra shown in (c,d) are centered in a smaller spectra window (90 to 670 cm⁻¹) for a better observation of the Raman peaks corresponding to the anatase phase

Tableau 9: Raman active “lattice vibrations” for anatase in P25 198 and in Co(0.1%)/TiO₂, Ti-Ti bond lengths (octahedral chain) and Ti-O bond lengths

Mode	Photocatalyst	Vibration Wavenumber (cm ⁻¹) and Bond Length (Å)		
E _g	P25	143 (d _{Ti-Ti} : 2.85)	196 (d _{Ti-Ti} : 2.65)	638 (d _{Ti-O} : 2x 1.89)
	P25 (this work)	144 (d _{Ti-Ti} : 2.85)	198 (d _{Ti-Ti} : 2.64)	638 (d _{Ti-O} : 2x 1.89)
	Co(0.1%)/TiO ₂	144 (d _{Ti-Ti} : 2.85)	197 (d _{Ti-Ti} : 2.65)	637 (d _{Ti-O} : 2x 1.89)
B _{1g}	P25	396 (d _{Ti-O} : 3x 2.20)		
	P25 (this work)	396 (d _{Ti-O} : 3x 2.20)		
	Co(0.1%)/TiO ₂	395 (d _{Ti-O} : 3x 2.20)		
A _{1g}	P25	515 (d _{Ti-O} : 3x 2.03)		
	P25 (this work)	518 (d _{Ti-O} : 3x 2.02)		
	Co(0.1%)/TiO ₂	515 (d _{Ti-O} : 3x 2.03)		

The very low intensity band at *ca.* 445 cm⁻¹, E_g mode of the rutile phase, does not allow a rough estimation of the weight ratios of anatase phase to rutile phase from the Raman spectrum. The table also includes Ti-O and Ti-Ti bond lengths calculated using covalence/length/frequency relations ¹⁹⁹. Values obtained for Co(0.1%)/TiO₂ are similar to those reported for P25, which agrees with the tiny structural effect of 0.1% Co doping observed using XRD.

The method of preparation of the doped photocatalysts determines its particle size, which has to do with oxygen vacancies and electron–phonon coupling. Both factors may influence shifts and broadening of Raman peaks. Contrary to Co-doped TiO₂ synthesized using sol-gel ²⁰⁰, the as-prepared photocatalyst does not show a wavenumber shift upon the excitation of 785 nm laser line at any of the power laser values used.

The FWHM of the most intense peak is the same for the undoped and doped (Co(0.1%)/TiO₂) sample (Figure 48d, Table 14), the corresponding phonon lifetime being 0.34 ps. Interestingly, a red shift of 6 cm⁻¹ was observed in the peak centered at 141 cm⁻¹, while the peaks centered at 517 and 640 cm⁻¹ displayed a blue shift of 4–5 cm⁻¹ (Figure 48c and Table 14 for peak at 141 cm⁻¹) upon the excitation of 633 nm with a laser power of 21 mW. However, these shifts were not observed at lower powers of the 633 nm laser (Figure 48c,d, Table 14 for peak at 141 cm⁻¹). This laser-induced phase transition (*e.g.*, low crystallinity or phase transformation) in Co-doped anatase TiO₂ nanoparticles was previously reported.²⁰¹ This laser power dependence was not observed with the 785 nm laser line since its energy is lower than that of the 633 nm one.

Figure 57 shows that the intensity of the well-defined peaks is higher for the Co-doped photocatalyst using both laser lines (see Table 14 for the most intense peak in Supplementary Materials), such enhancement has been previously described²⁰².

II.3. Scanning Electron Microscopy and Energy Dispersive Spectroscopy

The morphology and elemental analysis of the Co(X%)/TiO₂ samples were studied using scanning electron microscopy/energy dispersion spectroscopy (SEM/EDS). SEM images, Figure 49, show the crystals' shape and size of all cobalt-loaded samples are similar to those of unmodified P25-TiO₂²⁰³, with an average crystal size of 30 nm, in agreement with the value obtained from XRD data (*vide supra*). EDS analysis shows the percent of cobalt matches the initial doped amount at the lowest percentages, while at higher Co/TiO₂ doping percentages, the presence of Co is lower on the surface (Table 10), which could be attributed to Co ions diffusing into inner layers of the photocatalyst, a process that is facilitated by oxygen vacancies. The EDS-mapping images of the doped photocatalysts' surfaces revealed a homogeneous distribution of cobalt ions²⁰⁴. Considering typical penetrations of X-rays in SEM/EDS, the Co ions reached depths of not less than 2 μm below the surface. The presence of Co with an optimal concentration (0.1%) prevents the TiO₂-P25 particles from agglomerating, probably due to the development of a surface charge. Large aggregates can decrease photocatalytic activity by reducing the exposed surface and shading active sites from exciting radiation²⁰⁵.

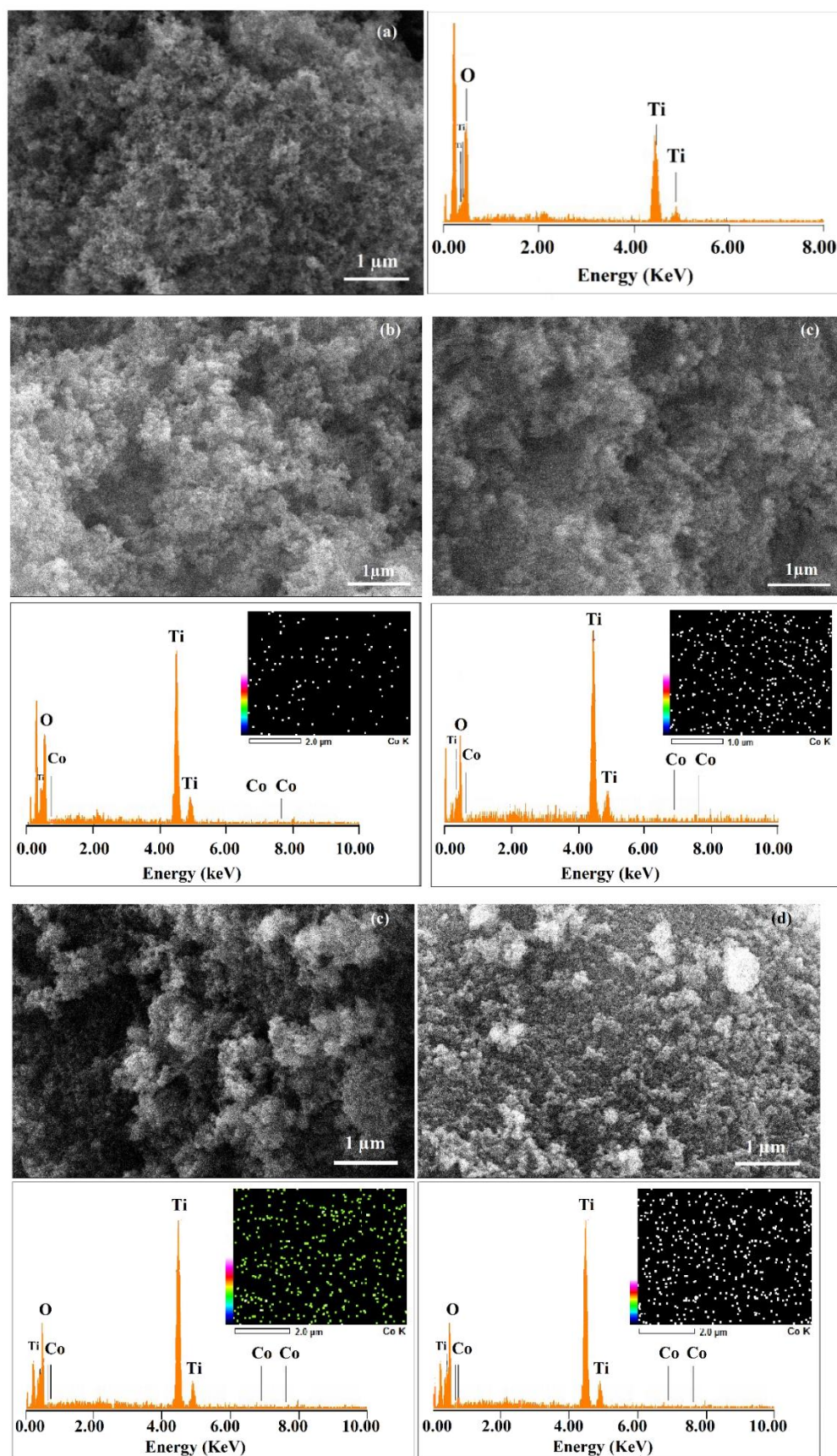


Figure 50: SEM/EDS micrographs of (a) $\text{TiO}_2\text{-P25}$ and $\text{Co(X\%)/TiO}_2$ samples as (b) $\text{Co(0.1\%)/TiO}_2$, (c) $\text{Co(0.3\%)/TiO}_2$, (d) $\text{Co(0.5\%)/TiO}_2$:

Tableau 10: Cobalt weight percent content for Co(X%)-TiO₂ samples by EDS analysis

Sample	Co(0.1%)/TiO ₂	Co(0.3%)/TiO ₂	Co(0.5%)/TiO ₂	Co(1%)/TiO ₂
Co (Weight %)	0.11	0.29	0.46	0.69

3.1.4. XPS Analysis

Co(X%)/TiO₂ samples were analyzed using XPS, in an attempt to understand the bonding states of the surface elements on the doped photocatalyst. The survey XPS spectrum is shown in Figure 50. The atomic composition of C 1s, Ti 2p, O 1s, and Co 2p of the Co/TiO₂ photocatalyst was 27.8%, 20.1%, 50.3%, and 1.8%, respectively. The characteristic satellite (shake up) of Co at around 786 eV is evidence of the presence of Co(II). The high-resolution Co 2p spectrum showed spin-orbit splitting into 2p_{1/2} and 2p_{3/2} components (Figure 57a). The Co 2p spectrum is close, or quite similar, to the Co(OH)₂ compound²⁰⁶. The dominant Ti 2p_{3/2} peak is located at 458.8 eV binding energy and Ti 2p_{1/2} at 464.5 eV, i.e., with a spin-orbit splitting value of 5.7 eV, corresponding to Ti(IV)²⁰⁷, Figure 57b. XPS Ti 2p peaks appear at slightly higher binding energy than in the case of P25 (458.6 and 464.2 eV, respectively). Electron density is transferred from Ti(IV) to Co(II), due to the higher Pauling electronegativity of the latter, and the binding energy increases. The peak at ca. 530 eV (O 1s, Figure 58c) is characteristic of the Ti–O lattice bond of TiO₂²⁰⁸.

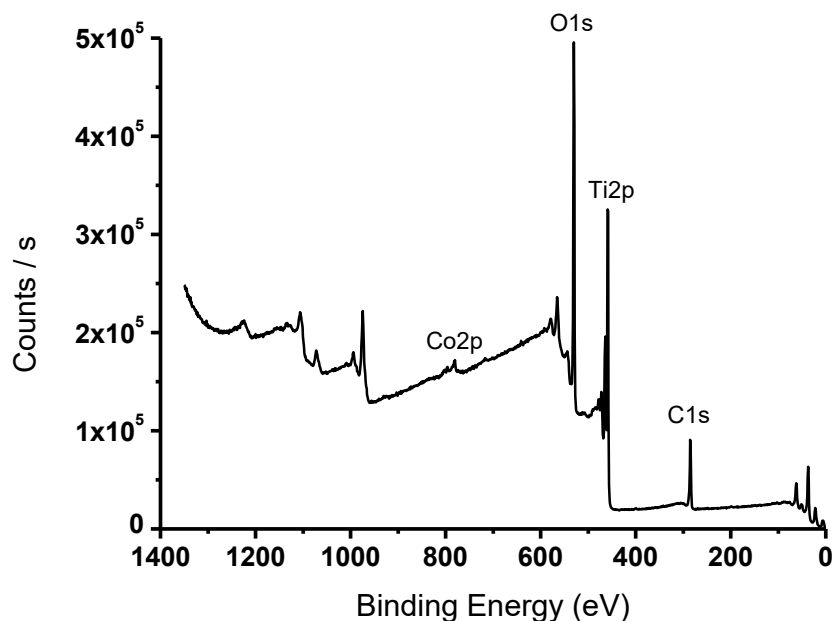


Figure 51: Survey XPS spectrum of the $\text{Co}(X\%)/\text{TiO}_2$ photocatalyst

II.4. Textural Properties

The N_2 adsorption–desorption isotherm of $\text{Co}(0.1\%)/\text{TiO}_2$ is displayed in Figure 51, which according to the IUPAC classification belongs to type IV with a very small hysteresis loop H3 (*ca.* 0.75–0.9 P/P_0), suggesting the mesoporous nature of the photocatalyst²⁰⁹. The adsorption isotherm does not level off at high pressure, which implies the existence of slit-shaped pores formed by nonrigid aggregate particles and no pore networks according to BJH²¹⁰.

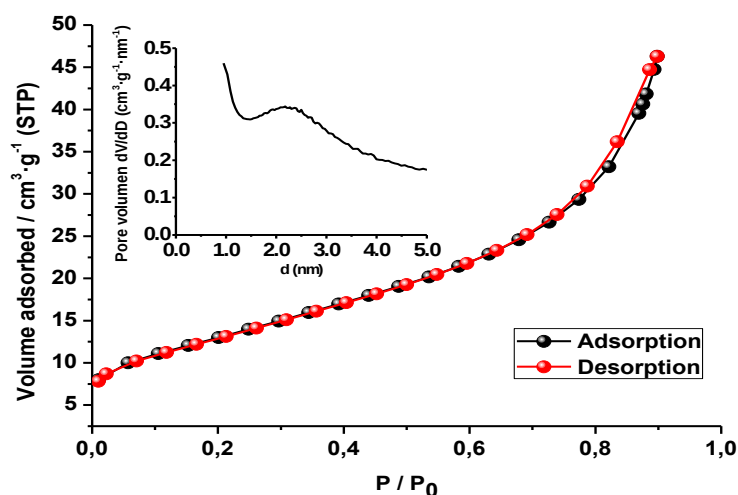


Figure 52: N₂ adsorption–desorption isotherm of Co(0.1%)/TiO₂ photocatalyst. Inset: pore size distribution

The BET isotherm was used to calculate the surface area (SBET—multipoint), and the textural properties were analyzed based on the Barrett, Joyner, and Halenda (BJH) model²¹¹ (Table 11). The observed texture is different from that of Co(0.1%)/TiO₂ as prepared by the hydrothermal method, where the isotherm, also type IV, shows a large H3 hysteresis loop (0.4–0.8 P/P₀), and the reported values of SBET (22.8 m²·g⁻¹) and pore volume (0.033 cm³·g⁻¹) are smaller than those of the as-synthesized photocatalyst.²¹² Pore size distribution shows a maximum at 22 Å, just in the lower mesopore limit.

Tableau 11: Textural properties of Co(0.1%)/TiO₂

Photocatalyst	Co(0.1%)/TiO ₂		
BET	$S_{\text{BET}}/\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	39.58 ± 0.07	
	Constant C	102.83	
	V_{m} (monolayer adsorption volume)/cm ³ ·g ⁻¹	9.09	
Parameter	Surface area (m ² ·g ⁻¹)	Pore volume (cm ³ ·g ⁻¹)	Average pore width (4V/S Å)
t-plot external surface area	39.50		
t-plot micropore volume		-0.000284	
BJH adsorption	36.815 ^a	0.055445 ^b	60.241
BJH desorption	37.0671 ^a	0.055555 ^b	59.950
D-H adsorption	36.726 ^a		60.238
D-H desorption	36.9780 ^a		59.943
Maximum pore volume at p/p°/cm ³ /g (STP)		0.176986	Median pore width
		0.016283	7.736
Average particle size/Å	1515		

^a Cumulative surface area of pores between 1.7 and 300 nm in diameter. ^b Cumulative pore volume of pores between 1.7 and 300 nm in diameter.

II.5. UV-Vis Diffuse Reflectance Spectroscopy

The UV-Vis DRS spectra of TiO_2 -P25 and the prepared photocatalysts are shown in Figure 52a. The absorption band of TiO_2 -P25, occurring from 200 to 380 nm, is associated with the O^{2-} (2p) $\rightarrow$ Ti(IV) (3d) transitions and tetrahedral symmetry²¹³. In the case of Co(II)-doped TiO_2 samples, band tailing appears at ca. 400 nm; such light absorption increase in the Vis region, as compared to pure TiO_2 -P25, relates to the charge transfer from O^{2-} to Co(II)²¹⁴ and to the Vis absorption of the electrons from the defect states, the intensity being directly related to the number of defect states²¹⁵. Visible light absorption increases as less energy is required to move electrons to the conduction band. The band gap (E_g) was obtained using the Tauc plot, Figure 52b²¹⁶. For pure TiO_2 -P25, the band gap was found equal to 3.3 eV in agreement with the literature²¹⁷. For cobalt-doped TiO_2 photocatalysts, E_g narrows and depends on Co concentration (Table 12), with values around 2.3–2.4 eV. Table 15 lists the band gap of several Co-doped TiO_2 photocatalysts. It follows that the band gap depends on the synthetic method and on the nature of the starting material. The E_g narrowing, observed as an absorption onset shift to the visible region, is due both to the substitution of Ti(IV) by Co(II), which implies new d-states coming from Co- in the forbidden band of TiO_2 , and to the addition of energy levels in the same zone from oxygen vacancies¹⁹⁷.

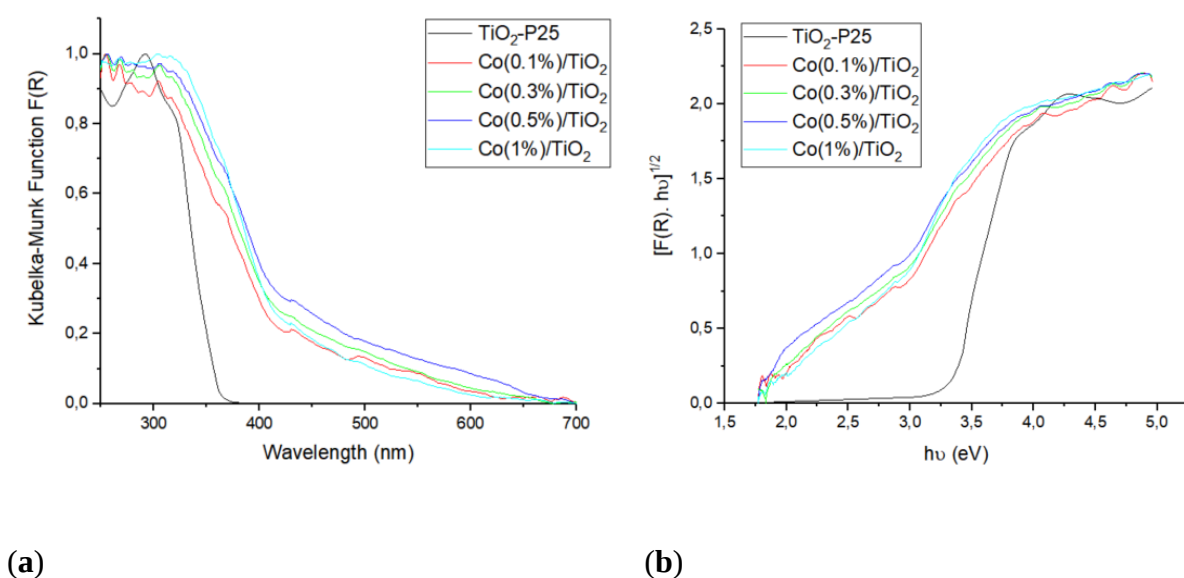


Figure 53: UV-Vis diffuse reflectance spectra of pure TiO_2 -P25 and Co/ TiO_2 samples (a) Kubelka–Munk; (b) Tauc plot (indirect band gap)

Tableau 12: Band gap of TiO₂-P25 and Co-doped TiO₂ samples and pseudo first order rate constants for phenol degradation under NUV-Vis and UV irradiation. [Phenol] = 50 mg·L⁻¹; Photocatalyst = 1g·L⁻¹, T ca. 25 °C, natural pH

Photocatalyst	Indirect	Vis		UV	
	E _g (eV)	k·10 ² (min ⁻¹)	R ²	k·10 ² (min ⁻¹)	R ²
TiO ₂ -P25	3.3	0.060 ± 0.002	0.90	3.6 ± 0.8	0.97
0.1% Co/TiO ₂	2.4	1.1 ± 0.2	0.98	4.5 ± 0.7	0.96
0.3% Co/TiO ₂	2.3	0.8 ± 0.2	0.98	5.2 ± 0.3	0.90
0.5% Co/TiO ₂	2.3	0.41 ± 0.09	0.96	3.8 ± 0.5	0.96
1.0% Co/TiO ₂	2.3	0.7 ± 0.2	0.98	5.5 ± 0.9	0.86

The presence of cobalt energy levels over the Fermi level enables visible light absorption and prevents e⁻/h⁺ pair recombination, thus enhancing the photocatalytic efficiency, but an excess of dopant facilitates hole–electron pair recombination, reducing the photocatalytic activity ²¹⁸.

III. Kinetics of Phenol Photodegradation

The photocatalytic activity of TiO₂ and Co-TiO₂-doped samples was tested by monitoring phenol photodegradation upon UV and NUV-Vis radiation. After irradiation, e⁻/h⁺ pairs are formed according to the usual scheme of photocatalysis with semiconductors, ^{219,220} and the dopant Co(II) traps e⁻, thus reducing the probability of recombination. O₂ and H₂O/HO⁻ adsorbed onto the photocatalyst surface scavenge the trapped e⁻ and h⁺ to form reactive oxygen species (hydroxyl, HO[•], hydroperoxy, HO₂[•], and superoxide, O₂^{•-}, radicals, and H₂O₂), which are involved in the oxidative photodegradation of phenol, same as h⁺.

In the case of pure TiO₂, the degradation of phenol was found to be effective under UV light; which was not the case under NUV-Vis light (Figure 53). The same results were found for the photodegradation under NUV-Vis light, of dyes ²²¹, drugs ²²², and phenol ²²³. In fact, the large band gap of TiO₂ makes the absorption of visible light photons ineffective, minimizing its photoactivity ²²⁴.

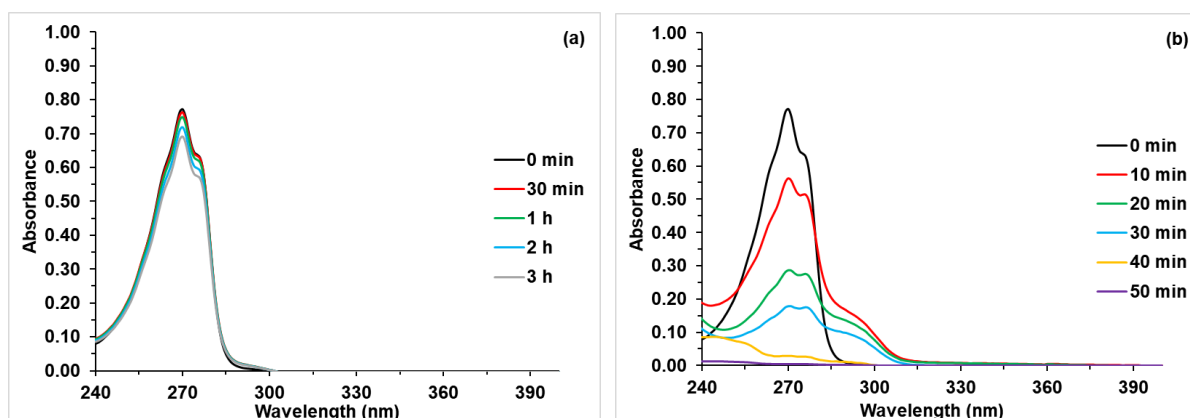


Figure 54: Photocatalytic activity of P25-TiO₂ in phenol degradation under (a) visible and (b) UV irradiation. [Phenol] = 50 mg·L⁻¹; P25-TiO₂ = 1 g·L⁻¹, T ca. 25 °C, natural pH

In the case of Co(X%)/TiO₂ photocatalysts, phenol photodegradation was found to be totally different from pure P25-TiO₂ (Figures 59 and 60). Figure 54 shows the absorbance vs. time curves for phenol photodegradation in the presence of TiO₂-P25 and Co(%)/TiO₂ photocatalysts. The as-prepared photocatalysts slightly degrade phenol under UV light, whereas complete phenol photodegradation was observed under Vis light. Table 12 summarizes the obtained pseudo first order rate constants. Although, under UV irradiation, the rate constants are higher with Co-doped TiO₂, there is only a very small phenol disappearance; a similar behavior was observed with Cu-doped titanium²²⁵. On the other hand, under NUV-Vis radiation, the rate constant increases when the band gap decreases, which runs parallel to Co content.

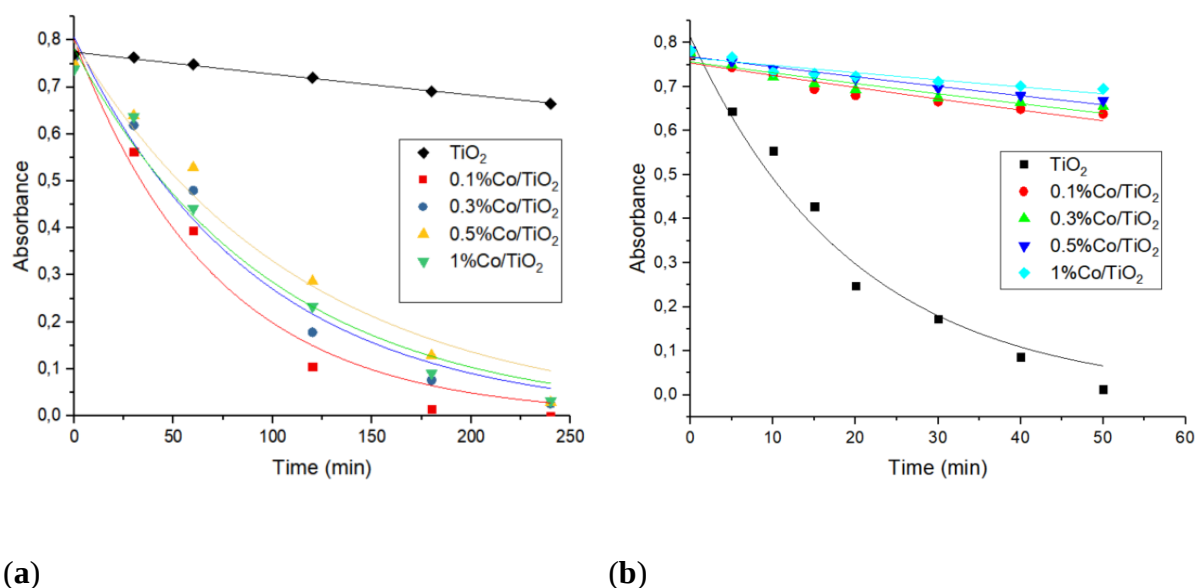


Figure 55: Absorbance vs. time curves for phenol degradation under (a) NUV-Vis and (b) UV irradiation using TiO_2 -P25 and $\text{Co}(X\%)/\text{TiO}_2$ photocatalysts. $[\text{Phenol}] = 50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; Photocatalyst = $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, T ca. 25°C , natural pH

The photocatalytic effect was more important with the lowest concentration of doped metal, *i.e.*, $\text{Co}(0.1\%)/\text{TiO}_2$. As stated above, the fastest phenol photodegradation happens with the $\text{Co}(0.1\%)/\text{TiO}_2$ photocatalyst, probably due to a better dispersion of metal ions on the TiO_2 -P25 surface (as found by SEM, Section Partie 4-II-3). The same results were found by previous authors with Cu-doped titania²²⁶. At higher Co concentrations, the rate constants decreased slowly; in agreement with the well-known fact that above the optimal value the presence of dopant reduces the photoactivity, charges are trapped and/or recombination centers are formed²²⁷.

III.1. Total Organic Carbon (TOC) Analysis

To determine the degree of mineralization during photocatalysis, TOC analyses were carried out after 60 min of photoirradiation under UV light and 240 min under NUV-Vis light (Figure 55). The initial phenol concentration of $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ with a measured TOC value of $48 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ was used.

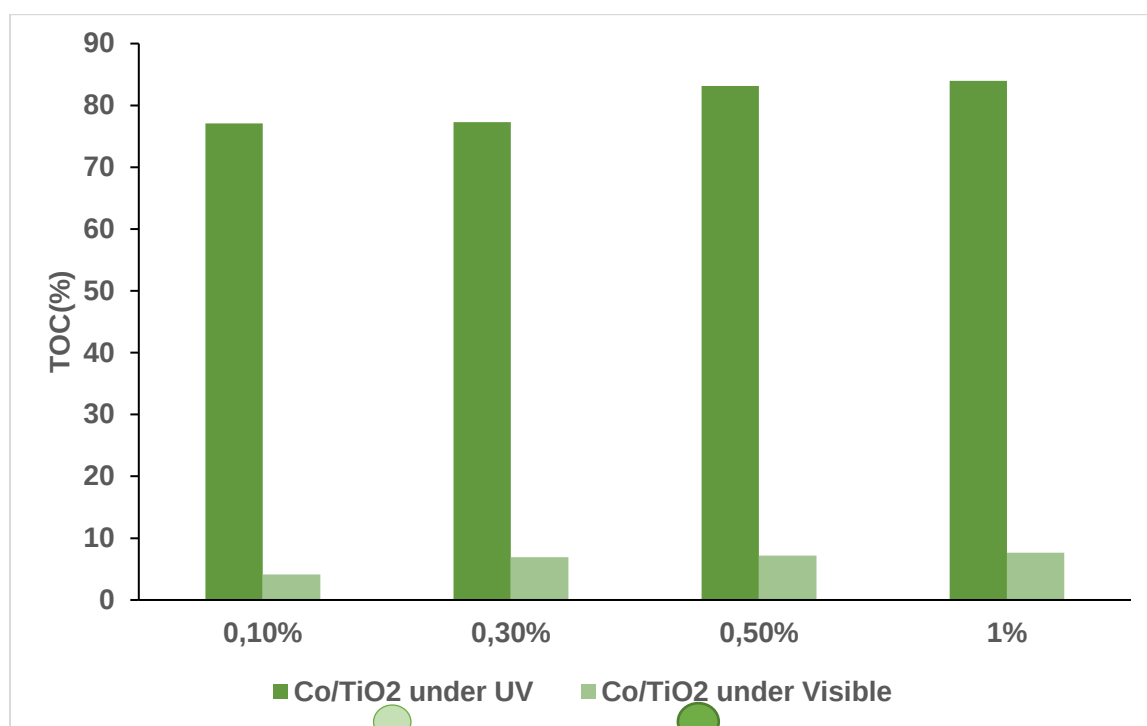


Figure 56: TOC percentage removal for phenol photodegradation using Co(X%)/TiO₂ photocatalysts. Irradiation time: NUV-Vis 240 min; UV 60 min. [Phenol] = 50 mg·L⁻¹; Photocatalysts = 1g·L⁻¹, T ca. 25 °C, natural pH

TOC values decreased drastically upon photocatalysis, from 48 to 1.97 mg·L⁻¹ under NUV-Vis light in the presence of Co(X%)/TiO₂ photocatalysts, *i.e.*, a 96% TOC removal, whereas the observed removal was much lower (23%) under UV light. For both irradiation conditions, the maximum TOC removal was observed for the lowest dopant content (Co(0.1%)/TiO₂), and in accordance with kinetics results, it decreased as the Co percent was increased.

TOC results are in agreement with kinetic results; the observed absorbance decay follows the same pattern found for TOC, irrespective of the irradiation wavelength: small decay and TOC reduction with UV and almost complete elimination with NUV-Vis.

IV. Photodegradation and Energetic Efficiency of the Process

Using the light intensity ($I_0/\text{Einstein}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$) at the irradiation wavelength (λ), the molar absorptivity at λ ($\epsilon/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\cdot\text{cm}^{-1}$), the pathlength of the photoreactor (l/cm), and the apparent pseudo first order rate constant (k/s^{-1}), the photocatalysis quantum yield ($\Phi_{\text{photodegradation}}$) can be calculated (Table 13)²²⁵; likewise, taking into account the apparent pseudo first order rate constant (k/s^{-1}), the electric power consumed by the lamp (P/kW), and the solution volume (V/L), the energy efficiency parameter ($E_{\text{EO}}/\text{kW}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$), *i.e.*, the energy required to reduce the pollutant concentration per volume and time unit, can be obtained²²⁵ (Table 13).

Tableau 13: Photodegradation quantum yield ($\Phi_{\text{photodegradation}}$) and energy efficiency (EEO) for phenol photocatalyzed degradation over Co(0.1%)/TiO₂ under UV and NUV-Vis irradiation

Irradiation Source	UV	NUV-Vis
$\Phi_{\text{photodegradation}}$	9.77	0.67
$E_{\text{EO}}/\text{kW}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$	766	156835

The large value of the UV photodegradation quantum yield suggests the contribution of secondary processes, possibly chain processes. On the other hand, EEO is much more favorable with UV radiation. At first glance, the choice would be to use UV radiation if the irradiation source is to be solely powered by electric current. The advantage of using the prepared photocatalyst, under NUV-Vis, is a much higher level of TOC removal and the use of sunlight, which would make the process more sustainable and reduce energy-associated costs.

As mentioned above (*vide supra*), the catalyst can be washed with no lixiviation or structural consequences after use, and when reutilized, it showed similar kinetic and TOC reduction results.

V. Conclusions

The degradation of phenol was investigated using cobalt-impregnated TiO_2 samples with different concentration, $\text{Co}(X\%)/\text{TiO}_2$, with $X = 0.1\%$, 0.3% , 0.5% , and 1.0% , under NUV-Vis ($>366\text{ nm}$) and UV (254 nm) radiation. The TiO_2 -P25 surface was impregnated, and the obtained solids were characterized by XRD, Raman, XPS, SEM, EDS, and TEM. Crystallite size increased in the doped samples, where Ti(IV) was substituted by Co(II) and oxygen vacancies were created as well as interband states, which reduced the band gap as found with UV-Vis DRS measurements. The N_2 adsorption isotherm corresponds to type IV with a small H3 loop near the maximum relative pressure. The photocatalytic activity over phenol photodegradation was found to be the best for $\text{Co}(0.1\%)/\text{TiO}_2$, at the lowest found band gap (E_g ca. $2.3\text{--}2.4\text{ eV}$), when using NUV-Vis radiation. The TOC test showed an approximately complete removal (96%) for phenol photodegradation under NUV-Vis radiation and $\text{Co}(0.1\%)/\text{TiO}_2$, while it only removed 23% under UV radiation.

In summary, we easily prepared, by impregnation, and characterized a Co- doped TiO_2 (P25) photocatalyst showing extended light harvesting into the Vis region and were able to completely photodegrade phenol in an aqueous solution (50 ppm) after 3 h under NUV-Vis irradiation. The so-prepared catalyst was found to be chemically and mechanically stable and showed similar kinetic and TOC results upon reutilization.

Supplementary Informations

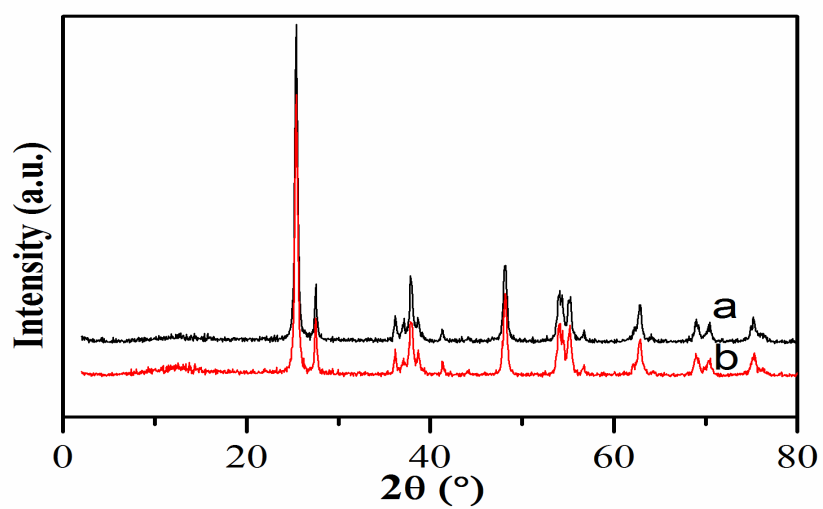


Figure 57: Diffractograms of Co(0.1%)/TiO₂, a: before leaching test, b: after leaching test

Tableau 14: Raman peak centred at 143 cm^{-1} as a function of laser line and laser's power

Laser power	Laser line	633 nm		785 nm	
	Photocatalyst	P25	Co(0.1%)/TiO₂	P25	Co(0.1%)/TiO₂
21-28 mW	<i>Peak position (cm^{-1})</i>	141	141	144	144
	<i>Height (CCD cts)</i>	10160	12954	9620	18381
	<i>FWHM (cm^{-1})</i>	4.34	19.7	14.1	14.4
10 mW	<i>Peak position (cm^{-1})</i>	141	141	n.a.	n.a.
	<i>Height (CCD cts)</i>	1304	2250	n.a.	n.a.
	<i>FWHM (cm^{-1})</i>	15.07	15.63	n.a.	n.a.
35 mW	<i>Peak position (cm^{-1})</i>	n.a.	n.a.	144	144
	<i>Height (CCD cts)</i>	n.a.	n.a.	15831	45907
	<i>FWHM (cm^{-1})</i>	n.a.	n.a.	13.9	14.0

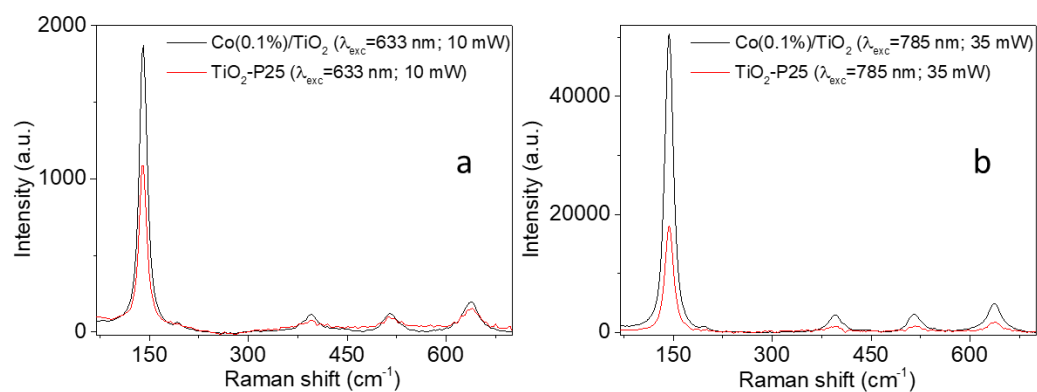


Figure 58: Raman spectra of $\text{TiO}_2\text{-P25}$ and $\text{Co(0.1\%)/TiO}_2$ acquired using (a) 633 nm and (b) 785 nm excitation laser line

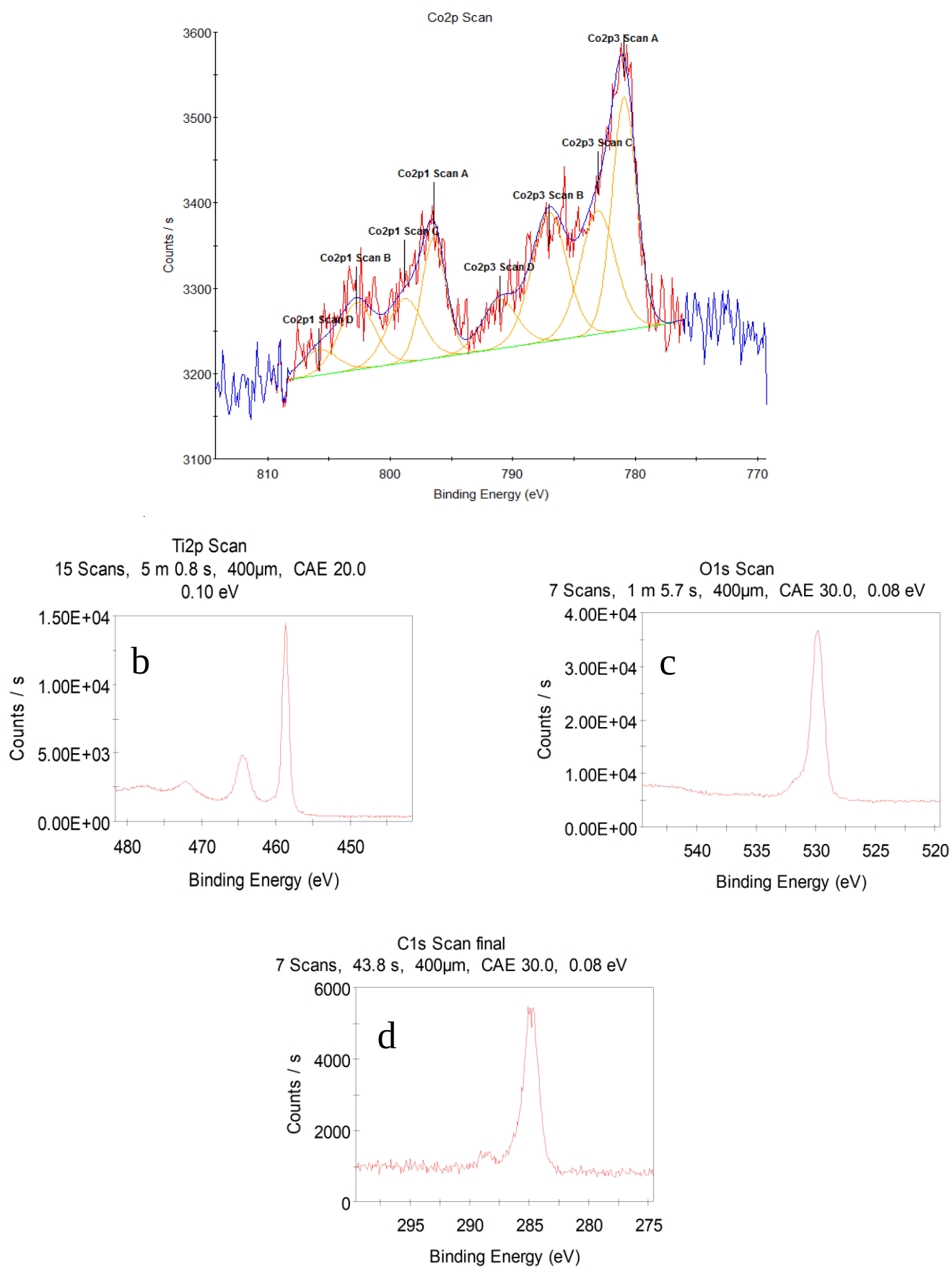


Tableau 15: Band gap for TiO₂-P25 and Co doped TiO₂ photocatalysts synthesized by different methods

Photocatalyst	Co (%wt)	Synthetic method	Band gap (eV)	Reference (DOI)
TiO ₂ -P25	--	--	3.30	This work
Co/TiO ₂	0.1	Impregnation	2.4	This work
Co/TiO ₂	0.1	Sol-gel	2.66	10.1007/s10971-015-3715-3
Co/TiO ₂	0.1	Sol-gel	2.77	10.3390/ma11101946
Co/TiO ₂	0.1	Coprecipitation	2.78	10.1016/j.matchemphys.2012.04.062
Co/TiO ₂	0.3	Impregnation	2.3	This work
Co/TiO ₂	0.3	Sol-gel	3.00	10.5004/dwt.2017.20205
Co/TiO ₂	0.5	Impregnation	2.3	This work
Co/TiO ₂	0.5	Sol-gel	2.48	10.1016/j.sajce.2017.10.001
Co/TiO ₂	0.5	Hydrothermal	3.19	10.1016/j.apcatb.2016.03.003 1-s2.0-S0926337316301692-main
Co/TiO ₂	0.5	Sol-gel & Precipitation	3.24	10.1016/j.chemosphere.2020.128931
Co/TiO ₂	0.67	Sol-gel	3.02	10.1016/j.jwpe.2017.02.015 1-s2.0-S2214714416305256-main
Co/TiO ₂	1.0	Impregnation	2.3	This work
Co/TiO ₂	1.0	Sol-gel	1.97	10.1007/s10971-015-3715-3
Co/TiO ₂	1.0	Hydrothermal	3.13	10.1016/j.apcatb.2016.03.003 1-s2.0-S0926337316301692-main
Co/TiO ₂	1.0	Sol-gel & Precipitation	3.05	10.1016/j.chemosphere.2020.128931

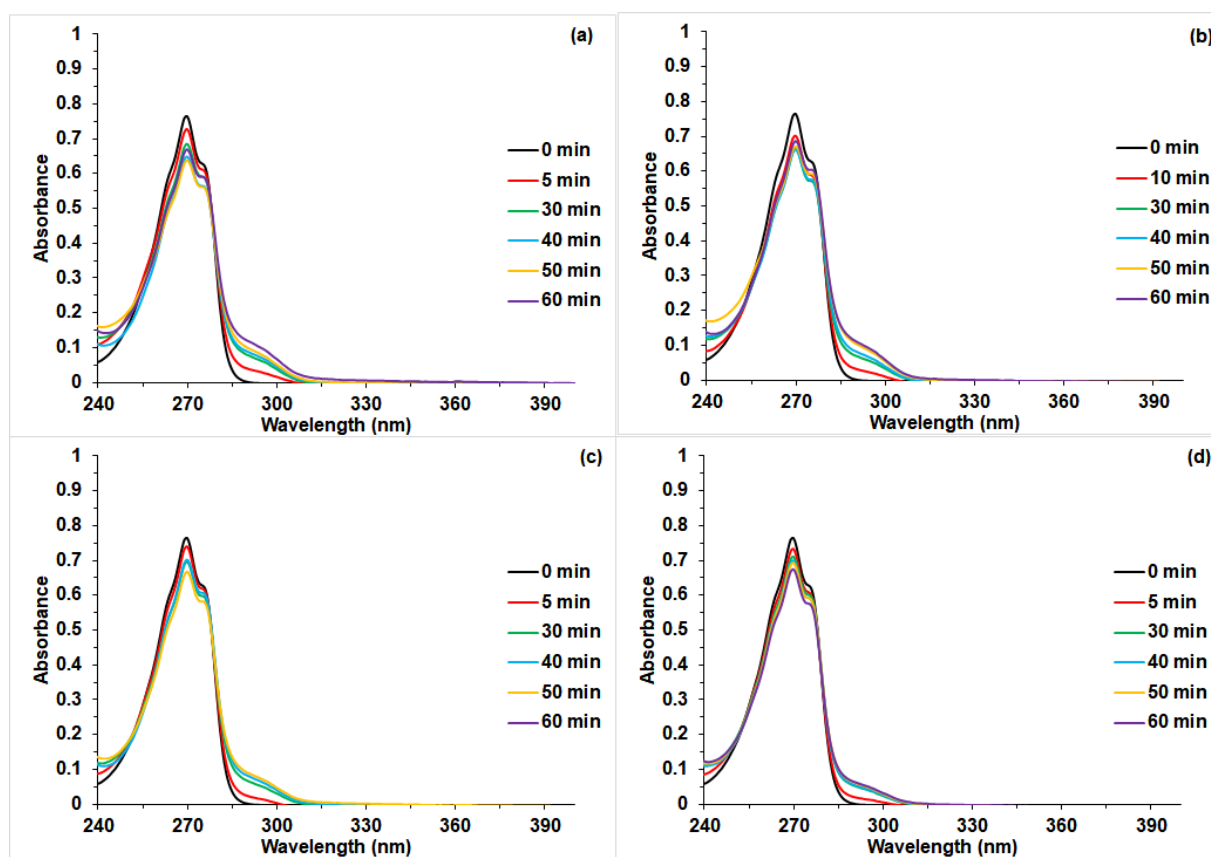


Figure 60: Time-resolved UV-Vis spectra of phenol during its UV irradiation in the presence of (a) Co(0.1%)/TiO₂, (b) Co(0.3%)/TiO₂, (c) Co(0.5%)/TiO₂, (d) Co(1%)/TiO₂. [Phenol] = 50 ppm; Photocatalysts = 1 g·L⁻¹, T ca. 250 °C, natural pH

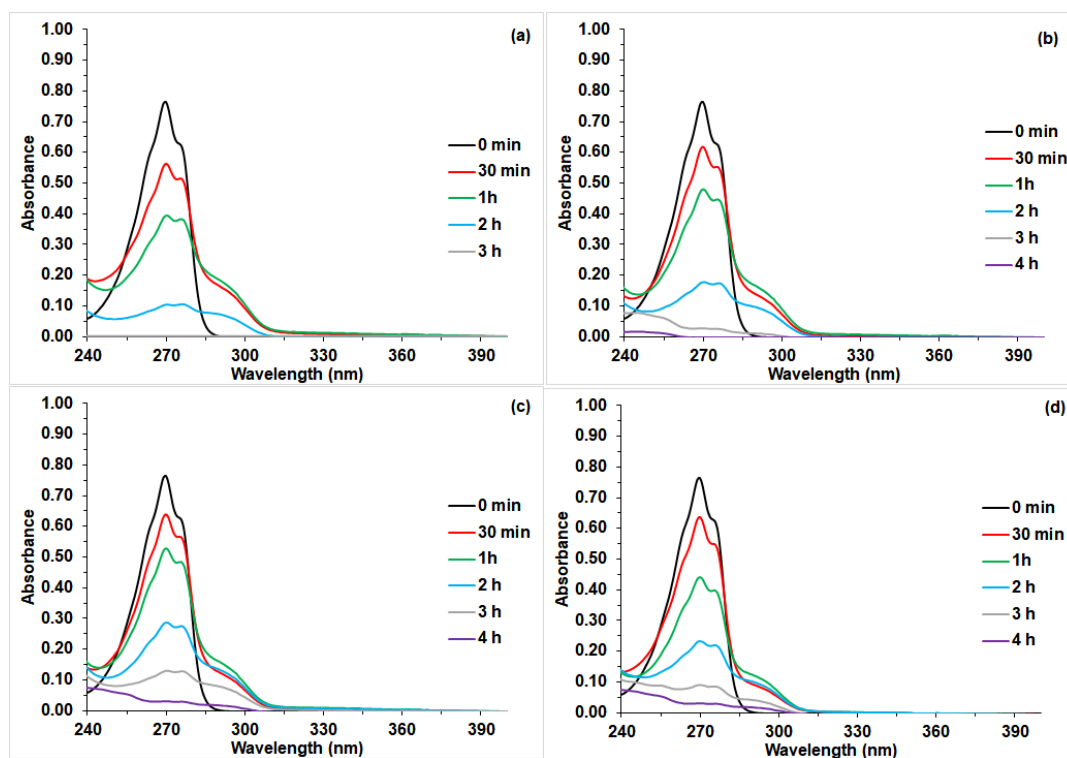


Figure 61: Time-resolved UV-Vis spectra of phenol during Vis irradiation in the presence of (a) Co(0.1%)/TiO₂, (b) Co(0.3%)/TiO₂, (c) Co(0.5%)/TiO₂, (d) Co(1%)/TiO₂. [Phenol] = 50 ppm; Photocatalyst = 1 g·L⁻¹, T ca. 250 °C, natural pH

Conclusion générale

Au terme de cette thèse, la dégradation du phénol, un polluant modèle en solution aqueuse, a été réalisé avec succès en utilisant des échantillons de TiO_2 dopés de métaux de transition (Co, Cu, Cr et V). Les photocatalyseurs ont été préparés en utilisant la méthode d'imprégnation humide et caractérisés en utilisant diverses techniques telles que XRD, Raman, XPS, SEM/EDS, TEM, XRF, UV-Vis DRS, et l'analyse de la surface BET. Ainsi, suite aux investigations, nous avons constaté que les photocatalyseurs $\text{Co}(0.1\%)/\text{TiO}_2$ et $\text{Cu}(0.1\%)/\text{TiO}_2$ présentaient une activité photocatalytique supérieure sous le rayonnement NUV-Vis, conduisant à une élimination presque complète du phénol (environ 96%). Toutefois, l'efficacité sous le rayonnement UV s'est avérée significativement plus faible. Ces résultats confirment l'importance du choix du dopant métallique et du rayonnement utilisé dans le processus de dégradation photocatalytique du phénol. On peut résumer les résultats obtenus comme suit :

- Les diagrammes de diffraction RX des catalyseurs synthétisés étaient similaires à celui du TiO_2 -P25, qui est composé à 80% d'anatase et à 20% de rutile, et ne montrent qu'une légère distorsion de la maille cristalline. L'étude a examiné les propriétés de divers photocatalyseurs, en se concentrant spécifiquement sur leur taille de cristallite, leur déformation et leur stabilité, estimés à partir de l'équation de Scherrer et le Modèle de Déformation Uniforme (UDM). Les résultats obtenus ont pu montrer une cohérence entre les résultats et suggèrent un haut degré de cristallinité. Une déformation de traction a été trouvée dans les photocatalyseurs $\text{Cu}(0.1\%)/\text{TiO}_2$ -P25, tandis qu'une déformation compressive a été observée dans les photocatalyseurs $\text{V}(0.1\%)/\text{TiO}_2$ -P25 et $\text{Cr}(0.1\%)/\text{TiO}_2$ -P25, reflétant probablement l'influence du rayon ionique des métaux sur la maille de TiO_2 . D'autres part, le ratio anatase à rutile diminue lorsqu'on passe du P25 au $\text{Co}(X\%)/\text{TiO}_2$, en raison de la promotion de la transformation de phase anatase à rutile par le Co^{2+} . La substitution du Ti^{4+} par le Co^{2+} crée des sites de piégeage, réduisant ainsi la recombinaison des électrons-trous. Un test de stabilité supplémentaire a été réalisé en agitant la suspension de photocatalyseur dans de l'eau distillée, révélant des changements mineurs et démontrant leur stabilité. Ceci a été corroboré par des analyses ICP/MS et XRF, qui ont montré un lessivage minimal des métaux.

- Les spectres Raman de TiO_2 et d'échantillons $\text{M}(0,1\%)/\text{TiO}_2$ est typique au mélange anatase-rutile caractéristique du TiO_2 -P25. Aucun pic Raman supplémentaire d'un oxyde métallique correspondant n'a été trouvé, montrant que le métal imprégné n'existe pas en tant que phase distincte. L'intensité des pics Raman augmente avec certains cations métalliques (V, Cu), impliquant une amélioration de la cristallinité de l'anatase. Des défauts cristallins, particulièrement notables avec Cr, ont provoqué une luminescence accrue. De plus, un décalage vers le rouge des pics E_g et B_{1g} a été observé, surtout avec Cu et Cr, suggérant une distorsion structurale due à la substitution du Ti^{4+} par des dopants à l'état d'oxydation inférieur, créant des lacunes d'oxygène.
- L'échantillon TiO_2 -P25 et les photocatalyseurs $\text{M}(0,1\%)/\text{TiO}_2$ montrent des particules homogènes de taille nanométrique avec des formes régulières, suggérant un système cristallin commun. Des agglomérats plus grands ont été observés, particulièrement pour $\text{Cu}(0,1\%)/\text{TiO}_2$. Dans le cas de Co/TiO_2 , la présence de Co est moins importante en surface pour les pourcentages supérieur à 0,1%, possiblement due à la diffusion des ions Co dans les couches internes du photocatalyseur.
- Les spectres UV-Vis DRS des photocatalyseurs imprégnés de métal montrent un élargissement de la bande d'absorption dans la région visible du spectre, indiquant un déplacement des électrons vers la bande de conduction requérant moins d'énergie. Les calculs théoriques suggèrent que les orbitales 3d de Cu, Cr et V réduisent la largeur de la bande interdite de TiO_2 . Le gap énergétique (E_g) des photocatalystes dopés au cobalt est réduit à environ 2,3-2,4 eV, comparé à 3,3 eV pour le TiO_2 -P25 pur. Cette réduction étant due à la substitution de Ti(IV) par Co(II) et à l'ajout de niveaux d'énergie par les lacunes d'oxygène. Cela permet une absorption de la lumière visible et empêche la recombinaison des paires électron-trou, améliorant l'efficacité photocatalytique. Cependant, un excès de dopant favorise la recombinaison des paires trou-électron, réduisant l'activité photocatalytique.
- Les isothermes d'adsorption-désorption de N_2 de tout les photocatalyseurs appartiennent au type IV selon la classification IUPAC, ce qui suggère leur nature mésoporeuse. Les valeurs de surface spécifique (SBET) sont similaires pour tous les échantillons. La constante C est similaire pour Cu/TiO_2 et Cr/TiO_2 et plus faible pour V/TiO_2 , indiquant une interaction plus faible entre N_2 et ce dernier. Les distributions de taille de pores est centrée autour de 25 Å. Des différences mineures ont été trouvées dans la dimension fractale DS entre les photocatalyseurs imprégnés de métal.

- Les photocatalyseurs imprégnés de métal ont montré une élimination du phénol plus rapide et plus efficace que le $\text{TiO}_2\text{-P25}$ sous irradiation NUV-Vis. L'efficacité photocatalytique était de 99% après 120 min pour $\text{Cu}(0.1\%)/\text{TiO}_2\text{-P25}$, de 99% après 175 min pour $\text{V}(0.1\%)/\text{TiO}_2\text{-P25}$, de 70% pour $\text{Cr}(0.1\%)/\text{TiO}_2$ après 300 min et de 99% pour $\text{Co}(0.1\%)/\text{TiO}_2\text{-P25}$ après 180 min. En outre, tous les photocatalyseurs étudiés étaient moins efficaces sous irradiation UV que le $\text{TiO}_2\text{-P25}$. Tandis que sous irradiation NUV-Vis, la dégradation photocatalysée du phénol sur les composites $\text{M}(\%)/\text{TiO}_2$ est plus rapide et plus efficace que le $\text{TiO}_2\text{-P25}$, quel que soit le contenu en dopant.
- Les mesures du carbone organique total (TOC) ont été effectuées pour déterminer le degré de minéralisation atteint, sous irradiation lumineuse Vis et UV. V/TiO_2 et Co/TiO_2 étaient le photocatalyseur le plus efficace pour l'élimination du TOC, la suppression maximale étant observée pour la plus faible teneur en métal (0,1%), diminuant à mesure que le pourcentage de métal augmente. Les photocatalyseurs Cr/TiO_2 sont les moins efficaces en termes d'élimination du TOC. La dégradation photocatalysée du phénol sur M/TiO_2 est supérieure sous lumière NUV-Vis qu'avec l'irradiation UV. Malgré une vitesse plus lente, la photodégradation est plus efficace sous NUV-Vis, compensant ainsi le coût des sources d'irradiation UV.
- La dégradation photocatalytique du phénol est un processus multi-étapes complexe, plus favorable énergétiquement avec les catalyseurs M-TiO_2 qu'avec le $\text{TiO}_2\text{-P25}$ standard. Les radicaux hydroxyles $\text{HO}^\bullet$ et les superoxydes O_2^- interviennent dans la transformation des composés aromatiques. Des intermédiaires de réaction ont été identifiés via HPLC-MS, notamment le catéchol, la résorcinol, l'acide carbonique et d'autres.

Ainsi, la photocatalyse du phénol implique des espèces oxydantes et la formation d'intermédiaires. Le dopage avec les métaux de transition améliore la séparation des charges, empêche la recombinaison et stimule l'activité photocatalytique sous rayonnement visible. La lumière NUV-Vis offre une meilleure élimination du TOC et une utilisation plus durable de l'énergie solaire. Les résultats obtenus sont en accord avec les travaux antérieurs réalisés dans ce domaine. Ils confirment l'influence des dopants métalliques sur l'activité photocatalytique et mettent en évidence les performances supérieures des photocatalyseurs dopés de cobalt et de cuivre.

En outre, notre étude a permis d'approfondir la compréhension des mécanismes de dégradation photocatalytique du phénol et de proposer un mécanisme cinétique correspondant. Ainsi, cette recherche contribue à l'enrichissement des connaissances existantes et apporte de nouvelles perspectives dans le domaine de la photocatalyse appliquée à la dégradation des polluants organiques.

Cette thèse constitue une première étape dans la recherche sur la dégradation photocatalytique du phénol. Pour approfondir nos connaissances, il serait intéressant d'explorer d'autres dopants métalliques et d'étudier leur effet sur l'activité photocatalytique. De plus, la modification de la structure des photocatalyseurs et l'utilisation de co-catalyseurs pourraient également être envisagées afin d'améliorer davantage les performances. Par ailleurs, étendre l'étude à d'autres polluants organiques et évaluer l'impact des conditions environnementales sur l'efficacité de la dégradation constituerait une piste de recherche intéressante.

En conclusion, cette thèse a permis d'approfondir notre compréhension des mécanismes de dégradation photocatalytique du phénol en utilisant des photocatalyseurs dopés de métaux de transition. Nos résultats ont des implications importantes pour le domaine du traitement des eaux usées et la protection de l'environnement. Les perspectives de recherche évoquées ouvrent la voie à de futures études visant à améliorer les performances des photocatalyseurs et à élargir leur champ d'application, contribuant ainsi à des avancées significatives dans la résolution des problèmes de pollution de l'eau et de durabilité environnementale.

Références bibliographiques

1. Miwa, T. *et al.* Photocatalytic hydrogen production from aqueous methanol solution with CuO/Al₂O₃/TiO₂ nanocomposite. *International Journal of Hydrogen Energy* **35**, 6554–6560 (2010).
2. Su, R. *et al.* How the anatase-to-rutile ratio influences the photoreactivity of TiO₂. *Journal of Physical Chemistry C* **115**, 24287–24292 (2011).
3. Hanaor, D. A. H. & Sorrell, C. C. Review of the anatase to rutile phase transformation. *Journal of Materials Science* **46**, 855–874 (2011).
4. Ohno, T., Sarukawa, K., Tokieda, K. & Matsumura, M. Morphology of a TiO₂ photocatalyst (Degussa, P-25) consisting of anatase and rutile crystalline phases. *Journal of Catalysis* **203**, 82–86 (2001).
5. Khaki, M. R. D., Shafeeyan, M. S., Raman, A. A. A. & Daud, W. M. A. W. Application of doped photocatalysts for organic pollutant degradation - A review. *J Environ Manage* **198**, 78–94 (2017).
6. Çağlar Yılmaz, H., Akgeyik, E., Bougarrani, S., El Azzouzi, M. & Erdemoğlu, S. Photocatalytic degradation of amoxicillin using Co-doped TiO₂ synthesized by reflux method and monitoring of degradation products by LC–MS/MS. *J Dispers Sci Technol* **41**, 414–425 (2020).
7. Regraguy, B. *et al.* Zinc doping of different nanoparticles of TiO₂ Sachtopen for improved elimination of the methyl orange by photocatalysis. *Emergent Mater* **5**, 1945–1958 (2022).
8. Ata, R. *et al.* Visible light active N-doped TiO₂ immobilized on polystyrene as efficient system for wastewater treatment. *J Photochem Photobiol A Chem* **348**, 255–262 (2017).
9. Bryhn, A. threats to aquatic ecosystems Lars Håkanson and Andreas Bryhn Printed at. (2008).
10. Enfrin, M., Dumée, L. F. & Lee, J. Nano/microplastics in water and wastewater treatment processes – Origin, impact and potential solutions. *Water Res* **161**, 621–638 (2019).
11. Schaffner, M., Bader, H. P. & Scheidegger, R. Modeling the contribution of point sources and non-point sources to Thachin River water pollution. *Science of the Total Environment* **407**, 4902–4915 (2009).

12. Duda, A. M. Addressing nonpoint sources of water pollution must become an international priority. *Water Science and Technology* **28**, 1–11 (1993).
13. Laxen, D. P. H. & Harrison, R. M. The highway as a source of water pollution: An appraisal with the heavy metal lead. *Water Res* **11**, 1–11 (1977).
14. Fujioka, R. S. Monitoring coastal marine waters for spore-forming bacteria of faecal and soil origin to determine point from non-point source pollution. *Water Science and Technology* **44**, 181–188 (2001).
15. Jain, C. K., Bhatia, K. K. S. & Seth, S. M. Evaluation de sources de pollutions ponctuelles et diffuses par une approche fondée sur un bilan chimique. *Hydrological Sciences Journal* **43**, 379–390 (1998).
16. Weik, M. H. Point Source. *Computer Science and Communications Dictionary* **3**, 1292–1292 (2000).
17. Sorando, R., Comín, F. A., Jiménez, J. J., Sánchez-Pérez, J. M. & Sauvage, S. Water resources and nitrate discharges in relation to agricultural land uses in an intensively irrigated watershed. *Science of the Total Environment* **659**, 1293–1306 (2019).
18. Idris, A., Inanc, B. & Hassan, M. N. Overview of waste disposal and landfills/dumps in Asian countries. *J Mater Cycles Waste Manag* **6**, 104–110 (2004).
19. Castillo, M. M., Allan, J. D. & Brunzell, S. Nutrient Concentrations and Discharges in a Midwestern Agricultural Catchment. *J Environ Qual* **29**, 1142–1151 (2000).
20. Taebi, A. & Droste, R. L. Pollution loads in urban runoff and sanitary wastewater. *Science of the Total Environment* **327**, 175–184 (2004).
21. Müller, A., Österlund, H., Marsalek, J. & Viklander, M. The pollution conveyed by urban runoff: A review of sources. *Science of the Total Environment* **709**, 136125 (2020).
22. Rickson, R. J. Can control of soil erosion mitigate water pollution by sediments? *Science of the Total Environment* **468–469**, 1187–1197 (2014).
23. Issaka, S. & Ashraf, M. A. Impact of soil erosion and degradation on water quality: a review. *Geology, Ecology, and Landscapes* **1**, 1–11 (2017).

24. Wu, C., Maurer, C., Wang, Y., Xue, S. & Davis, D. L. Water pollution and human health in China. *Environ Health Perspect* **107**, 251–256 (1999).
25. Coovadia, H., Jewkes, R., Barron, P., Sanders, D. & McIntyre, D. The health and health system of South Africa: historical roots of current public health challenges. *The Lancet* **374**, 817–834 (2009).
26. FN, C. & MF, M. Factors Affecting Water Pollution: A Review. *J Ecosyst Ecography* **07**, 5–8 (2017).
27. Miserendino, M. L. *et al.* Assessing land-use effects on water quality, in-stream habitat, riparian ecosystems and biodiversity in Patagonian northwest streams. *Science of the Total Environment* **409**, 612–624 (2011).
28. Spehar, R. L. & Fiandt, J. T. Criteria-Based Metal Mixtures on Three Aquatic Species. *Toxicology* **5**, 917–931 (1986).
29. Mangas-Ramírez, E. & Elías-Gutiérrez, M. Effect of mechanical removal of water hyacinth (*Eichhornia crassipes*) on the water quality and biological communities in a Mexican reservoir. *Aquat Ecosyst Health Manag* **7**, 161–168 (2004).
30. Amin, M. T., Alazba, A. A. & Manzoor, U. A review of removal of pollutants from water/wastewater using different types of nanomaterials. *Advances in Materials Science and Engineering* **2014**, (2014).
31. Cooper, C. M. Biological Effects of Agriculturally Derived Surface Water Pollutants on Aquatic Systems—A Review. *J Environ Qual* **22**, 402–408 (1993).
32. Lu, F. & Astruc, D. Nanocatalysts and other nanomaterials for water remediation from organic pollutants. *Coord Chem Rev* **408**, 213180 (2020).
33. Leier, M., Kiisk, M., Suursoo, S., Vaasma, T. & Putk, K. Formation of radioactive waste in Estonian water treatment plants. *Journal of Radiological Protection* **39**, 1–10 (2019).
34. Salomons, W. I. Sediments and water quality. *Environmental Technology Letters* **6**, 315–326 (1985).
35. Pooja, D., Kumar, P., Singh, P. & Patil, S. *Sensors in Water Pollutants Monitoring: Role of Material. Advanced Functional Materials and Sensors* (2020).

36. Bhateria, R. & Jain, D. Water quality assessment of lake water: a review. *Sustain Water Resour Manag* **2**, 161–173 (2016).
37. Mergoul, K., Laarabi, B. & Barhdadi, A. Solar water pumping applications in Morocco: State of the art. in *Proceedings of 2018 6th International Renewable and Sustainable Energy Conference, IRSEC 2018* 1–6 (IEEE, 2018). doi:10.1109/IRSEC.2018.8703015.
38. Belokda, W., Khalil, K., Loudiki, M. & Elkalay, K. Moroccan reservoirs water quality: A review. *J. Mater. Environ. Sci* **9**, 2122–2130 (2018).
39. Fayiga, A. O., Ipinmoroti, M. O. & Chirenje, T. Environmental pollution in Africa. *Environ Dev Sustain* **20**, 41–73 (2018).
40. Showers, K. B. Water scarcity and urban Africa: An overview of urban-rural water linkages. *World Dev* **30**, 621–648 (2002).
41. Univeristy, I., Bassam, G.- & Ivoire, C. Enhancing integrity in water governance in Morocco : **3**, 1–9 (2019).
42. Maradan, D. & Zein, K. Regulating industry emissions : assessing the moroccan cement experiences David Maradan and Karim Zein.
43. Olawuyi, D. S. *Climate change law and policy in the middle east and North Africa region. Climate Change Law and Policy in the Middle East and North Africa Region* (2021). doi:10.4324/9781003044109.
44. Maradan, D. & Zein, K. Regulating industry emissions : assessing the moroccan cement experiences David Maradan and Karim Zein.
45. Legrouri, A., Sendide, K. & Kalpakian, J. Enhancing Integrity in Water Governance in Morocco: Opportunities and Challenges. *Journal of Governance and Integrity* **3**, 1–9 (2019).
46. Matisová, E. & Škrabáková, S. Carbon sorbents and their utilization for the preconcentration of organic pollutants in environmental samples. *J Chromatogr A* **707**, 145–179 (1995).
47. Li, Q. Q., Loganath, A., Chong, Y. S., Tan, J. & Obbard, J. P. Persistent organic pollutants and adverse health effects in humans. *Journal of Toxicology and Environmental Health - Part A: Current Issues* **69**, 1987–2005 (2006).

48. Lee, Y. M., Kim, K. S., Jacobs, D. R. & Lee, D. H. Persistent organic pollutants in adipose tissue should be considered in obesity research. *Obesity Reviews* **18**, 129–139 (2017).
49. Weber, R., Watson, A., Forter, M. & Oliaei, F. Persistent organic pollutants and landfills - A review of past experiences and future challenges. *Waste Management and Research* **29**, 107–121 (2011).
50. Garcia-Rodríguez, A., Matamoros, V., Fontàs, C. & Salvadó, V. The ability of biologically based wastewater treatment systems to remove emerging organic contaminants—a review. *Environmental Science and Pollution Research* **21**, 11708–11728 (2014).
51. Eljarrat, E. *Emerging Organic Contaminants in Sludges*.
52. Olaniran, A. O., Balgobind, A. & Pillay, B. Bioavailability of Heavy Metals in Soil : Impact on Microbial Biodegradation of Organic Compounds and Possible Improvement Strategies. 10197–10228 (2013) doi:10.3390/ijms140510197.
53. Lapworth, D. J., Baran, N., Stuart, M. E. & Ward, R. S. Emerging organic contaminants in groundwater : A review of sources , fate and occurrence. *Environmental Pollution* **163**, 287–303 (2012).
54. Nzila, A. Update on the cometabolism of organic pollutants by bacteria. *Environmental Pollution* **178**, 474–482 (2013).
55. Ali, I., Asim, M. & Khan, T. A. Low cost adsorbents for the removal of organic pollutants from wastewater. *J Environ Manage* **113**, 170–183 (2012).
56. Kolpin, D. W. & Meyer, M. T. Pharmaceuticals , Hormones , and Other Organic Wastewater Contaminants in U . S . Streams , 1999 - 2000 : A National Reconnaissance. **36**, 1202–1211 (2002).
57. Khan, A. R., Al-Bahri, T. A. & Al-Haddad, A. Adsorption of phenol based organic pollutants on activated carbon from multi-component dilute aqueous solutions. *Water Res* **31**, 2102–2112 (1997).
58. Larous., S. & Meniai, A. H. The use of sawdust as by product adsorbent of organic pollutant from wastewater: Adsorption of phenol. *Energy Procedia* **18**, 905–914 (2012).

59. Farhan Hanafi, M. & Sapawe, N. A review on the water problem associate with organic pollutants derived from phenol, methyl orange, and remazol brilliant blue dyes. *Mater Today Proc* **31**, A141–A150 (2020).
60. Wang, J. *et al.* Review on the treatment of organic pollutants in water by ultrasonic technology. *Ultrason Sonochem* **55**, 273–278 (2019).
61. Aksu, Z. Application of biosorption for the removal of organic pollutants: A review. *Process Biochemistry* **40**, 997–1026 (2005).
62. Lefebvre, O. & Moletta, R. Treatment of organic pollution in industrial saline wastewater: A literature review. *Water Res* **40**, 3671–3682 (2006).
63. Tijani, J. O., Fatoba, O. O., Madzivire, G. & Petrik, L. F. A review of combined advanced oxidation technologies for the removal of organic pollutants from water. *Water Air Soil Pollut* **225**, 2102 (2014).
64. Pang, Y. L., Abdullah, A. Z. & Bhatia, S. Review on sonochemical methods in the presence of catalysts and chemical additives for treatment of organic pollutants in wastewater. *Desalination* **277**, 1–14 (2011).
65. Panizza, M., Bocca, C. & Cerisola, G. Electrochemical treatment of wastewater containing polyaromatic organic pollutants. *Water Res* **34**, 2601–2605 (2000).
66. Teh, C. M. & Mohamed, A. R. Roles of titanium dioxide and ion-doped titanium dioxide on photocatalytic degradation of organic pollutants (phenolic compounds and dyes) in aqueous solutions: A review. *J Alloys Compd* **509**, 1648–1660 (2011).
67. Mougel, C., Garnier, T., Cassagnau, P. & Sintès-Zydowicz, N. Phenolic foams: A review of mechanical properties, fire resistance and new trends in phenol substitution. *Polymer (Guildf)* **164**, 86–117 (2019).
68. Saputera, W. H. *et al.* Technology advances in phenol removals: Current progress and future perspectives. *Catalysts* **11**, (2021).
69. Albuquerque, B. R., Heleno, S. A., Oliveira, M. B. P. P., Barros, L. & Ferreira, I. C. F. R. Phenolic compounds: current industrial applications, limitations and future challenges. *Food Funct* **12**, 14–29 (2021).

70. Michałowicz, J. & Duda, W. Phenols - Sources and toxicity. *Pol J Environ Stud* **16**, 347–362 (2007).
71. Galati, G. & O'Brien, P. J. Potential toxicity of flavonoids and other dietary phenolics: Significance for their chemopreventive and anticancer properties. *Free Radic Biol Med* **37**, 287–303 (2004).
72. Li, P., Feng, W., Xue, C., Tian, R. & Wang, S. Spatiotemporal Variability of Contaminants in Lake Water and Their Risks to Human Health: A Case Study of the Shahu Lake Tourist Area, Northwest China. *Expo Health* **9**, 213–225 (2017).
73. Crini, G. & Lichtfouse, E. Advantages and disadvantages of techniques used for wastewater treatment. *Environ Chem Lett* **17**, 145–155 (2019).
74. Kaur, R., Wani, S., Singh, A. & Lal, K. Wastewater production, treatment and use in India. ... *Report presented at the 2 nd ...* 1–13 (2012).
75. Iranpour, R. *et al.* Regulations for Biosolids Land Application. **1**, (2004).
76. Singh, K. P., Mohan, D., Sinha, S. & Dalwani, R. Impact assessment of treated / untreated wastewater toxicants discharged by sewage treatment plants on health , agricultural , and environmental quality in the wastewater disposal area. **55**, 227–255 (2004).
77. Gros, M., Petrovic, M. & Ginebreda, A. Occurrence and Elimination of Pharmaceuticals During Conventional Wastewater Treatment. 1–23 (2012) doi:10.1007/978-3-642-25722-3.
78. Teske, S. S. & Arnold, Æ. R. G. Removal of natural and xeno-estrogens during conventional wastewater treatment. 107–124 (2008) doi:10.1007/s11157-008-9129-8.
79. Kitano, S. *et al.* Effects of the structure of the Rh³⁺ modifier on photocatalytic performances of an Rh³⁺/TiO₂ photocatalyst under irradiation of visible light. *Appl Catal B* **205**, 340–346 (2017).
80. Krzeminski, P. *et al.* Performance of secondary wastewater treatment methods for the removal of contaminants of emerging concern implicated in crop uptake and antibiotic resistance spread: A review. *Science of The Total Environment* **648**, 1052–1081 (2019).

81. Pei, M. *et al.* State of the art of tertiary treatment technologies for controlling antibiotic resistance in wastewater treatment plants. *Environ Int* **131**, 105026 (2019).
82. Rauf, M. A. & Ashraf, S. S. Fundamental principles and application of heterogeneous photocatalytic degradation of dyes in solution. **151**, 10–18 (2009).
83. Wang, H. *et al.* Semiconductor heterojunction photocatalysts: Design, construction, and photocatalytic performances. *Chem Soc Rev* **43**, 5234–5244 (2014).
84. Litter, M. I. Heterogeneous photocatalysis: Transition metal ions in photocatalytic systems. *Appl Catal B* **23**, 89–114 (1999).
85. Rauf, M. A. & Ashraf, S. S. Fundamental principles and application of heterogeneous photocatalytic degradation of dyes in solution. *Chemical Engineering Journal* **151**, 10–18 (2009).
86. Ibhaddon, A. O. & Fitzpatrick, P. Heterogeneous photocatalysis: Recent advances and applications. *Catalysts* **3**, 189–218 (2013).
87. Lee, K. M., Lai, C. W., Ngai, K. S. & Juan, J. C. Recent developments of zinc oxide based photocatalyst in water treatment technology: A review. *Water Res* **88**, 428–448 (2016).
88. Antonopoulou, M., Kosma, C., Albanis, T. & Konstantinou, I. An overview of homogeneous and heterogeneous photocatalysis applications for the removal of pharmaceutical compounds from real or synthetic hospital wastewaters under lab or pilot scale. *Science of the Total Environment* **765**, 144163 (2021).
89. Fox, M. A. & Dulay, M. T. Heterogeneous Photocatalysis. *Chem Rev* **93**, 341–357 (1993).
90. Colmenares, J. C. *Heterogeneous Photocatalysis*.
91. Colmenares, J. C. *Heterogeneous Photocatalysis*.
92. Cieřła, P., Kocot, P., Mytych, P. & Stasicka, Z. Homogeneous photocatalysis by transition metal complexes in the environment. *J Mol Catal A Chem* **224**, 17–33 (2004).
93. Hoffmann, N. Homogeneous photocatalytic reactions with organometallic and coordination compounds-perspectives for sustainable chemistry. *ChemSusChem* **5**, 352–371 (2012).

94. Hennig, H. Homogeneous photo catalysis by transition metal complexes. *Coord Chem Rev* **182**, 101–123 (1999).
95. El-Sayed, E. S. R., Abdelhakim, H. K. & Ahmed, A. S. Solid-state fermentation for enhanced production of selenium nanoparticles by gamma-irradiated *Monascus purpureus* and their biological evaluation and photocatalytic activities. *Bioprocess Biosyst Eng* **43**, 797–809 (2020).
96. Tong, H. *et al.* Nano-photocatalytic materials: Possibilities and challenges. *Advanced Materials* **24**, 229–251 (2012).
97. Khan, M. M., Adil, S. F. & Al-Mayouf, A. Metal oxides as photocatalysts. *Journal of Saudi Chemical Society* **19**, 462–464 (2015).
98. Subrahmanyam, M., Supriya, V. T. & Ram Reddy, P. Photocatalytic h₂ production with CdS-based catalysts from a sulphide/sulphite substrate: An effort to develop MgO-supported catalysts. *Int J Hydrogen Energy* **21**, 99–106 (1996).
99. Gusain, R., Gupta, K., Joshi, P. & Khatri, O. P. Adsorptive removal and photocatalytic degradation of organic pollutants using metal oxides and their composites: A comprehensive review. *Adv Colloid Interface Sci* **272**, 102009 (2019).
100. Lin, H. *et al.* Size dependency of nanocrystalline TiO₂ on its optical property and photocatalytic reactivity exemplified by 2-chlorophenol. *Appl Catal B* **68**, 1–11 (2006).
101. Azouani, R. Elaboration de nouveaux nanomatériaux photocatalytiques actifs sous rayonnement visible Rabah Azouani Elaboration de nouveaux nanomatériaux photocatalytiques actifs sous rayonnement visible. *Sciences-New York* (Université Paris-Nord, 2009).
102. Fujishima, A. & Honda, K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature* **238**, 37–38 (1972).
103. Sutrisno, H. Electronic Structure of Vanadium-Doped TiO₂ of Both Anatase and Rutile Based on Density Functional Theory (DFT) Approach. *ALCHEMY Jurnal Penelitian Kimia* **14**, 60 (2018).
104. Zhang, Z. & Gamage, J. Applications of photocatalytic disinfection. *International Journal of Photoenergy* **2010**, 1–11 (2010).

105. Guo, Q., Zhou, C., Ma, Z. & Yang, X. Fundamentals of TiO₂ Photocatalysis: Concepts, Mechanisms, and Challenges. *Advanced Materials* **31**, 1901997 (2019).
106. Kerkez-Kuyumcu, Ö. *et al.* A comparative study for removal of different dyes over M/TiO₂ (M = Cu, Ni, Co, Fe, Mn and Cr) photocatalysts under visible light irradiation. *J Photochem Photobiol A Chem* **311**, 176–185 (2015).
107. Daghrir, R., Drogui, P. & Robert, D. Modified TiO₂ for environmental photocatalytic applications: A review. *Ind Eng Chem Res* **52**, 3581–3599 (2013).
108. Claro, E. M. T., Bidoia, E. D. & de Moraes, P. B. A high-performance doped photocatalysts for inactivation of total coliforms in superficial waters using different sources of radiation. *J Environ Manage* **177**, 264–270 (2016).
109. Pareek, V., Chong, S., Tadé, M. & Adesina, A. A. Light intensity distribution in heterogenous photocatalytic reactors. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering* **3**, 171–201 (2008).
110. Boyjoo, Y., Sun, H., Liu, J., Pareek, V. K. & Wang, S. A review on photocatalysis for air treatment: From catalyst development to reactor design. *Chemical Engineering Journal* **310**, 537–559 (2017).
111. Hernandez, V. *et al.* Radical Species Production and Color Change Behavior of Wood Surfaces Treated with Suppressed Photoactivity and Photoactive TiO₂ Nanoparticles. *Coatings* **10**, 1033 (2020).
112. Su, R. *et al.* How the anatase-to-rutile ratio influences the photoreactivity of TiO₂. *Journal of Physical Chemistry C* **115**, 24287–24292 (2011).
113. Hanaor, D. A. H. & Sorrell, C. C. Review of the anatase to rutile phase transformation. *J Mater Sci* **46**, 855–874 (2011).
114. Rodríguez-González, V., Obregón, S., Patrón-Soberano, O. A., Terashima, C. & Fujishima, A. An approach to the photocatalytic mechanism in the TiO₂-nanomaterials microorganism interface for the control of infectious processes. *Appl Catal B* **270**, 118853 (2020).

115. Trojanowicz, M., Bobrowski, K., Szreder, T. & Bojanowska-Czajka, A. Gamma-ray, X-ray and Electron Beam Based Processes. in *Advanced Oxidation Processes for Waste Water Treatment* 257–331 (Elsevier, 2018). doi:10.1016/B978-0-12-810499-6.00009-7.
116. Ajmal, A., Majeed, I., Malik, R. N., Idriss, H. & Nadeem, M. A. Principles and mechanisms of photocatalytic dye degradation on TiO₂ based photocatalysts: a comparative overview. *RSC Adv.* **4**, 37003–37026 (2014).
117. Schneider, J. *et al.* Understanding TiO₂ photocatalysis: Mechanisms and materials. *Chem Rev* **114**, 9919–9986 (2014).
118. Kumar, K. V., Porkodi, K. & Rocha, F. Langmuir–Hinshelwood kinetics – A theoretical study. *Catal Commun* **9**, 82–84 (2008).
119. Turchi, C. S. & Ollis, D. F. Photocatalytic degradation of organic water contaminants: Mechanisms involving hydroxyl radical attack. *J Catal* **122**, 178–192 (1990).
120. Bolton, J. R., Stefan, M. I., Shaw, P.-S. & Lykke, K. R. Determination of the quantum yields of the potassium ferrioxalate and potassium iodide–iodate actinometers and a method for the calibration of radiometer detectors. *J Photochem Photobiol A Chem* **222**, 166–169 (2011).
121. Kuhn, H. J., Braslavsky, S. E. & Schmidt, R. Chemical actinometry (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry* **76**, 2105–2146 (2004).
122. Boukhatem, H. *et al.* Photocatalytic activity of mont-La (6%)-Cu_{0.6}Cd_{0.4}S catalyst for phenol degradation under near UV visible light irradiation. *Appl Catal B* **211**, 114–125 (2017).
123. Spurr, R. A. & Myers, H. Quantitative Analysis of Anatase-Rutile Mixtures with an X-Ray Diffractometer. *Anal Chem* **29**, 760–762 (1957).
124. Scherrer, P. Bestimmung der inneren Struktur und der Größe von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen. *Kolloidchemie Ein Lehrbuch* **277**, 387–409 (1912).
125. Williamson, G. K. & Hall, W. H. X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram. *Acta Metallurgica* **1**, 22–31 (1953).
126. Nye, J. F. *Physical Properties of Crystals*. (Clarendon Press: Oxford, 2008).

127. Halsey, G. Physical Adsorption on Non-Uniform Surfaces. *J Chem Phys* **16**, 931–937 (1948).
128. Hill, T. L. Theory of Physical Adsorption. in 211–258 (1952). doi:10.1016/S0360-0564(08)60615-X.
129. Temperley, H. N. V. Kinetic Theory of Liquids. *Nature* **159**, 317–318 (1947).
130. Zhang, L. & Jaroniec, M. Toward designing semiconductor-semiconductor heterojunctions for photocatalytic applications. *Appl Surf Sci* **430**, 2–17 (2018).
131. Helali, S. Application de la photocatalyse pour la dégradation des polluants chimiques et bactériologiques dans l'eau en utilisant des catalyseurs irradiés par des photons de lumière naturelle. (Claude Bernard-Lyon I, 2013).
132. Kouamé, N. A. *et al.* Visible light-induced photocatalytic activity of modified titanium(IV) oxide with zero-valent bismuth clusters. *New Journal of Chemistry* **39**, 2316–2322 (2015).
133. Khaki, M. R. D., Shafeeyan, M. S., Raman, A. A. A. & Daud, W. M. A. W. Application of doped photocatalysts for organic pollutant degradation - A review. *J Environ Manage* **198**, 78–94 (2017).
134. Dobrosz-Gómez, I. *et al.* Transition metal loaded TiO₂ for phenol photo-degradation. *Comptes Rendus Chimie* **18**, 1170–1182 (2015).
135. Carp, O., Huisman, C. L. & Reller, A. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Progress in Solid State Chemistry* **32**, 33–177 (2004).
136. Zhang, Z., Wang, C. C., Zakaria, R. & Ying, J. Y. Role of particle size in nanocrystalline TiO₂-based photocatalysts. *Journal of Physical Chemistry B* **102**, 10871–10878 (1998).
137. Jiang, X. *et al.* Anatase and rutile in evonik aerioxide P25: Heterojunctioned or individual nanoparticles? *Catal Today* **300**, 12–17 (2018).
138. Zhang, W., Li, Y., Zhu, S. & Wang, F. Copper doping in titanium oxide catalyst film prepared by dc reactive magnetron sputtering. *Catal Today* **93–95**, 589–594 (2004).
139. Chiang, K., Amal, R. & Tran, T. Photocatalytic degradation of cyanide using titanium dioxide modified with copper oxide. *Advances in Environmental Research* **6**, 471–485 (2002).

140. Doong, R., Chang, P.-Y. & Huang, C.-H. Microstructural and photocatalytic properties of sol–gel-derived vanadium-doped mesoporous titanium dioxide nanoparticles. *J Non Cryst Solids* **355**, 2302–2308 (2009).
141. Wang, L. & Egerton, T. A. The influence of chromium on photocatalysis of propan-2-ol and octadecanoic acid oxidation by rutile TiO₂. *J Photochem Photobiol A Chem* **252**, 211–215 (2013).
142. Devi, L. G. & Kumar, S. G. Influence of physicochemical–electronic properties of transition metal ion doped polycrystalline titania on the photocatalytic degradation of Indigo Carmine and 4-nitrophenol under UV/solar light. *Appl Surf Sci* **257**, 2779–2790 (2011).
143. Ahlawat, A., Sathe, V. G., Reddy, V. R. & Gupta, A. Mossbauer, Raman and X-ray diffraction studies of superparamagnetic NiFe₂O₄ nanoparticles prepared by sol–gel auto-combustion method. *J Magn Magn Mater* **323**, 2049–2054 (2011).
144. Frank, O. *et al.* Raman spectra of titanium dioxide (anatase, rutile) with identified oxygen isotopes (16, 17, 18). *Physical Chemistry Chemical Physics* **14**, 14567 (2012).
145. Abdulrazzak, F. H. & Hussein, F. H. Effects of Nanoparticle Size on Catalytic and Photocatalytic Activity of Carbon Nanotubes-Titanium Dioxide Composites. *Journal of Environmental Analytical Chemistry* **02**, (2015).
146. Mougin, J., Le Bihan, T. & Lucazeau, G. High-pressure study of Cr₂O₃ obtained by high-temperature oxidation by X-ray diffraction and Raman spectroscopy. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **62**, 553–563 (2001).
147. Navas, J. *et al.* Experimental and theoretical study of the electronic properties of Cu-doped anatase TiO₂. *Physical Chemistry Chemical Physics* **16**, 3835 (2014).
148. Ramana, C. V., Smith, R. J., Hussain, O. M., Massot, M. & Julien, C. M. Surface analysis of pulsed laser-deposited V₂O₅ thin films and their lithium intercalated products studied by Raman spectroscopy. *Surface and Interface Analysis* **37**, 406–411 (2005).
149. Bhattacharyya, K., Varma, S., Tripathi, A. K., Bharadwaj, S. R. & Tyagi, A. K. Effect of Vanadia Doping and Its Oxidation State on the Photocatalytic Activity of TiO₂ for Gas-Phase Oxidation of Ethene. *The Journal of Physical Chemistry C* **112**, 19102–19112 (2008).

-
150. Sahoo, S., Arora, A. K. & Sridharan, V. Raman Line Shapes of Optical Phonons of Different Symmetries in Anatase TiO₂ Nanocrystals. *The Journal of Physical Chemistry C* **113**, 16927–16933 (2009).
151. Zhang, Y., Harris, C. X., Wallenmeyer, P., Murowchick, J. & Chen, X. Asymmetric Lattice Vibrational Characteristics of Rutile TiO₂ as Revealed by Laser Power Dependent Raman Spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry C* **117**, 24015–24022 (2013).
152. Colón, G., Maicu, M., Hidalgo, M. C. & Navío, J. A. Cu-doped TiO₂ systems with improved photocatalytic activity. *Appl Catal B* **67**, 41–51 (2006).
153. Binas, V., Venieri, D., Kotzias, D. & Kiriakidis, G. Modified TiO₂ based photocatalysts for improved air and health quality. *Journal of Materiomics* **3**, 3–16 (2017).
154. Choi, W., Termin, A. & Hoffmann, M. R. The Role of Metal Ion Dopants in Quantum-Sized TiO₂: Correlation between Photoreactivity and Charge Carrier Recombination Dynamics. *J Phys Chem* **98**, 13669–13679 (1994).
155. Coulter, J. B. & Birnie, D. P. Assessing Tauc Plot Slope Quantification: ZnO Thin Films as a Model System. *physica status solidi (b)* **255**, 1700393 (2018).
156. Kamble, R., Mahajan, S., Puri, V., Shinde, H. & Garadkar, K. Visible Light-Driven high Photocatalytic Activity of Cu-Doped TiO₂ Nanoparticles Synthesized by Hydrothermal Method. *Material Science Research India* **15**, 197–208 (2018).
157. Khairy, M. & Zakaria, W. Effect of metal-doping of TiO₂ nanoparticles on their photocatalytic activities toward removal of organic dyes. *Egyptian Journal of Petroleum* **23**, 419–426 (2014).
158. López, R., Gómez, R. & Oros-Ruiz, S. Photophysical and photocatalytic properties of TiO₂-Cr sol-gel prepared semiconductors. *Catal Today* **166**, 159–165 (2011).
159. Yang, J. Effect of Copper Doping in the TiO₂ Film Electrodes on the Performance of Photoelectrochemical Biofuel Cells. *SSRN Electronic Journal* (2022) doi:10.2139/ssrn.4234154.
160. Qiu, X. *et al.* Hybrid Cu_xO/TiO₂ Nanocomposites As Risk-Reduction Materials in Indoor Environments. *ACS Nano* **6**, 1609–1618 (2012).
-

161. Liu, L. & Li, Y. Understanding the Reaction Mechanism of Photocatalytic Reduction of CO₂ with H₂O on TiO₂-Based Photocatalysts: A Review. *Aerosol Air Qual Res* **14**, 453–469 (2014).
162. Yoong, L. S., Chong, F. K. & Dutta, B. K. Development of copper-doped TiO₂ photocatalyst for hydrogen production under visible light. *Energy* **34**, 1652–1661 (2009).
163. Shafei, A. & Sheibani, S. Visible light photocatalytic activity of Cu doped TiO₂-CNT nanocomposite powder prepared by sol–gel method. *Mater Res Bull* **110**, 198–206 (2019).
164. Dvoranová, D., Brezová, V., Mazúr, M. & Malati, M. A. Investigations of metal-doped titanium dioxide photocatalysts. *Appl Catal B* **37**, 91–105 (2002).
165. Jaimy, K. B., Ghosh, S., Sankar, S. & Warriar, K. G. K. An aqueous sol-gel synthesis of chromium(III) doped mesoporous titanium dioxide for visible light photocatalysis. *Mater Res Bull* **46**, 914–921 (2011).
166. Yan, H., Wang, X., Yao, M. & Yao, X. Band structure design of semiconductors for enhanced photocatalytic activity: The case of TiO₂. *Progress in Natural Science: Materials International* **23**, 402–407 (2013).
167. Thommes, M. *et al.* Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry* **87**, 1051–1069 (2015).
168. Barrett, E. P., Joyner, L. G. & Halenda, P. P. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. *J Am Chem Soc* **73**, 373–380 (1951).
169. Lastoskie, C. M., Quirke, N. & Gubbins, K. E. Chapter 15. Structure of porous adsorbents: Analysis using density functional theory and molecular simulation. in 745–775 (1997). doi:10.1016/S0167-2991(97)80078-X.
170. Devi, L. G., Murthy, B. N. & Kumar, S. G. Photocatalytic activity of TiO₂ doped with Zn²⁺ and V⁵⁺ transition metal ions: Influence of crystallite size and dopant electronic configuration on photocatalytic activity. *Materials Science and Engineering: B* **166**, 1–6 (2010).

171. Tian, B. *et al.* Flame sprayed V-doped TiO₂ nanoparticles with enhanced photocatalytic activity under visible light irradiation. *Chemical Engineering Journal* **151**, 220–227 (2009).
172. Yang, X., Wang, S., Sun, H., Wang, X. & Lian, J. Preparation and photocatalytic performance of Cu-doped TiO₂ nanoparticles. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* **25**, 504–509 (2015).
173. Romeiro, A., Freitas, D., Emília Azenha, M., Canle, M. & Burrows, H. D. Effect of the calcination temperature on the photocatalytic efficiency of acidic sol-gel synthesized TiO₂ nanoparticles in the degradation of alprazolam. *Photochemical and Photobiological Sciences* **16**, 935–945 (2017).
174. Konstantinou, I. K. & Albanis, T. A. TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: Kinetic and mechanistic investigations: A review. *Appl Catal B* **49**, 1–14 (2004).
175. Palmisano, L., Augugliaro, V., Sclafani, A. & Schiavello, M. Activity of chromium-ion-doped titania for the dinitrogen photoreduction to ammonia and for the phenol photodegradation. *J Phys Chem* **92**, 6710–6713 (1988).
176. Schaub, R. *et al.* Oxygen Vacancies as Active Sites for Water Dissociation on Rutile TiO₂. *Phys Rev Lett* **87**, 266104 (2001).
177. Diak, M. *et al.* Photoactivity of decahedral TiO₂ loaded with bimetallic nanoparticles: Degradation pathway of phenol-1-13C and hydroxyl radical formation. *Appl Catal B* **200**, 56–71 (2017).
178. Serpone, N. Relative photonic efficiencies and quantum yields in heterogeneous photocatalysis. *J Photochem Photobiol A Chem* **104**, 1–12 (1997).
179. Wong, C. C. & Chu, W. The direct photolysis and photocatalytic degradation of alachlor at different TiO₂ and UV sources. *Chemosphere* **50**, 981–987 (2003).
180. Bolton, J. R., Bircher, K. G., Tumas, W. & Tolman, C. A. Figures-of-merit for the technical development and application of advanced oxidation technologies for both electric- and solar-driven systems (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry* **73**, 627–637 (2001).

181. Kouamé, N. A. *et al.* Visible light-induced photocatalytic activity of modified titanium(IV) oxide with zero-valent bismuth clusters. *New Journal of Chemistry* **39**, 2316–2322 (2015).
182. Boukhatem, H. *et al.* Photocatalytic activity of mont-La (6%)-Cu_{0.6}Cd_{0.4}S catalyst for phenol degradation under near UV visible light irradiation. *Appl Catal B* **211**, 114–125 (2017).
183. Grabowska, E., Reszczyńska, J. & Zaleska, A. Mechanism of phenol photodegradation in the presence of pure and modified-TiO₂: A review. *Water Res* **46**, 5453–5471 (2012).
184. De Almeida, M. F. *et al.* Enhanced photocatalytic activity of TiO₂-impregnated with MgZnAl mixed oxides obtained from layered double hydroxides for phenol degradation. *Appl Surf Sci* **357**, 1765–1775 (2015).
185. Iwasaki, M., Hara, M., Kawada, H., Tada, H. & Ito, S. Cobalt ion-doped TiO₂ photocatalyst response to visible light. *J Colloid Interface Sci* **224**, 202–204 (2000).
186. Barakat, M. A., Schaeffer, H., Hayes, G. & Ismat-Shah, S. Photocatalytic degradation of 2-chlorophenol by Co-doped TiO₂ nanoparticles. *Appl Catal B* **57**, 23–30 (2005).
187. El Mragui, A., Zegaoui, O. & Esteves da Silva, J. C. G. Elucidation of the photocatalytic degradation mechanism of an azo dye under visible light in the presence of cobalt doped TiO₂ nanomaterials. *Chemosphere* **266**, 128931 (2021).
188. El-Shazly, A. N. *et al.* Superior visible light antimicrobial performance of facet engineered cobalt doped TiO₂ mesocrystals in pathogenic bacterium and fungi. *Sci Rep* **11**, 1–14 (2021).
189. Jiang, X. *et al.* Anatase and rutile in evonik aerioxide P25: Heterojunctioned or individual nanoparticles? *Catal Today* **300**, 12–17 (2018).
190. Spurr, R. A. & Myers, H. Quantitative Analysis of Anatase-Rutile Mixtures with an X-Ray Diffractometer. *Anal Chem* **29**, 760–762 (1957).
191. Spurr, R. A. & Myers, H. Quantitative Analysis of Anatase-Rutile Mixtures with an X-Ray Diffractometer. *Anal Chem* **29**, 760–762 (1957).
192. Behnajady, M. A. & Eskandarloo, H. Silver and copper co-impregnated onto TiO₂-P25 nanoparticles and its photocatalytic activity. *Chemical Engineering Journal* **228**, 1207–1213 (2013).

-
193. Hanaor, D. A. H. & Sorrell, C. C. Review of the anatase to rutile phase transformation. *J Mater Sci* **46**, 855–874 (2011).
194. Khurana, C., Pandey, O. P. & Chudasama, B. Synthesis of visible light-responsive cobalt-doped TiO₂ nanoparticles with tunable optical band gap. *J Solgel Sci Technol* **75**, 424–435 (2015).
195. Choudhury, B. & Choudhury, A. Luminescence characteristics of cobalt doped TiO₂ nanoparticles. *J Lumin* **132**, 178–184 (2012).
196. Scherrer, P. Bestimmung der inneren Struktur und der Größe von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen. *Kolloidchemie Ein Lehrbuch* **277**, 387–409 (1912).
197. Khurana, C., Pandey, O. P. & Chudasama, B. Synthesis of visible light-responsive cobalt-doped TiO₂ nanoparticles with tunable optical band gap. *J Solgel Sci Technol* **75**, 424–435 (2015).
198. Busca, G., Ramis, G., Amores, J. M. G., Escibano, V. S. & Piaggio, P. FT Raman and FTIR studies of titanias and metatitanate powders. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* **90**, 3181–3190 (1994).
199. Hardcastle, F. D., Ishihara, H., Sharma, R. & Biris, A. S. Photoelectroactivity and Raman spectroscopy of anodized titania (TiO₂) photoactive water-splitting catalysts as a function of oxygen-annealing temperature. *J Mater Chem* **21**, 6337–6345 (2011).
200. El-Shazly, A. N., Hegazy, A. H., El Shenawy, E. T., Hamza, M. A. & Allam, N. K. Novel facet-engineered multi-doped TiO₂ mesocrystals with unprecedented visible light photocatalytic hydrogen production. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **220**, 110825 (2021).
201. Gaur, L. K., Kumar, P., Kushavah, D., Khiangte, K. R. & Agarwal, A. AC SC. *J Alloys Compd* (2018) doi:10.1016/j.jallcom.2018.11.344.
202. Yang, L. *et al.* Improving surface-enhanced Raman scattering properties of TiO₂ nanoparticles by metal Co doping. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc* **123**, 224–229 (2014).
203. Ohno, T., Sarukawa, K., Tokieda, K. & Matsumura, M. Morphology of a TiO₂ photocatalyst (Degussa, P-25) consisting of anatase and rutile crystalline phases. *J Catal* **203**, 82–86 (2001).
-

-
204. Behnajady, M. A. & Eskandarloo, H. Silver and copper co-impregnated onto TiO₂-P25 nanoparticles and its photocatalytic activity. *Chemical Engineering Journal* **228**, 1207–1213 (2013).
205. Dobrosz-Gómez, I. *et al.* Transition metal loaded TiO₂ for phenol photo-degradation. *Comptes Rendus Chimie* **18**, 1170–1182 (2015).
206. Grimes, R. N. Icosahedral Carboranes. in *Carboranes* 301–540 (Elsevier, 2011). doi:10.1016/b978-0-12-374170-7.00009-4.
207. Plain, C. *et al.* Bibliography. *Carbohydr Polym* **75**, 195–202 (2009).
208. Foreword, A. *et al.* Sommaire / Contents volume 331, janvier–décembre 2008 / January–December 2008. *C R Biol* **331**, 1018–1022 (2008).
209. Thommes, M. *et al.* Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry* **87**, 1051–1069 (2015).
210. Brunauer, S., Emmett, P. H. & Teller, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J Am Chem Soc* **60**, 309–319 (1938).
211. Brunauer, S., Emmett, P. H. & Teller, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J Am Chem Soc* **60**, 309–319 (1938).
212. Lv, T. *et al.* Boosted visible-light photodegradation of methylene blue by V and Co co-doped TiO₂. *Materials* **11**, (2018).
213. Romeiro, A. *et al.* Titanium Dioxide Nanoparticle Photocatalysed Degradation of Ibuprofen and Naproxen in Water: Competing Hydroxyl Radical Attack and Oxidative Decarboxylation by Semiconductor Holes. *ChemistrySelect* **3**, 10915–10924 (2018).
214. Sathish, M., Viswanathan, B., Viswanath, R. P. & Gopinath, C. S. Synthesis, characterization, electronic structure, and photocatalytic activity of nitrogen-doped TiO₂ nanocatalyst. *Chemistry of Materials* **17**, 6349–6353 (2005).
215. Gao, L. *et al.* Passivation of defect states in anatase TiO₂ hollow spheres with Mg doping: Realizing efficient photocatalytic overall water splitting. *Appl Catal B* **202**, 127–133 (2017).
216. Colón, G., Maicu, M., Hidalgo, M. C. & Navío, J. A. Cu-doped TiO₂ systems with improved photocatalytic activity. *Appl Catal B* **67**, 41–51 (2006).
-

217. Gärtner, M., Dremov, V., Müller, P. & Kisch, H. Bandgap widening of titania through semiconductor support interactions. *ChemPhysChem* **6**, 714–718 (2005).
218. Choudhury, B. & Choudhury, A. Luminescence characteristics of cobalt doped TiO₂ nanoparticles. *J Lumin* **132**, 178–184 (2012).
219. Canle, M. L., Santaballa, J. A. & Vulliet, E. On the mechanism of TiO₂ -photocatalyzed degradation of aniline derivatives. **175**, 192–200 (2005).
220. Canle L., M., Santaballa, J. A. & Vulliet, E. On the mechanism of TiO₂-photocatalyzed degradation of aniline derivatives. *J Photochem Photobiol A Chem* **175**, 192–200 (2005).
221. Jaimy, K. B., Ghosh, S., Sankar, S. & Warriar, K. G. K. An aqueous sol-gel synthesis of chromium(III) doped mesoporous titanium dioxide for visible light photocatalysis. *Mater Res Bull* **46**, 914–921 (2011).
222. Martínez, C., Canle L, M., Fernández, M. I., Santaballa, J. A. & Faria, J. Kinetics and mechanism of aqueous degradation of carbamazepine by heterogeneous photocatalysis using nanocrystalline TiO₂, ZnO and multi-walled carbon nanotubes-anatase composites. *Appl Catal B* **102**, 563–571 (2011).
223. Hai, Z. *et al.* Modification of TiO₂ by bimetallic Au-Cu nanoparticles for wastewater treatment. *J Mater Chem A Mater* **1**, 10829–10835 (2013).
224. Ohno, T. *et al.* Preparation of S-doped TiO₂ photocatalysts and their photocatalytic activities under visible light. *Appl Catal A Gen* **265**, 115–121 (2004).
225. Belekbir, S. *et al.* Erratum to: Improved photocatalyzed degradation of phenol, as a model pollutant, over metal-impregnated nanosized TiO₂ (Nanomaterials, (2020), 10). *Nanomaterials* **10**, (2020).
226. Slamet, Nasution, H. W., Purnama, E., Kosela, S. & Gunlazuardi, J. Photocatalytic reduction of CO₂ on copper-doped Titania catalysts prepared by improved-impregnation method. *Catal Commun* **6**, 313–319 (2005).
227. Barakat, M. A., Schaeffer, H., Hayes, G. & Ismat-Shah, S. Photocatalytic degradation of 2-chlorophenol by Co-doped TiO₂ nanoparticles. *Appl Catal B* **57**, 23–30 (2005).
