

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEURE ET DE LA RECHERCHE

SCIENTIFIQUE

جامعة 20 اوت 1955 سكيكدة

UNIVERSITÉ 20 AOUT 1955 – SKIKDA



Faculté des Sciences

Département de Chimie

Mémoire de Master

Filière : Chimie - Spécialité : Chimie des matériaux

**Dégradation photocatalytique d'un polluant
organique par un catalyseur Mn-TiO₂/NTC**

Présenté par :

Boualleg Nour El.Houda

Soutenu le : 02/07/2023

Pr. Benhamideche Chahrazed

Professeur Univ.de Skikda

Présidente

Dr. Ayadi Hassan

MCA Univ.de Skikda

Encadreur

Dr. Benssassi Mohamed El Hadi

MCB Univ.de Skikda

Examinateur

2022/2023

Remerciement

Je tiens tout d'abord à remercier ALLAH, qui m'a donné la force, la patience et la santé qui m'ont permis de réaliser ce modeste travail Hamdoulillah

Je voudrais dans un premier temps remercier, mon encadreur de mémoire Ayadi Hassan docteur à l'université 20 août 1955 de Skikda, pour sa patience, son encouragement, sa disponibilité et surtout ses conseils, qui ont contribué à guider ma réflexion.

Je tiens à remercier très vivement les membres de jury de ce mémoire : Pr. Benhamideche Chahrazed et Dr Benssassi Mohamed El Hadi,

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance envers le laboratoire de recherche CEMS ainsi que l'école Polytechnique de Constantine pour leur soutien et leur contribution précieuse.

Je tiens à témoigner toute ma reconnaissance aux personnes suivantes, pour leur aide dans la réalisation de ce mémoire :

Pr. Haladja Sabrina et Dr. Boudraa Issam qui ont partagé leurs connaissances et expériences dans ce domaine, tout en m'accordant leur confiance.

Mme Abd El Nouri .Noura ingénieur de laboratoire chimie analytique 113 à le hall de technologie université de 20 août 1955 de Skikda pour sa disponibilité et son soutien pendant toute la durée de stage.

Mes parents, pour leur soutien et leurs encouragements

J'adresse aussi mes sincères remerciements à tous les professeurs et toutes les personnes qui par leurs paroles, leurs écrits, leurs conseils et leurs critiques ont guidé mes réflexions pendant tous ces années



Dédicace

Merci mon Dieu de m'avoir guidé dans le bon chemin et de m'avoir armé de volonté pour mener à bien mon projet

Je dédie ce modeste travail :

Tous d'abords à moi-même je me remercie

A mon très cher père Hocine qui est toujours à mes côtés pour me soutenir et m'encourager. Que ce travail soit pour toi papa une marque de ma gratitude, de mon affection et de mon profond amour.

A ma très chère maman Sabrina ma lumière, envers qui je ne pourrais jamais être assez reconnaissante. Quoi que je fasse ou que je dise, je ne saurai jamais te remercier comme il se doit. Ton affection me couvre, ta bienveillance me guide et ta présence à mes côtés est toujours une source de force pour moi.

A mon unique frère Walid pour son encouragement,

A mes chères sœurs Meriem et Rahma pour leurs encouragements permanents, et leur soutien moral,

A toute ma famille

Merci d'être toujours là pour moi.

Nour El Houda.



	Figure	
Chapitre I : Recherche Bibliographique		
Figure I.1	Le modèle et la structure chimique du bleu de méthylène.	9
Figure I.2	Le mécanisme de POAs.	11
Figure I.3	Le mécanisme du processus photocatalytique.	14
Figure I.4	Structures cristallines de TiO ₂ (a) rutile ; (b) brookite ; (c) anatase	19
Figure I.5	Processus photocatalytique principal dans les particules de TiO ₂ .	21
Figure I.6	Structure des nanotubes de carbone à paroi unique.	24
Figure I.7	Structure des nanotubes de carbone à paroi multiples.	25
Chapitre II : Partie expérimentale		
Figure II.1	Montage de l'activation chimique des nanotubes de carbones multi-parois (MWCNT).	31
Figure II.2	Montage de la synthèse MTiO ₂ /x-NTC.	33
Figure II.3	Schéma de diffraction des rayons X.	35
Figure II.4	Mécanisme de la fluorescence X	36
Figure II.5	Schéma de principe du spectrophotomètre UV.	37
Chapitre III : Résultats et discussion		
Figure III.1	Le diffractogramme de MTiO ₂ .	40
Figure III.2	Les diffractogrammes des différents composites.	41
Figure III.3	Les spectres de FRX de (a) : TiO ₂ , (b) : MTiO ₂ .	43
Figure III.4	Le spectre d'absorption UV-visible d'une solution de BM.	45
Figure III.5	Courbe d'étalonnage de bleu de méthylène (BM).	46
Figure III.6	Evolution UV-Visible de la photodégradation de BM.	47
Figure III.7	Cinétique de dégradation du BM sur les différents catalyseurs.	48

Liste de figure

Figure III.8	La vitesse de dégradation du colorant BM en fonction du temps des différents catalyseurs.	49
Figure III.9	L'évolution des constantes de vitesse en fonction des différents catalyseurs synthétisés.	50

	Tableau	
Chapitre I : Recherche Bibliographique		
Tableau I.1	Les avantages et les inconvénients de la photocatalyse hétérogène.	15
Tableau I.2	les semi-conducteurs et leurs énergies de la bande interdite.	18
Chapitre II : Partie expérimentale		
Tableau II.1	Produits chimiques utilisés.	28
Tableau II.2	Les propriétés physico-chimiques de Bleu de Méthylène.	30
Tableau II.3	Les différentes quantités utilisées pour la synthèse des nanocomposites.	32
Chapitre III : Résultats et discussion		
Tableau III.1	Les tailles moyennes des nanoparticules pour les différents composites.	42
Tableau III.2	Les proportions des différents éléments de TiO ₂ .	44
Tableau III.3	Les proportions des différents éléments de MTiO ₂ .	44
Tableau III.4	Valeurs de la concentration et de l'absorbance de la courbe d'étalonnage.	45
Tableau III.5	Constantes de vitesse et le temps demi-vie de la dégradation du colorant BM en présence des différents catalyseurs.	50
Tableau III.6	Les énergies électriques par ordre les différents catalyseurs.	51

Ads: Adsorbé

BC : Bande de conduction

BM : Bleu de méthylène

BV : Bande de valence

C : La concentration.

DRX : Diffraction des rayons X

e⁻ : Électron

Eg : L'énergie de gap

FRX : Fluorescence des rayons X

h⁺ : Trou

k : La constante du vitesse de la réaction.

Mn : Manganèse.

MTiO₂/x-NTC : Composite dioxyde de titane dopé par le manganèse et les nanotubes de carbone

MWCNT : Nanotubes de carbone à paroi multiples.

NTC : Nanotube de carbone

nm : Nanomètre.

pH : Potentiel hydrogène

POA : Procédé d'oxydation avancée.

SWCNT : Nanotubes de carbone à paroi simple.

T : Température.

t : Le temps.

UV : Ultraviolet

λ : La longueur d'onde

Liste de figure

Liste de tableau

Abréviation

Sommaire

Introduction générale	1
Chapitre I : Recherche Bibliographique	3
I.1. Introduction	4
I.2. Généralités sur la pollution des eaux	4
I.2.1. Les agents polluants présents dans l'eau	4
I.2.1.1. Les métaux lourds	4
I.2.1.2. Les micro-organismes	4
I.2.1.3. Les produits chimiques organiques	5
I.2.2. Pollution des eaux par les colorants organiques	5
I.2.2.1. La définition de colorants organiques	5
I.2.2.2. La classification des colorants organiques	5
I.2.2.2.1. Les colorants acides	5
I.2.2.2.2. Les colorants basiques	5
I.2.2.2.3. Les colorants réactifs	6
I.2.2.2.4. Les colorants directs	6
I.2.2.2.5. Les colorants dispersés	7
I.2.2.2.6. Les colorants de cuve	7
I.2.2.2.7. Les colorants au soufre	7
I.2.2.2.8. Les colorants azoïques	7
I.2.3. Les impacts des colorants sur les eaux	8

I.2.4.	Le Bleu de méthylène	8
I.2.5.	Les principaux procédés de traitement des eaux polluées par les colorants	9
I.2.5.1.	Les procédés biologiques	9
I.2.5.2.	Les procédés physiques	10
I.2.5.3.	Les procédés chimiques	10
I.3.	Les procédés d'oxydation avancée	10
I.3.1.	Définition	10
I.3.2.	Principe	10
I.3.3.	Classification des processus d'oxydation directe	12
I.3.3.1.	L'ozonation	12
I.3.3.2.	Les procédés de Fenton	12
I.3.3.3.	L'oxydation électrochimique (OE)	12
I.3.3.4.	La sonolyse	13
I.3.3.5.	La photocatalyse	13
I.4.	La photocatalyse hétérogène	13
I.4.1.	Définition	13
I.4.2.	Principe	13
I.4.3.	L'utilisation de la photocatalyse hétérogène	15
I.4.4.	Les avantages et les inconvénients de la photocatalyse hétérogène	15
I.4.5.	Les facteurs influençant la photocatalyse hétérogène	16
I.4.5.1.	Le pH de la solution	16
I.4.5.2.	La température de la réaction	16
I.4.5.3.	La nature et la concentration du polluant	16
I.4.5.4.	La taille et la structure de photocatalyseur	17
I.4.5.5.	La surface spécifique du photocatalyseur	17
I.4.5.6.	L'intensité de la lumière	17

I.4.6.	Les photocatalyseurs utilisés	17
I.4.7.	Le photocatalyseur TiO ₂	19
I.4.7.1.	Définition	19
I.4.7.2.	Le mécanisme de l'activité photocatalytique	20
I.4.7.3.	Le dopage de TiO ₂	22
I.4.7.3.1.	Dopage métallique	22
I.4.7.3.2.	Le dopage non-métallique	22
I.4.7.4.	Domaines d'application de TiO ₂	23
I.5.	Les nanotubes de carbone	23
I.5.1.	Définition	23
I.5.2.	Structure	23
I.5.3.	Classification des nanotubes de carbone	24
I.5.3.1.	Nanotubes de carbone à paroi unique (SWCNT)	24
I.5.3.2.	Nanotubes de carbone à parois multiples (MWCNT)	24
I.5.4.	Les méthodes de la synthèse des nanotubes de carbone	25
I.5.5.	Les propriétés des nanotubes de carbone	25
I.5.6.	Focalisation des nanotubes de carbone	26
I.5.7.	Les applications des nanotubes de carbone	26
I.6.	Conclusion	26
Chapitre II : Partie expérimentale		27
II.1.	Introduction	28
II.2.	Matériels et produits utilisés	28
II.2.1.	Produits chimiques utilisés	28
II.2.2.	Matériels et verreries utilisés	28
II.2.2.1.	Les verreries	28

II.2.2.2. Les matériels	29
II.3. Les propriétés de Bleu de méthylène utilisé	29
II.4. Préparation de composite MnO-TiO ₂ / x- MWCNT	30
II.4.1. L'oxydation des nanotubes de carbone multi-paroi	30
II.4.2. Préparation des nanocomposites MnO-TiO ₂ / x- MWCNT	32
II.5. Les techniques de caractérisation	34
II.5.1. La diffraction des rayons X	34
II.5.2. La spectrométrie de fluorescence X	35
II.5.3. La spectroscopie Ultraviolet (UV-vis)	36
II.6. Conclusion	37
Chapitre III : Résultats et discussion	38
III.1. Introduction	39
III.2. Caractérisation des matériaux	39
III.2.1. La Diffraction des rayons X (DRX)	39
III.2.1.1. Le composite MnO-TiO ₂	39
III.2.1.2. Les composites MTiO ₂ /NTC	40
III.2.2. La spectrométrie de fluorescence X	42
III.3. L'étude spectrophotométrique du Bleu de méthylène (BM)	44
III.3.1. Détermination de la longueur d'onde d'absorption maximale (λ_{\max})	44
III.3.2. La courbe d'étalonnage	45
III.4. L'étude photocatalytique de BM	46
III.4.1. Irradiation en lumière polychromatique	46
III.4.2. Suivi UV-Vis de la photodégradation de BM	46
III.4.3. Cinétique de dégradation du BM sur les différents catalyseurs	48
III.5. Conclusion	52

Sommaire

Conclusion générale _____ 53

Résumé _____ 55

Références bibliographique _____ 58

Introduction générale

La pollution de l'eau est un grave problème à l'échelle mondiale, car elle peut contenir des produits chimiques tels que des colorants qui représentent un risque pour la santé et l'environnement ¹. Les colorants sont considérés comme des micropolluants et peuvent être détectés en milieu aquatique à des concentrations très faibles. Ils sont largement utilisés dans de nombreux secteurs industriels tels que la production textile, le papier, l'impression et la tannerie. Malheureusement, ces colorants contaminent l'habitat aquatique et peuvent avoir une toxicité potentielle pour les organismes aquatiques, qui peuvent ensuite entrer dans la chaîne alimentaire. Il existe différentes méthodes pour purifier l'eau et éliminer ces substances dangereuses, telles que la filtration, l'adsorption, la floculation, la dégradation bactérienne et les procédés d'oxydation avancée.² Les techniques d'oxydation avancée sont considérées comme des méthodes de traitement très efficaces pour les eaux usées et les eaux contaminées par des colorants. La photocatalyse hétérogène est l'une de ces méthodes particulièrement puissantes.

La photocatalyse à base de semi-conducteurs d'oxyde métallique constitue une méthode prometteuse pour réduire la pollution de l'environnement, étant donné son efficacité dans la dégradation et la minéralisation d'une large gamme de polluants³. Parmi les différents types de photocatalyseurs disponibles, le dioxyde de titane (TiO_2) est un matériau intéressant en raison de son inertie chimique, sa rentabilité et sa stabilité face à la photo-corrosion. Cependant, le TiO_2 présente certaines limitations telles que sa large bande d'énergie interdite (3,2 eV), sa faible capacité d'absorption de la lumière et son taux élevé de recombinaison électron-trou, ainsi qu'une surface réduite.⁴

Diverses approches ont été développées pour améliorer l'absorption de la lumière visible de TiO_2 et réduire sa bande d'énergie interdite, telles que le dopage par des ions métalliques comme le manganèse qui a le potentiel le plus élevé pour permettre une large absorption optique dans les régions visible et infrarouge du rayonnement solaire ⁵. Cependant, l'ajout d'ions dopants crée des sites de défauts qui augmentent le taux de recombinaison des paires électron-trou et peuvent réduire l'activité photocatalytique. Par conséquent, l'ajout de matériaux non métalliques est largement étudié pour réduire la vitesse de recombinaison et améliorer l'activité photocatalytique sous lumière visible.

Depuis leur découverte, les nanotubes de carbone (NTC) ont suscité un grand intérêt en raison de leur structure unique et de leurs propriétés mécaniques et électroniques exceptionnelles. Des recherches récentes ont montré que les NTC, utilisés comme matériaux de support, peuvent améliorer l'activité photocatalytique du TiO_2 . De plus, les NTC sont considérés comme des

matériaux importants pour la dépollution de l'environnement, car leur surface est bien inférieure à celle du charbon actif, et leur effet sur l'activité photocatalytique du TiO_2 ne se limite pas à l'adsorption. ⁵

Notre travail consiste à synthétiser un nouveau matériau composite pour le traitement des eaux par photodégradation. Pour cela, nous dopons le TiO_2 modifié par le manganèse (Mn) avec différentes quantités de nanotubes de carbones multi-parois (MWCNT). Les MWCNT agissent comme support et assurent une bonne dispersion du matériau fonctionnel, tout en contribuant à améliorer ses propriétés, notamment sa surface, sa capacité de stockage d'électrons et son absorption de la lumière.

L'objectif de notre travail se divise en deux parties : la synthèse et la caractérisation d'un composite à base de dioxyde de titane dopé par le manganèse et les nanotubes de carbone multi-parois, et l'application de ce composite dans la dégradation du bleu de méthylène en tant que modèle de polluant organique. Cet mémoire est structuré en trois chapitres :

Le premier chapitre traite de la pollution de l'eau et de ses origines, ainsi que de la présentation de la photocatalyse comme technique de dépollution. Il aborde également les principaux caractéristiques du TiO_2 et des nanotubes de carbone.

Le deuxième chapitre présente les différentes étapes de synthèse du nanocomposite, ainsi que les techniques de caractérisation utilisées pour l'étude.

Le troisième chapitre se concentre sur la discussion des résultats obtenus dans cette étude.

Enfin, la conclusion générale résume les principaux résultats de cette étude

Chapitre I : Recherche Bibliographique

I.1. Introduction

La revue bibliographique dans ce chapitre, est divisée en deux parties. La première partie présente des généralités sur la pollution des eaux, particulièrement en ce qui concerne les colorants organiques. La deuxième partie traite du procédé d'oxydation avancée qui utilise la photocatalyse hétérogène avec le photocatalyseur TiO₂.

I.2. Généralités sur la pollution des eaux

L'eau est une ressource essentielle pour la vie, mais elle est de plus en plus polluée pour plusieurs raisons, comme des produits chimiques, des bactéries ou des événements naturels tels que les éruptions volcaniques ou l'évaporation. Cette pollution est devenue un grave problème qui affecte tous les êtres vivants. Des milliers de polluants organiques, inorganiques et biologiques contaminent l'eau, certains ayant des effets graves et mortels pour la santé humaine et l'environnement.^{6 7}

I.2.1. Les agents polluants présents dans l'eau

L'eau est polluée par de nombreux facteurs ⁸, qui peuvent être classés en trois catégories principales: les métaux lourds, les micro-organismes et les produits chimiques organiques. Ces contaminants sont responsables de la dégradation de la qualité de l'eau et menacent la santé humaine et l'environnement.⁹

I.2.1.1. Les métaux lourds

Les métaux lourds, tels que le mercure, le cadmium, le cuivre, le zinc, le nickel, le plomb, le chrome, l'aluminium et le cobalt, peuvent causer des dommages à l'environnement lorsqu'ils sont présents à des concentrations élevées en raison de leur toxicité, de leur non-biodégradabilité et de leur tendance à s'accumuler.¹⁰ Au cours des 50 dernières années, la croissance exponentielle de l'utilisation de produits contenant des métaux a entraîné une pollution importante de l'eau, mettant en danger la santé humaine et la survie de toutes les formes de vie.¹¹

I.2.1.2. Les micro-organismes

La pollution de l'eau par les micro-organismes est une grande préoccupation pour l'environnement aquatique dans le monde entier ¹², car les virus, les bactéries, les champignons, les algues, les amibes et les planctons présents dans les eaux usées peuvent causer diverses maladies. Ces polluants peuvent rester dans l'eau sous forme soluble, colloïdale ou en suspension⁷. La contamination microbienne de l'eau est souvent causée par les matières fécales humaines,

animales ou de la faune sauvage, ainsi que par les rejets des stations d'épuration, des hôpitaux, des industries ...etc.¹³

I.2.1.3. Les produits chimiques organiques

Les polluants organiques sont devenus l'une des plus grandes menaces pour l'environnement, car ils sont récalcitrants, persistants⁹ et ne se biodégradent pas facilement, ce qui signifie qu'ils restent dans l'eau pendant une durée prolongée⁶. Les eaux usées contiennent une variété de polluants organiques, tels que les médicaments, les cosmétiques, les colorants organiques, les polluants benzéniques et phénoliques, qui peuvent causer diverses maladies, telles que des cancers, des troubles du système nerveux et d'autres problèmes de santé.¹⁴

I.2.2. Pollution des eaux par les colorants organiques

I.2.2.1. La définition de colorants organiques

Un colorant est une substance qui est appliquée sur un substrat et qui est capable de lui conférer une couleur par liaison physique ou chimique. Cette coloration est rendue possible grâce à la présence de chromophores dans le colorant, auxquels sont attachés des auxochromes.¹⁵

Les colorants organiques sont composés de structures moléculaires aromatiques provenant d'hydrocarbures tels que le benzène, le toluène, le naphthalène, l'anthracène et le xylène. Ils peuvent être naturels provenant de plantes, d'insectes, d'animaux et de minéraux, ou synthétiques fabriqués par l'homme à partir de molécules organiques.¹⁵

I.2.2.2. La classification des colorants organiques

Les colorants synthétiques peuvent être classés en plusieurs catégories parmi ces catégories

I.2.2.2.1. Les colorants acides

Les colorants acides ont des propriétés acides grâce à la présence de fonctions acides COOH dans leur molécule, ce qui leur permet de se lier facilement aux fibres basiques comme le nylon. Ils sont utilisés pour teindre différents matériaux et sont appréciés pour leurs couleurs vives et leur grande solubilité. Les colorants acides représentent environ 30 à 40% de la consommation totale de colorants et sont souvent appliqués dans un milieu acide. Le rouge de Congo est l'un des colorants acides les plus connus.¹⁶

I.2.2.2.2. Les colorants basiques

Les colorants basiques, également appelés colorants cationiques, sont des colorants synthétiques dérivés de bases organiques qui s'ionisent dans l'eau pour former des cations colorés.

Le mauve de Perkin est le premier colorant synthétique de cette classe, suivi par d'autres comme le Magenta et le vert Malachite. Les colorants basiques sont souvent commercialisés sous forme de sels, tels que des chlorures, des oxalates ou des sels doubles contenant du chlorure de zinc. Ils se caractérisent par leur intensité et leur luminosité exceptionnelles. Ils appartiennent à différentes classes chimiques, telles que les diphenylméthanes, les triarylméthanes, les oxazines, les azines et les xanthènes² Ces colorants sont généralement appliqués sur des substrats acryliques, des papiers, du nylon et même certains matériaux en polyester modifié.¹⁶

I.2.2.2.3. Les colorants réactifs

Les colorants réactifs sont une classe de colorants très populaires dans l'industrie textile pour le coton en raison de leur haute résistance au lavage. Contrairement à d'autres types de colorants qui se déposent simplement sur la surface du tissu, les colorants réactifs sont fixés à l'intérieur de la fibre grâce à des liaisons covalentes qui se forment entre les groupes réactifs du colorant (halogènes ou époxy) et les groupes hydroxyles de la cellulose de coton dans un milieu alcalin (pH alcalin). Cette caractéristique les rend très résistants au lavage et à la décoloration. De plus, ils sont faciles à utiliser et à appliquer par différentes méthodes car ils sont solubles dans l'eau. Les colorants réactifs sont également connus pour leur large gamme de couleurs vives, grâce à la présence de groupes chromophores azoïques (N=N) dans leur structure. Certains des colorants réactifs les plus connus sont le jaune Procion MX-5B, le rouge brillant Cibascro B et le noir réactif 5.^{17 18}

I.2.2.2.4. Les colorants directs

Les colorants directs sont une famille de colorants qui peuvent être appliqués directement sur les tissus dans un bain inerte ou alcalin en présence de substances telles que le chlorure de sodium (NaCl), le carbonate de sodium (Na₂CO₃) ou le sulfate de sodium (NaSO₄). Ils sont parmi les colorants les moins chers et les plus utilisés dans l'industrie textile pour la teinture du coton, de la soie, de la rayonne, de la laine et d'autres matières cellulosiques. Ils sont également utilisés comme indicateurs de pH et comme colorants biologiques. Les colorants directs sont des sels hydrosolubles composés d'acide sulfonique et sont très solubles dans l'eau, se dissociant presque totalement en anions colorés et en cations sodium. Plus de 75% des colorants directs ont des structures azoïques non métallisées de types diazoïque ou polyazoïque, avec des structures plates et des poids moléculaires élevés. Les colorants directs les plus connus sont le rouge direct 23 (DR23) et l'orange direct 26 (DO26).¹⁹

I.2.2.2.5. Les colorants dispersés

Les colorants dispersés sont des composés aromatiques de faible poids moléculaire qui ne sont pas solubles dans l'eau mais sont solubles dans les solvants organiques. Ils sont non ioniques et facilement volatils. Ils sont appliqués sur des fibres hydrophobes. Ces colorants sont constitués de chromophores azoïques et anthraquinoniques. Ils sont principalement utilisés sur le polyester, mais ont également trouvé une application sur le nylon, l'acétate de cellulose et les fibres acryliques.^{11, 12,16}

I.2.2.2.6. Les colorants de cuve

Les colorants de cuve ont un chromophore C=O dans leur structure qui les rend insolubles dans l'eau. Ils sont non ioniques, brillants et résistants et peuvent être appliqués sur des tissus en cellulose après leur réduction. Pour réduire les colorants de cuve, on utilise généralement de l'hydrosulfite de sodium, ce qui les transforme en composés leuco solubles dans l'eau. Ensuite, ces composés se lient aux fibres de cellulose des tissus par des liaisons hydrogènes et des interactions de van der Waals, ce qui rend les couleurs permanentes. Après la teinture, les colorants sont oxydés pour retrouver leur structure d'origine. On les appelle les colorants de cuve car, dans le passé, la teinture était souvent réalisée dans des cuves en bois.²¹

I.2.2.2.7. Les colorants au soufre

Les colorants au soufre sont insolubles dans l'eau, mais peuvent être réduits à leur forme leuco soluble dans l'eau pour pouvoir être appliqués sur le substrat en utilisant une solution de sulfure de sodium. La formation du colorant soufré se fait à l'intérieur des pores de la fibre par oxydation atmosphérique ou chimique. Les colorants au soufre sont principalement utilisés pour teindre les matières textiles cellulosiques, mais peuvent également être utilisés pour teindre la soie, le papier et certains types de cuirs. Leur consommation est très élevée car ils sont peu coûteux, offrent d'excellents résultats en termes de lavage et de tenue à la lumière, et sont faciles à appliquer. Le C.I. Soufre Noir 1 est l'un des colorants les plus importants de cette famille.²²

I.2.2.2.8. Les colorants azoïques

Les colorants azoïques sont des composés qui contiennent un ou plusieurs groupes chromophores -N=N-, liés entre deux groupes, généralement aromatiques. Ces liaisons N=N sont responsables de la coloration. Selon leur nombre, les colorants azoïques peuvent être classés comme colorants monoazoïques, diazoïques, triazoïques ou polyazoïques. Ils sont généralement fabriqués en diazotant une amine aromatique primaire, suivie du couplage du sel de diazonium

résultant avec un nucléophile riche en électrons. Les colorants azoïques sont généralement insolubles dans l'eau et sont donc utilisés en suspension. Pour les disperser sur la fibre hydrophobe, on utilise des agents dispersants à longues chaînes. Les colorants azoïques offrent une grande variété de couleurs et des propriétés de permanence, ce qui les rend plus durables et largement utilisés dans l'industrie du cuir, du textile et de l'alimentation. Ils constituent la majeure partie des colorants aromatiques synthétiques utilisés dans la teinture.^{22,23}

I.2.3. Les impacts des colorants sur les eaux

La production mondiale de colorants synthétiques atteint près de 800 000 tonnes par an, et ces colorants sont utilisés dans de nombreuses industries telles que le textile, l'impression papier, l'alimentation, la pharmacie, le cuir et les cosmétiques.²⁴ Cependant, les eaux usées de ces industries contiennent de grandes quantités de colorants, ce qui entraîne une importante pollution. Malheureusement, les procédés de traitement actuels ne sont capables d'éliminer que la moitié des colorants perdus dans les eaux usées environnementale, ce qui signifie que des centaines de tonnes de colorants se retrouvent chaque jour dans l'environnement, principalement dissous ou en suspension dans l'eau²⁵. Environ 70% de ces colorants sont des colorants azoïques, qui sont toxiques, cancérigènes et résistants aux techniques de traitement standards. Même de très petites quantités de ces colorants (<1 ppm) peuvent avoir des impacts négatifs²⁴ sur les écosystèmes aquatiques en réduisant la transparence de l'eau et même la solubilité gaz-eau, en inhibant la photosynthèse et en réduisant la quantité d'oxygène dissous, ce qui nuit à la flore et à la faune aquatiques²⁶. De plus, les colorants ingérés par les poissons et autres organismes vivants peuvent être métabolisés en intermédiaires toxiques, ce qui peut avoir un impact négatif sur la santé des poissons et des êtres vivants. Certains colorants ont également des impacts négatifs sur la santé humaine, pouvant causer des allergies, des cancers ... etc.²⁷

I.2.4. Le Bleu de méthylène

Le bleu de méthylène est un colorant phénothiazine couramment utilisé dans divers domaines. Selon l'IUPAC, son nom chimique est chlorure de 3,7 bis (diméthylamino) phénothiazine ou chlorure de tétraméthylthionine. Heinrich Caro l'a synthétisé pour la première fois en 1876. Sa formule moléculaire est $C_{16}H_{18}N_3ClS$ et il se présente sous forme d'une poudre solide inodore de couleur verte foncée qui donne une solution bleue lorsqu'il est dissous dans l'eau. Le MB est utilisé comme indicateur redox en laboratoire, dans l'industrie textile et en médecine comme antiseptique.^{24, 25}

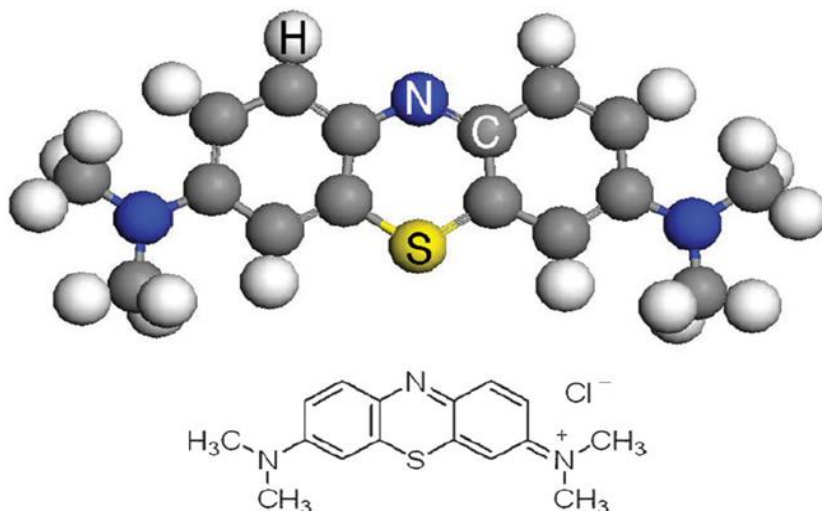


Figure I.1 Le modèle et la structure chimique du bleu de méthylène.³⁰

I.2.5. Les principaux procédés de traitement des eaux polluées par les colorants

Au cours des 30 dernières années, de nombreuses méthodes ont été développées pour éliminer les colorants des eaux usées et minimiser leur impact négatif sur l'environnement et la santé humaine. Ces méthodes peuvent être classées en trois catégories : les traitements biologiques, chimiques et physiques.³¹

I.2.5.1. Les procédés biologiques

Le traitement biologique des eaux usées permet d'éliminer non seulement les matières dissoutes, mais également les matières en suspension et les substances organiques biodégradables. L'efficacité de cette élimination est influencée par plusieurs facteurs, tels que le rapport charge colorant/charge de micro-organismes, la température, la concentration d'oxygène dans le système, l'adaptabilité des microbes sélectionnés et l'activité des enzymes. Selon les besoins en oxygène, les méthodes biologiques sont classées en aérobies, anaérobies et anoxiques, ou encore en méthodes facultatives ou une combinaison de celles-ci. La dégradation bactérienne peut se produire via les cellules bactériennes, les enzymes présentes dans les bactéries et le consortium bactérien.^{26,32}

Le traitement biologique est considéré comme l'une des meilleures méthodes pour l'élimination des diverses classes de colorants en raison de sa capacité à les dégrader efficacement, avec une moindre accumulation de boues inoffensives, et d'une approche rentable et plus sûre comparé à d'autres méthodes.²⁶

I.2.5.2. Les procédés physiques

Les procédés physiques regroupent plusieurs méthodes pour éliminer les colorants, telles que la floculation par coagulation, l'adsorption, l'échange d'ions, l'osmose inverse, l'irradiation, la filtration sur membrane, la nanofiltration ou l'ultrafiltration³³. Ces méthodes reposent sur le mécanisme de transfert de masse, ce qui leur permet d'éliminer entre 86,8 % et 99 % des colorants, l'adsorption étant le processus le plus efficace. Les procédés physiques sont couramment utilisés car ils sont généralement simples, faciles à utiliser, capables de dégrader presque n'importe quel colorant ou mélange de colorants, et ne présentent aucun effet nocif sur l'environnement. Cependant, l'application de ces techniques reste limitée.³⁴

I.2.5.3. Les procédés chimiques

Il existe diverses méthodes chimiques pour éliminer les colorants des eaux usées, telles que la précipitation, la flottation, l'électrochimie et l'oxydation³⁵. Ces méthodes impliquent l'utilisation de réactions chimiques comme la réduction, l'oxydation, l'échange d'ions et la neutralisation, qui nécessitent l'ajout de produits chimiques³⁶. Bien que ces méthodes soient considérées comme efficaces pour éliminer les colorants, le traitement des eaux usées colorées peut être influencé par plusieurs facteurs tels que la température, le pH et la concentration de colorants dans l'eau³⁵. Toutefois, il convient de noter que les traitements chimiques peuvent également produire des composés intermédiaires dangereux, ce qui peut conduire à une contamination secondaire^{35,36}. Récemment, des procédures appelées procédés d'oxydation avancée (POAs) ont été développées, qui utilisent des oxydants extrêmement puissants pour décomposer efficacement les colorants et les polluants en général.³⁵

I.3. Les procédés d'oxydation avancée

I.3.1. Définition

Les procédés d'oxydation avancée (POAs) sont des méthodes de traitement chimique, qui désignent des technologies propres basées sur la génération d'espèces oxygénées extrêmement réactives telles que les radicaux hydroxyles (HO^\bullet), le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) et le superoxyde ($\text{O}_2^{\bullet-}$) pour oxyder les contaminants organiques en produits minéralisés tels que le CO_2 et le H_2O ...etc.^{33, 34}

I.3.2. Principe

Le principe des processus d'oxydation avancée repose sur la génération d'espèces oxydantes hautement réactives, telles que les radicaux oxygénés (ROS), parmi lesquels on trouve le radical

hydroxyle ($\cdot\text{OH}$), le radical ion superoxyde ($\text{O}_2^{\cdot-}$) et le radical hydroperoxyde (HO_2^{\cdot}), pour détruire les composés organiques qui ne peuvent pas être oxydés par les oxydants conventionnels, tels que l'ozone, l'oxygène et le chlore.

Les radicaux hydroxyles sont les espèces oxydantes les plus réactives et non sélectives. Ce sont des électrophiles et leur potentiel d'oxydation varie entre 2,8 V (pH=0) et 1,95 V (pH=14) par rapport à l'électrode au calomel saturé (SCE), ce qui les rend plus rapides que les autres oxydants. Les radicaux hydroxyles réagissent avec les contaminants organiques par transfert d'électrons, abstraction d'hydrogène et combinaison de radicaux, et initient une série de réactions d'oxydation jusqu'à ce qu'ils soient complètement minéralisés en CO_2 , H_2O et ions inorganiques.³⁹⁻⁴¹

Le mécanisme d'oxydation avancée peut être résumé en trois étapes⁴² :

1. La première étape consiste à générer des oxydants forts tels que les radicaux hydroxyles $\cdot\text{OH}$, HO_2^{\cdot} , $\text{O}_2^{\cdot-}$... etc.
2. Dans la deuxième étape, ces oxydants réagissent avec les contaminants organiques présents dans les eaux usées en les convertissant en composés biodégradables.
3. Enfin, l'oxydation de ces intermédiaires biodégradables conduit à une minéralisation complète dans l'eau, produisant du dioxyde de carbone, de l'eau et des sels inorganiques.

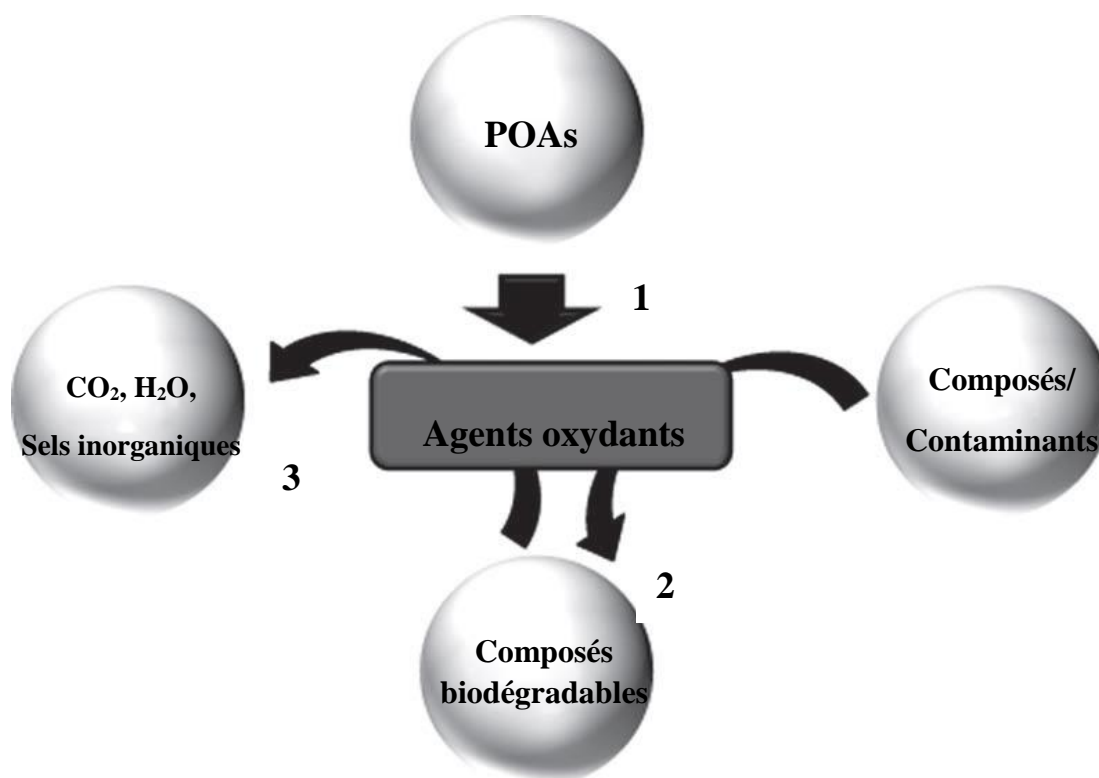


Figure : I.2 : Le mécanisme de POAs.⁴²

I.3.3. Classification des processus d'oxydation directe

Les AOP, ou procédés d'oxydation avancée, peuvent être classés en fonction de leur phase réactive (homogène ou hétérogène) ou des modes de génération de radicaux hydroxyles (chimique, électrochimique, sonochimique et photochimique). La classification conventionnelle des AOP se base sur la source utilisée pour générer ces radicaux. Les méthodes les plus courantes sont l'ozonation, les procédés de Fenton, l'oxydation électrochimique (OE), la sonolyse et la photocatalyse.

I.3.3.1. L'ozonation

L'ozone (O_3) est un oxydant fort (2,07 V) qui peut dégrader les polluants organiques selon deux mécanismes. Soit il attaque directement les électrophiles par l'ozone moléculaire, soit il procède à une attaque indirecte par les radicaux OH^\bullet produits lors du processus de décomposition de l'ozone.⁴³

I.3.3.2. Les procédés de Fenton

Les réactions de Fenton consistent à utiliser des peroxydes, généralement le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), en présence d'ions fer pour produire des espèces d'oxygène réactives capables d'oxyder des composés organiques ou inorganiques. Cette réaction a été découverte en 1894 par H.J.H. Fenton, qui a constaté que l'acide tartrique pouvait être oxydé par l' H_2O_2 activé par des sels de fer (Fe^{2+}). Ces réactions ont donné lieu à plusieurs procédés, tels que le procédé sono-Fenton, le procédé électro-Fenton et le procédé photo-Fenton, qui peuvent également être combinés entre eux.⁴⁴

I.3.3.3. L'oxydation électrochimique (OE)

La méthode de l'oxydation électrochimique (OE) est une méthode efficace récemment étudiée pour éliminer divers polluants. En général, les processus électrochimiques impliquent une réaction d'oxydation à l'anode et une réaction de réduction à la cathode. Les procédés OE peuvent être classés en deux approches : l'électro-oxydation directe, également appelée oxydation anodique, où les polluants sont dégradés par un transfert direct d'électrons entre la surface de l'anode et les contaminants, et l'électro-oxydation indirecte qui implique la réaction homogène des polluants organiques avec des oxydants puissants tels que Cl_2 , H_2O_2 , $HClO$, ClO , SO_4^{2-} et O_3 , qui sont produits pendant le processus d'électrolyse.^{45,46}

I.3.3.4. La sonolyse

Dans un processus de sonochimie ou de sonolyse, des ondes sonores ultrasoniques de 20 à 1000 kHz sont transmises dans une solution aqueuse pour générer une cavitation acoustique. Cette cavitation se caractérise par la formation et l'effondrement rapide de bulles microscopiques, libérant une quantité importante d'énergie à l'intérieur de la bulle. Cette énergie ultrasonore est alors concentrée en de minuscules points chauds, créant ainsi des microréacteurs très réactifs en une fraction de seconde.⁴⁷

I.3.3.5. La photocatalyse

La théorie de la photocatalyse repose sur la capacité des photocatalyseurs à subir une réaction d'oxydoréduction en présence de lumière. Dans les procédés photocatalytiques, des catalyseurs sont généralement utilisés pour dégrader les polluants organiques en CO₂ et H₂O. On peut distinguer deux types de photocatalyse en fonction de la nature du catalyseur utilisé : la photocatalyse homogène, où le photocatalyseur et le réactif sont dans la même phase (c'est-à-dire en solution), et la photocatalyse hétérogène, où le photocatalyseur et le réactif se trouvent dans des phases différentes.⁴⁸

I.4. La photocatalyse hétérogène

La photocatalyse est un phénomène découvert pour la première fois par Fujishima et Honda en 1972. Elle repose sur la séparation photo-électrochimique de l'eau à l'aide de titane. Cette technique est basée sur la dégradation photocatalytique qui implique l'interaction du matériau semi-conducteur avec la lumière et l'oxygène. Les molécules d'eau sont responsables de la production de radicaux.⁴⁹ Depuis les premières recherches de Fujishima et Honda, la photocatalyse hétérogène a été largement étudiée pour l'oxydation des polluants organiques dans l'eau ou dans l'air⁵⁰.

I.4.1. Définition

Selon l'IUPAC, la photocatalyse est définie comme la modification de la vitesse d'une réaction chimique sous l'action d'un rayonnement lumineux (ultraviolet, visible ou infrarouge) en présence d'un photocatalyseur. Ce dernier est capable de produire des transformations chimiques des espèces réactives de la réaction en absorbant la lumière. Son état excité interagit plusieurs fois avec ces espèces, formant des intermédiaires de réaction, et se régénérant à chaque cycle d'interaction.^{46, 47}

I.4.2. Principe

La photocatalyse est un processus qui implique la création de paires électron-trou grâce à l'excitation de la bande interdite d'une particule semi-conductrice. Lorsqu'un semi-conducteur (SC)

est photoexcité par un photon d'énergie $h\nu$ correspondant ou dépassant l'énergie de sa bande interdite (E_g), un électron (e^-), qui est une entité réductrice, est excité de la bande de valence (BV) dans la bande de conduction (BC), laissant derrière lui un trou (h^+), qui est une entité oxydante. Ces électrons et trous se déplacent vers la surface du semi-conducteur, où ils peuvent participer à diverses réactions d'oxydation et de réduction avec des espèces adsorbées telles que l'eau, l'oxygène, et d'autres espèces organiques ou inorganiques. La Figure I.3 ci-dessous présente un mécanisme simplifié pour le processus photocatalytique sur un semi-conducteur impliquant les paires électron-trou photogénérées (e^-/h^+)^{52,53}

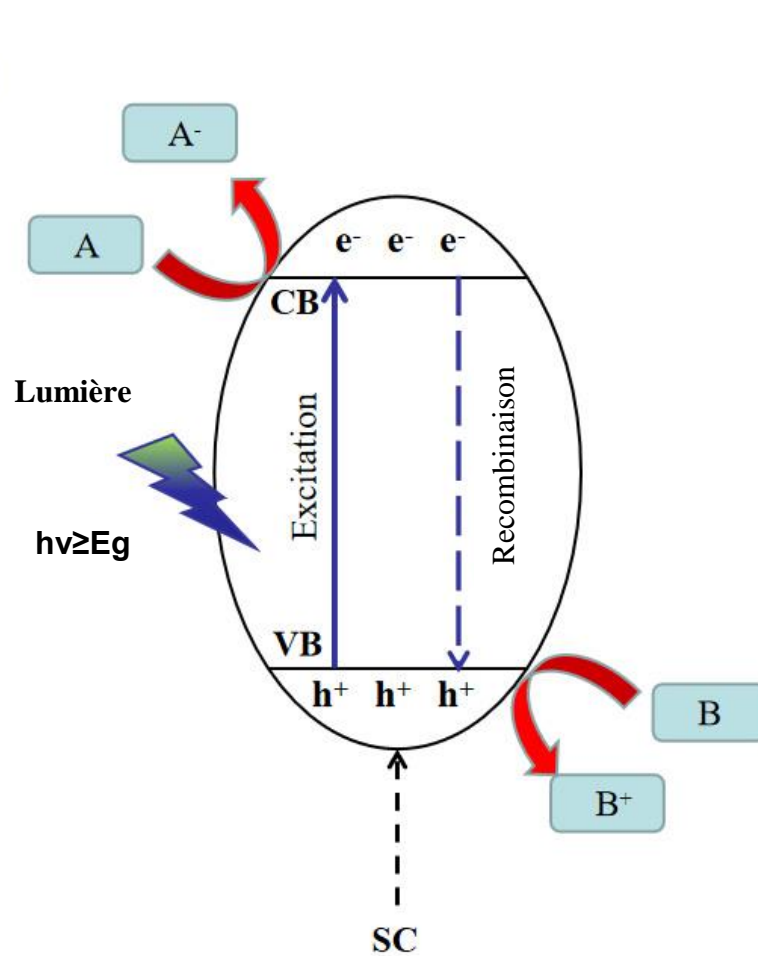


Figure I.3 : Le mécanisme du processus photocatalytique.⁵⁴

I.4.3. L'utilisation de la photocatalyse hétérogène

Les technologies basées sur la photocatalyse jouent un rôle essentiel dans la résolution des grands défis liés au changement écologique, tels que le nettoyage de l'environnement et la conversion des énergies renouvelables. Les photocatalyseurs peuvent être utilisés pour synthétiser de l'hydrogène (H₂), réduire le CO₂, ainsi que pour purifier l'eau et l'air (par exemple, par oxydation, photo-reformage de substrats organiques ou séparation de l'eau).⁵⁵

I.4.4. Les avantages et les inconvénients de la photocatalyse hétérogène

Les bénéfices et les limites de la méthode de la photocatalyse hétérogène sont résumés dans le tableau ci-dessous ⁵⁶⁻⁵⁸ :

Tableau I.1 : Les avantages et les inconvénients de la photocatalyse hétérogène

Les avantages	Les inconvénients
Détruit de nombreux types de polluants organiques.	Pas encore utilisé à grande échelle
Pas besoin de traitement supplémentaire, les polluants organiques peuvent être minéralisés en sous-produits non toxiques tels que H ₂ O, CO ₂ et acide minéral	Séparer le catalyseur ajouté sous forme de suspension ce qui augmente les coûts de traitement.
Fonctionne à basse température et aux conditions standards	La possibilité de création de produits secondaires.
Fonctionne bien sous l'exposition des différentes longueurs d'onde et peut fonctionner en utilisant l'énergie solaire	/
Les catalyseurs peuvent être réutilisés	/
fonctionne de manière stable et sélective	/
Installation simple et pas d'additifs chimiques	/

I.4.5. Les facteurs influençant la photocatalyse hétérogène

La réaction photocatalytique est un processus complexe qui implique plusieurs étapes intermédiaires. De ce fait, de nombreux facteurs peuvent affecter cette réaction⁵⁹, tels que :

I.4.5.1. Le pH de la solution

Le pH de la solution joue un rôle important dans les réactions photocatalytiques sur les surfaces particulières, car il influe sur les propriétés de charge de surface du photocatalyseur ainsi que la taille des agrégats qu'il forme. Par exemple, la surface en titane sera chargée positivement en milieu acide ($\text{pH} < 6,9$) et chargée négativement en milieu alcalin ($\text{pH} > 6,9$). Ainsi, le dioxyde de titane présentera une activité oxydante plus élevée à un pH plus bas. Cependant, un excès de H^+ dans un environnement très acide peut réduire la vitesse de réaction^{60,61}

I.4.5.2. La température de la réaction

En général, lorsque la température augmente, cela peut améliorer la recombinaison des porteurs de charge et ralentir le processus de désorption des espèces réactives adsorbées, ce qui peut entraîner une diminution de l'activité photocatalytique. Cependant, une température de réaction inférieure à 80°C peut favoriser l'adsorption, tandis qu'une réduction supplémentaire de la température de réaction à 0°C peut entraîner une augmentation de l'énergie d'activation apparente. Par conséquent, pour une minéralisation efficace du polluant organique, la plage de température idéale se situe entre 20 et 80°C ^{52,62}

I.4.5.3. La nature et la concentration du polluant

La nature et la concentration du substrat sont des facteurs importants qui influencent la dégradation photocatalytique des molécules organiques. Les molécules qui peuvent adhérer efficacement à la surface du photocatalyseur sont plus susceptibles d'être oxydées directement. Ainsi, la capacité du photocatalyseur à dégrader les aromatiques dépend du groupe substituant présent dans la molécule. Les molécules avec un groupe électroattracteur, comme le nitrobenzène et l'acide benzoïque, ont tendance à s'adsorber plus fortement dans l'obscurité que celles avec des groupes donneurs d'électrons. Au cours de la réaction photocatalytique, la concentration du substrat organique évolue au fil du temps en fonction de l'efficacité photonique. Cependant, à des concentrations élevées de substrat, l'efficacité photonique diminue et la surface du catalyseur peut devenir saturée, entraînant ainsi une désactivation du catalyseur⁵².

I.4.5.4. La taille et la structure de photocatalyseur

Il est essentiel de considérer la morphologie, la taille des particules et la taille des agglomérats lors du processus de dégradation photocatalytique, car ces paramètres sont directement liés à la couverture de surface du photocatalyseur pour les composés organiques. La vitesse de réaction est contrôlée par le nombre de photons qui frappent le photocatalyseur, ce qui implique que la réaction se produit uniquement dans la phase adsorbée du matériau photocatalytique ^{63,64}

I.4.5.5. La surface spécifique du photocatalyseur

La surface spécifique d'un photocatalyseur est un paramètre important pour son efficacité en termes de photodégradation. En effet, une augmentation de la surface spécifique du photocatalyseur se traduit généralement par une augmentation de son efficacité de photodégradation. Cela s'explique par la présence d'un plus grand nombre de sites actifs disponibles à la surface du matériau lorsque sa surface spécifique est élevée, comparativement à un matériau ayant une surface spécifique plus faible ⁶⁵.

I.4.5.6. L'intensité de la lumière

La dégradation des polluants est influencée par l'intensité lumineuse, mais son effet varie selon le niveau d'intensité. Lorsque l'intensité lumineuse est faible ($0,20 \text{ mW/cm}^2$), le taux de dégradation augmente de manière linéaire avec l'augmentation de l'intensité lumineuse (premier ordre). À des niveaux d'intensité lumineuse intermédiaires (25 mW/cm^2), le taux de dégradation dépend de la racine carrée de l'intensité lumineuse. En revanche, à des niveaux d'intensité lumineuse élevés, le taux de dégradation n'est pas influencé par l'intensité lumineuse. Cela s'explique par le fait que lorsque l'intensité lumineuse est faible, les réactions impliquant la formation d'électrons et de trous prédominent et la recombinaison électron-trou est négligeable. Cependant, lorsque l'intensité lumineuse est augmentée, la séparation des paires électron-trou entre en compétition avec la recombinaison, ce qui réduit l'effet sur la vitesse de réaction ⁶⁶.

I.4.6. Les photocatalyseurs utilisés

La photocatalyse hétérogène repose principalement sur l'utilisation de matériaux semi-conducteurs tels que des oxydes métalliques et des chalcogénures. Ces matériaux présentent une bande interdite (E_g), qui correspond à la différence d'énergie entre le haut de la bande de valence (VB) et le bas de la bande de conduction (CB). Leur bande interdite, exprimée en électronvolts (eV), s'étend du domaine de l'UV (large bande interdite) à celui de l'IR (petite bande interdite). Le tableau I.2 présente différents matériaux semi-conducteurs ainsi que leur bande interdite respective.

En convertissant les énergies de la bande interdite (en eV) en longueurs d'onde (en nm), il est possible de déterminer quelles parties du spectre solaire sont impliquées dans leur fonctionnement, ainsi que leur couleur. Par exemple, le TiO₂ apparaîtra blanc, le CdS jaune et le CuO noir⁶⁷.

Tableau I.2 : les semi-conducteurs et leurs énergies de la bande interdite.

Les semi-conducteurs	L'énergie de la bande interdite E_g (eV)	La longueur d'onde correspond λ (nm)
TiO ₂	3.2	387
ZnO	3.4	365
SnO ₂	3.8	326
Fe ₂ O ₃	2.1	590
WO ₃	2.6	477
MnO ₂	1.3	954
CeO ₂	3.2	387
CuO	1.2	1033
V ₂ O ₅	2.8	443
CdS	2.4	516
PbS	0.41	3024
ZnS	3.7	335
CuS	2.2	564
Ag ₂ S	1.0	1240
CdSe	1.8	689
PbSe	0.27	4592

I.4.7. Le photocatalyseur TiO₂

I.4.7.1. Définition

Le dioxyde de titane (TiO₂), qui est également connu sous les noms d'oxyde de titane (IV), d'anhydride titanique ou de blanc de Ti, est l'oxyde naturel du titane. Il se présente sous forme d'une poudre blanche inodore et incombustible ayant un poids moléculaire de 79,9 g/mol et une densité relative de 4,26 g/cm³ à 25°C. Le TiO₂ est une particule peu soluble qui a été largement utilisée comme pigment blanc ⁶⁸, et peut être synthétisé par diverses voies chimiques telles que le sol-gel, la précipitation, la méthode hydro/solvo-thermale et l'oxydation directe de titane métallique à l'aide d'oxydants. Différents précurseurs tels que le tétra iso-propoxyde de titane (TTIP), le tétrabutoxyde de titane (TBT) et le tétrachlorure de titane (TiCl₄) ont été utilisés pour obtenir le TiO₂. ^{68,69}

Le dioxyde de titane est largement utilisé comme photocatalyseur semi-conducteur en raison de ses excellentes propriétés optiques et électroniques, de sa haute activité photocatalytique, de sa haute stabilité chimique, de son faible coût et de son caractère non-toxique. ⁷⁰.

Les structures bien connues de TiO₂ sont l'anatase, le rutile et la brookite, comme illustré dans la figure I.4. Ces trois phases cristallines peuvent être décrites comme des structures octaédriques de TiO₆ qui partagent leurs arêtes avec d'autres structures octaédriques. L'anatase et le rutile sont de type tétragonal, tandis que la brookite est de type orthorhombique. À température et pression ambiantes, la stabilité relative des phases est dans l'ordre suivant : Rutile > Brookite > Anatase. Toutefois, cet ordre peut être modifié par les conditions ambiantes et les propriétés de l'échantillon, telles que la taille des particules, la morphologie et l'état de surface. Parmi ces phases cristallines, l'anatase de TiO₂ est connue depuis longtemps comme étant la plus photoactive en raison de sa recombinaison lente et à haute densité des porteurs de charge, de son adsorption très importante de radicaux hydroxyles en surface et de sa stabilité chimique élevée. ^{70,71}

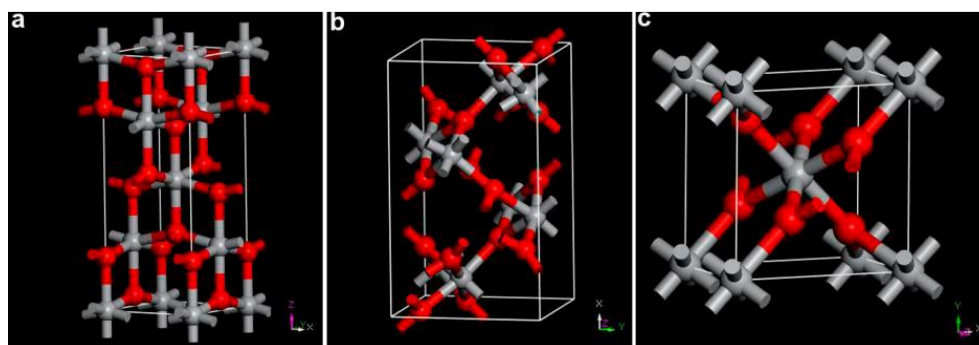
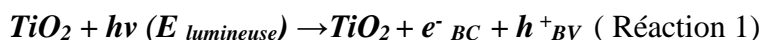


Figure I.4 : Structures cristallines de TiO₂ (a) rutile ; (b) brookite ; (c) anatase. (Les sphères grises et rouges sont respectivement des ions Ti⁴⁺ et O²⁻)

I.4.7.2. Le mécanisme de l'activité photocatalytique

La photocatalyse est un processus qui implique l'excitation d'un semi-conducteur par la lumière, qu'elle soit d'origine UV ou visible. Lorsque le semi-conducteur est exposé à des photons, il génère des radicaux libres hautement oxydants qui peuvent détruire les composés adsorbés à sa surface. Dans ce procédé, l'irradiation par la lumière UV est utilisée par une énergie photonique égale ou supérieure à l'énergie de la bande interdite de TiO_2 ($h\nu \geq 3,20 \text{ eV}$ à $\lambda \leq 380 \text{ nm}$) pour générer des paires électron-trou, qui sont les porteurs de charge nécessaires au processus (figure I.5). Lorsque l'électron se déplace de la bande de valence à la bande de conduction, il laisse un trou chargé positivement derrière lui. Ces porteurs de charge participent ensuite à des réactions d'oxydation-réduction avec des espèces adsorbées à la surface du TiO_2 , telles que l'eau, les ions hydroxyde (OH^-), les composés organiques ou l'oxygène. Le trou de la bande de valence (h^+) est fortement oxydant, tandis que l'électron de la bande de conduction (e^-) est fortement réducteur. Le porteur de charge h^+ oxyde H_2O ou l'ion OH^- en radical hydroxyle (OH^\bullet), qui est un oxydant très puissant et non sélectif. Cet oxydant attaque facilement les polluants adsorbés à la surface du dioxyde de titane ou en solution aqueuse, en les dégradant en H_2O et CO_2 . Sur la bande de conduction (CB), l'électron réduit les espèces oxygénées (O_2) adsorbées en superoxyde ($\text{O}_2^{\bullet-}$), puis subit une série de réactions pour donner le radical OH^\bullet . Les polluants organiques adsorbés sur le catalyseur sont ensuite dégradés par des réactions radicalaires successives en espèces minérales non toxiques. En résumé, le processus peut être simplifié en quatre étapes^{72,73}:

(A) : La première étape consiste à activer le TiO_2 , ce qui implique de provoquer la formation de paires électron-trou dans l'oxyde métallique par irradiation du photocatalyseur.



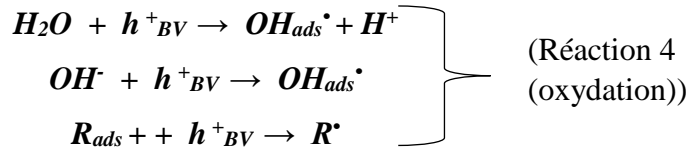
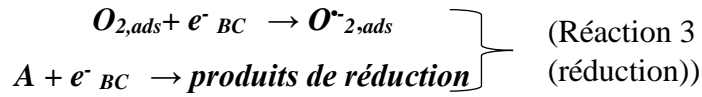
(B) : la deuxième étape, il s'agit de procéder à la séparation des électrons et des trous. Les couples électron-trou ont une durée de vie de quelques nanosecondes et leur recombinaison libère de la chaleur.



En l'absence d'accepteur et de donneur d'électrons appropriés, une réaction de recombinaison trou/l'électron se produit rapidement. Pour assurer l'efficacité de l'oxydation photocatalytique, il est crucial d'éviter cette recombinaison.

(C) : La troisième étape consiste en l'oxydation et la réduction des substances polluantes. Les charges produites se déplacent vers la surface du catalyseur et interagissent avec les molécules

adsorbées qui ont la capacité de céder ou de recevoir des électrons. Ce sont les réactions d'oxydation ou de réduction qui sont particulièrement utiles pour le processus de dépollution.



(D) : La dernière étape est : La dégradation des molécules organiques se produit lorsque les radicaux générés (OH^- , O_2^- , R^+) agissent en tant qu'oxydants et décomposent les composés adsorbés à la surface du TiO_2 , jusqu'à leur minéralisation. Les produits finaux de ce processus sont principalement de l'eau et du dioxyde de carbone, ainsi que des intermédiaires. La réaction de photocatalyse peut être exprimée sous la forme suivante :

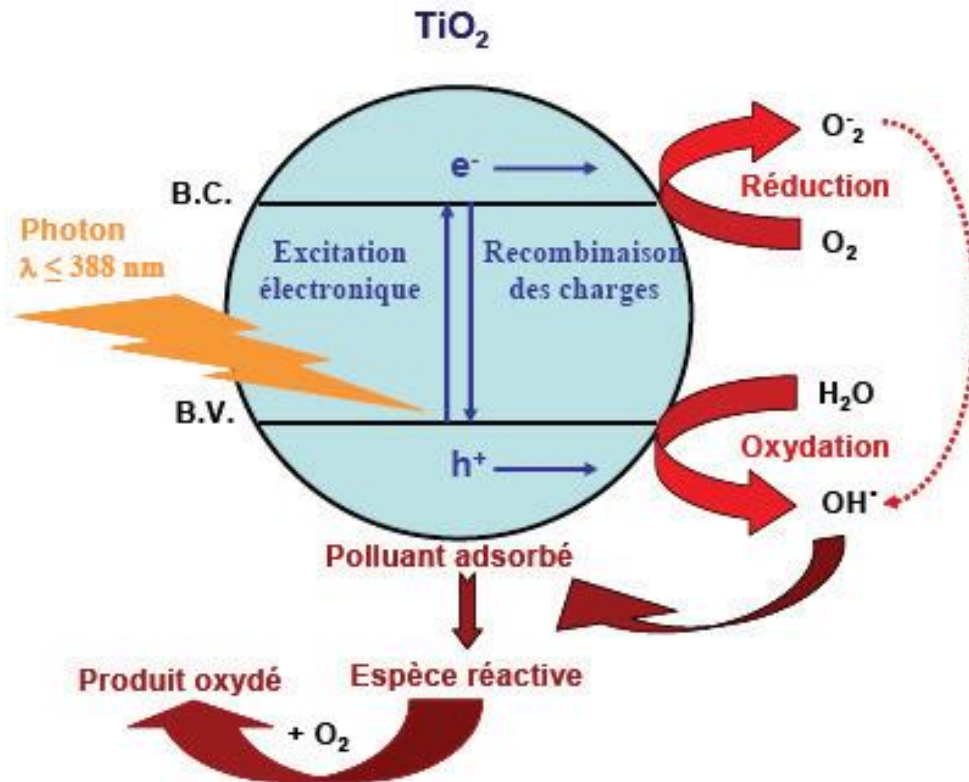
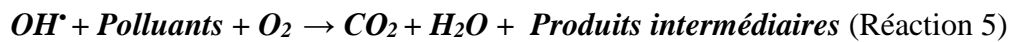


Figure I.5 : Processus photocatalytique principal dans les particules de TiO_2

I.4.7.3. Le dopage de TiO₂

La performance des réactions photocatalytiques dépend de la capacité à orienter les électrons et les trous vers les réactions d'oxydation et de réduction avant qu'ils ne se recombinent. En général, le dioxyde de titane présente une activité relativement faible dans ces réactions en raison de la recombinaison des électrons et des trous. Les chercheurs en science des matériaux s'efforcent constamment de trouver des matériaux plus importants pour améliorer l'efficacité des réactions photocatalytiques dans diverses conditions, ce qui est essentiel pour leur application industrielle à grande échelle. Pour améliorer l'efficacité des réactions photocatalytiques, il est nécessaire d'augmenter la durée de vie des électrons et des trous dans les particules de TiO₂ avant qu'ils ne se recombinent. Une méthode qui a été utilisée pour augmenter l'activité photocatalytique du dioxyde de titane dans les réactions d'oxydation organique consiste à le doper avec des matériaux métalliques ou non-métalliques.

Le dopage consiste à ajouter des atomes à la structure d'un matériau pour améliorer certaines de ses propriétés en utilisant les sites vacants et les défauts présents dans cette structure. Cette technique ne change pas complètement les propriétés de base du matériau, mais les améliore pour les adapter à des applications spécifiques.⁷⁴

I.4.7.3.1. Dopage métallique

La présence de divers ions métalliques tels que l'argent, le nickel, le cobalt, l'or, le cuivre, le vanadium, le ruthénium, le fer, le lanthane, le platine, le chrome, le cérium et le manganèse dans le dioxyde de titane a un impact sur ses propriétés, surtout sur la bande interdite, la surface, la taille des particules, les propriétés thermiques, etc., ce qui affecte l'activité photocatalytique. De plus, le dopage du dioxyde de titane permet de déplacer la réponse photoélectrique spectrale vers la région visible en diminuant l'énergie de la bande interdite. Le dopage métallique dans le dioxyde de titane favorise à la fois l'élimination des électrons de la surface des particules et leur transfert à l'oxygène moléculaire, accélérant ainsi la réaction d'oxydation photocatalytique des matières organiques. Dans le dioxyde de titane non dopé, les électrons de surface se recombinent rapidement avec les trous positifs de la bande de valence. Mais, en présence d'ions métalliques, la séparation des porteurs de charge est améliorée et le taux de réduction de l'oxygène est augmenté, ce qui renforce l'efficacité des réactions photocatalytiques.^{3,74}

I.4.7.3.2. Le dopage non-métallique

La modification du dioxyde de titane par dopage avec des éléments non métalliques tels que l'oxygène, le soufre, l'azote, le bore, le carbone, le phosphore et l'iode, améliore son efficacité

photocatalytique sous irradiation à la lumière visible. Cette amélioration est due à la forte capacité oxydante de ces éléments non métalliques. Le dopage non métallique entraîne également une augmentation du pourcentage de TiO_2 , ce qui ralentit la formation de cristaux de TiO_2 et augmente la spécificité de l'oxyde de titane. Cependant, le dopage ou la modification du TiO_2 avec des éléments non métalliques doit être réalisé avec soin pour obtenir une énergie maximale, une activité photocatalytique élevée, une durée de séparation de charge réduite et une efficacité améliorée de TiO_2 ⁷⁵

I.4.7.4. Domaines d'application de TiO_2

Le TiO_2 est présent dans une grande variété de produits tels que les peintures, les encres d'imprimerie, les plastiques, le papier, les fibres synthétiques, le caoutchouc, les condensateurs, les couleurs de peinture, les crayons, les céramiques, les composants électroniques, ainsi que dans certains produits alimentaires et cosmétiques. Son utilisation s'étend à de nombreux domaines, allant du photovoltaïque et de la photocatalyse à la photo-électrochromie et aux capteurs ⁷².

I.5. Les nanotubes de carbone

I.5.1. Définition

Les nanotubes de carbone (NTC) ont été découverts en 1991 par Sumio Iijima, qui a réussi à synthétiser les premiers nanotubes de carbone à parois multiples en utilisant une méthode simple d'évaporation à l'arc. Les NTC sont constitués d'atomes de carbone disposés en hexagones et en pentagones, avec un diamètre allant de 3 à 15 nm. Ils font partie de la sous-famille des fullerènes, un allotrope du carbone découvert en 1985. Leur nom vient de leur taille, qui est de l'ordre de quelques nanomètres. Ces énormes macromolécules sont caractérisées par leur taille, leur forme et leurs propriétés uniques. ⁷⁶

I.5.2. Structure

Le nanotube de carbone (NTC) est une forme allotropique du carbone. Sa structure se compose d'une feuille cylindrique de graphène enroulée en forme de cylindre avec un diamètre de l'ordre du nanomètre, et les atomes sont disposés en hexagones, comme dans le graphite. Les NTC se situent entre les fullerènes et le graphite dans la famille des allotropes de carbone. Les nanotubes de carbone font partie de la famille des fullerènes, qui comprend également les buckyballs (C_{60}). Contrairement aux buckyballs, qui ont une forme sphérique, les NTC sont cylindriques et peuvent avoir des extrémités ouvertes ou fermées ⁷⁷.

I.5.3. Classification des nanotubes de carbone

On distingue deux catégories de nanotubes de carbone, en fonction du nombre de couches de carbone qui les composent.

I.5.3.1. Nanotubes de carbone à paroi unique (SWCNT)

Il s'agit d'une seule couche de graphène. Il nécessite un catalyseur pour sa synthèse. Les nanotubes de carbone à paroi unique sont de faible pureté et ont une structure simple. Ils peuvent facilement être pliés ⁷⁸.

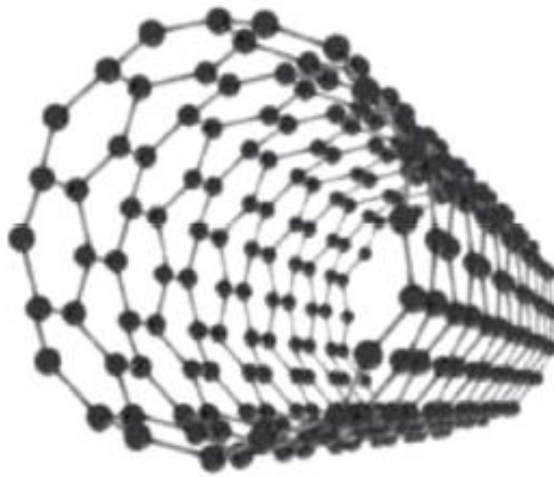


Figure I.6 : Structure des nanotubes de carbone à paroi unique

I.5.3.2. Nanotubes de carbone à parois multiples (MWCNT)

Ils sont constitués de plusieurs couches de graphène et ne nécessitent aucun catalyseur pour leur synthèse. Les MWCNT sont d'une grande pureté et présentent une structure complexe. Ils ne peuvent pas être facilement pliés ⁷⁸.

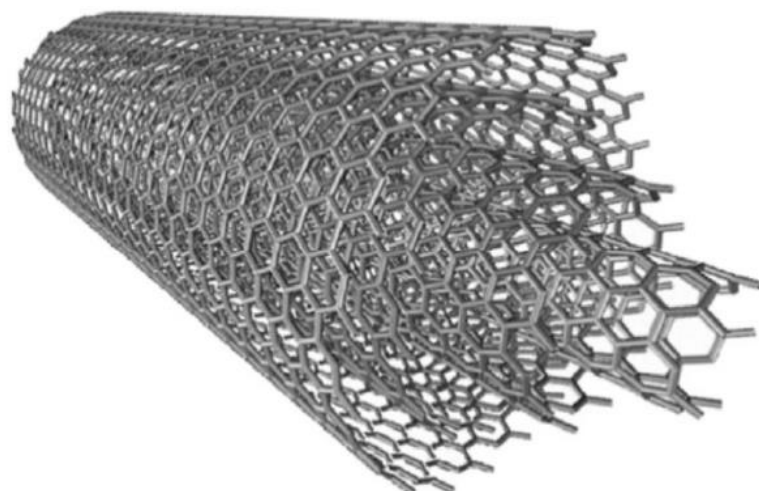


Figure I.7 : Structure des nanotubes de carbone à paroi multiples.

I.5.4. Les méthodes de la synthèse des nanotubes de carbone

Il existe trois méthodes différentes pour synthétiser les nanotubes de carbone (NTC) : la méthode de décharge à l'arc, la méthode d'ablation laser et la méthode de dépôt chimique en phase vapeur. La méthode de décharge à l'arc utilise une température très élevée ($> 3000^{\circ}\text{C}$) pour évaporer les atomes de carbone dans un plasma, formant à la fois des NTC à parois multiples et à paroi unique. Pour la préparation de NTC individuels à paroi unique, un agent catalytique tel que le cobalt, l'yttrium, le nickel ou le fer est nécessaire, alors que pour les NTC à parois multiples, l'existence d'un agent catalytique n'est pas obligatoire. La méthode de dépôt chimique en phase vapeur utilise des sources d'hydrocarbures telles que le méthane, l'éthylène, etc., tandis que la méthode d'ablation au laser implique la vaporisation du graphite dans un four électrique chauffé à 1200°C . En raison de la pureté élevée du graphite, cette dernière méthode permet d'obtenir des produits de haute qualité avec un taux de conversion élevé ⁷⁹.

I.5.5. Les propriétés des nanotubes de carbone

Les nanotubes de carbone (NTC) sont des matériaux possédant d'excellentes propriétés physiques et chimiques, telles qu'une résistance élevée à la traction, un poids ultra-léger, des structures électroniques spéciales, une stabilité thermique et chimique élevée. De plus, ils ont des propriétés électriques intéressantes, comme une conductivité variable et une haute densité de courant. Les nanotubes de carbone à paroi unique (SWCNT) peuvent fonctionner comme des transistors et servir d'interconnexions sur des dispositifs semi-conducteurs. Les NTC sont également des fils extrêmement résistants, plus rigides que l'acier, pouvant se plier sans se rompre

(SWCNT). Les NTC sont également très efficaces pour la conduction thermique et ont des propriétés de supraconductivité qui les rendent utiles dans de nombreuses applications ⁸⁰.

I.5.6. Focalisation des nanotubes de carbone

Les nanotubes de carbone ont tendance à s'agglomérer, ce qui les rend difficiles à manipuler. Pour les séparer, il est possible d'utiliser des méthodes mécaniques, telles que l'application de forces physiques, ou des méthodes chimiques, comme la fonctionnalisation covalente. Cette dernière consiste à modifier la surface des nanotubes en y ajoutant des groupes fonctionnels, tels que des groupes carboxyliques ou des groupes azotés, afin d'améliorer leur dispersion dans les matrices polymériques ou les solvants. Cette méthode leur confère également de nouvelles propriétés physiques et chimiques, les rendant plus facilement manipulables pour une large gamme d'applications technologiques ⁸¹.

I.5.7 Les applications des nanotubes de carbone

En nanotechnologie, les nanotubes de carbone (NTC) connaissent une croissance importante en raison de leur diversité d'applications. Ils ont été utilisés dans différents domaines tels que l'électronique, la science des matériaux et le stockage d'énergie, faisant l'objet de nombreuses études en nanotechnologie. Les NTC présentent des avantages tels qu'une conductivité et une capacité d'adsorption élevées, ce qui les rend utiles dans la production de composites de haute qualité, de dispositifs de conversion d'énergie, d'émetteurs de champ, de dispositifs de stockage d'hydrogène et de semi-conducteurs. Le principal défi des NTC est leur coût élevé et le fait qu'ils ne soient pas renouvelables. Récemment, certains procédés de préparation des NTC ont été développés pour réduire leur coût ⁷⁶.

I.6. Conclusion

Ce chapitre explore les problèmes environnementaux liés à la pollution de l'eau, en particulier causée par des colorants organiques, ainsi que le rôle que peut jouer la photocatalyse hétérogène dans la purification de l'eau. Nous examinerons également les caractéristiques des nanotubes de carbone et du TiO₂ qui interviennent dans ce processus. Dans le chapitre II, nous aborderons la manière d'améliorer les propriétés photocatalytiques de ces matériaux en préparant un matériau composit

Chapitre II : Partie expérimentale

II.1.Introduction

Les polluants organiques constituent une préoccupation majeure pour la santé publique et l'environnement. Au cours des dernières années, d'importants progrès ont été réalisés dans le développement de nouveaux photocatalyseurs visant à éliminer ces polluants de manière efficace, peu coûteuse et en utilisant la lumière visible. Dans ce chapitre, nous présentons d'abord la synthèse des photocatalyseurs MnO-TiO₂/x-MWCNT, où x prend les valeurs de 1, 2, 5 et 10 %, ainsi que leur caractérisation réalisée à l'aide de techniques telles que la diffraction des rayons X (DRX), la spectrométrie de fluorescence X et la spectrophotométrie UV-vis.

II.2.Matériels et produits utilisés

II.2.1. Produits chimiques utilisés

Dans cette expérience on a besoin de ces produits indiqués dans le tableau II.1.

Tableau II.1 : Produits chimiques utilisés

Produits	Formule chimique	Masse molaire(g/mol)	Pureté
Nanotubes de carbone multi parois	MWCNTs	-	>90%
Tétra iso-propoxyde de titane.	TiO ₄ C ₁₂ H ₂₈	284.26	98%
Acétate de manganèse tétrahydraté	Mn(CH ₃ CO ₂) ₂ , 4H ₂ O	245.09	-
Acide nitrique	HNO ₃	63.01	65%
Ethanol	C ₂ H ₅ OH	46	≥99.8%
Hydroxyde de sodium	NaOH	40	-
Bleu de méthylène	C ₁₆ H ₁₈ ClN ₃ S, x H ₂ O	319.85	-

II.2.2. Matériels et verreries utilisés

La synthèse du nano-composite MnO-TiO₂/x-MWCNT et le suivi de la cinétique de décoloration du colorant Bleu de Méthylène requièrent les matériels et les verreries suivants :

II.2.2.1. Les verreries

- Béchers.
- Ballon à fond plat et col rodé.
- Fioles jaugées : 100 ml, 250 ml et 1000 ml
- Erlenmeyer 250 ml

- Eprouvette 10 ml
- Pipettes gradées : 5 ml et 25 ml
- Pipettes Pasteur.
- Verres de montre

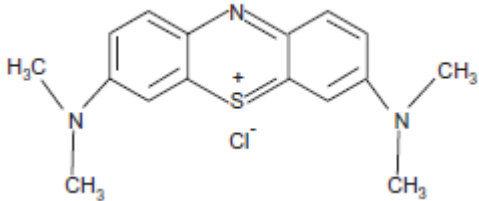
II.2.2.2. Les matériels

- ❖ Balance analytique. (Explorer Ex.324).
- ❖ Bain à ultrasons (Elmasonic S60H).
- ❖ Agitateurs magnétique.
- ❖ Etuve (Mettler UN30).
- ❖ Agitateur à pince (orbital).
- ❖ pH mètre de paillasse.
- ❖ Papier pH.
- ❖ Centrifugeuse SIGMA 1-16
- ❖ Spectrophotomètre Cary 60 UV-vis.
- ❖ Chambre UV (365 nm).

II.3. Les propriétés de Bleu de méthylène utilisé

Le colorant utilisé en tant que polluant organique dans cette étude est le bleu de méthylène. Les caractéristiques de ce colorant, telles que ses propriétés physico-chimiques et sa structure, sont présentées dans le tableau II.2.

Tableau II.2 : Les propriétés physico-chimiques de Bleu de Méthylène²⁹

Formule chimique	C ₁₆ H ₁₈ N ₃ ClS
Indice de couleur (CI)	52015
Masse molaire	319.85 g/mol
Solubilité d'eau	42.6 g/l à 25°C
PKa	3.8
Point de fusion	105°C
λ max	665 nm
Structure	

II.4. Préparation de composite MnO-TiO₂ / x- MWCNT

II.4.1. L'oxydation des nanotubes de carbone multi-paroi

L'oxydation des nanotubes de carbones multi-parois a été réalisée en vue d'éliminer les impuretés, déboucher les sites, ouvrir les extrémités, introduire des groupements fonctionnels et augmenter le volume des pores et de la surface, ce qui permet l'adsorption des espèces sur les nanotubes de carbone en tant que support de matériau. La première étape de ce travail a été l'activation chimique des nanotubes de carbone à partir de groupements carboxyliques. L'une des méthodes courantes pour l'oxydation chimique des nanotubes de carbone est l'utilisation d'acide nitrique. Pour ce faire, 0,5 g de nanotubes de carbones multi-parois (d'une pureté > 90%) ont été introduits dans un ballon monocolle de 500 ml. Ensuite, 100 ml d'acide nitrique (HNO₃) d'une concentration de 3 mol/L ont été ajoutés à la poudre. Le mélange a été placé dans un bain à ultrasons (Elmasonic S60H 220-240v /F50-60Hz/P550W) pendant 6 heures à une température de 70°C pour une bonne dispersion. Après refroidissement, le mélange a été filtré sous vide sur une membrane de 0,22 micromètres (de type GS) et lavé plusieurs fois à l'eau distillée jusqu'à atteindre un pH neutre. Le solide obtenu a été séché à l'air puis à l'étuve à 100°C pendant 6 heures.⁸² (figure II.2)

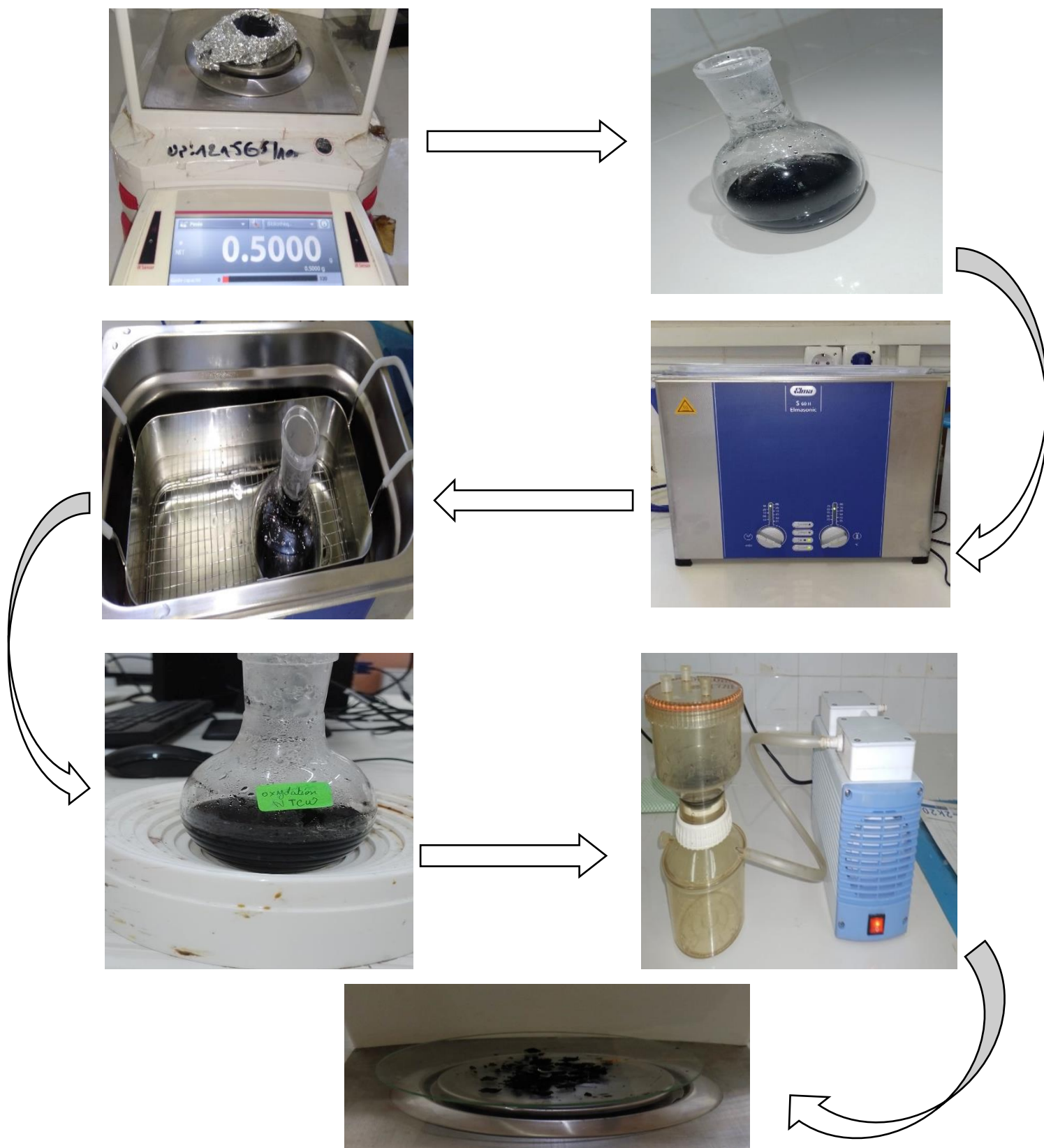


Figure II.1 : Montage de l'activation chimique des nanotubes de carbones multi-parois (MWCNT)

II.4.2. Préparation des nanocomposites MnO-TiO₂ / x- MWCNT

Les nano-composites MnO-TiO₂/x-NTC (x=1, 2, 5, 10 %) ont été synthétisés par un processus sol-gel. Des quantités spécifiques de tétra-iso-propoxyde de titane 98% (TiO₄C₁₂H₂₈) et d'acétate de manganèse tétra-hydraté (Mn(CH₃CO₂)₂, 4H₂O) ont été mélangées avec de l'éthanol dans un bécher de 100 ml. Ensuite, différentes quantités de nanotubes de carbone multi-parois NTC (5, 10, 25 et 50 mg, équivalentes à 1 %, 2 %, 5 % et 10 % de NTC) ont été ajoutées à la solution. Le mélange a été dispersé en utilisant un bain à ultrasons (Elmasonic S60H, 220-240 V, F50-60Hz, P 550W) pendant 30 minutes. Ensuite, l'agent de précipitation, l'hydroxyde de sodium (NaOH), à une concentration de 1 mol/L en solution, a été ajouté goutte à goutte sous agitation jusqu'à ce que le pH atteigne 9. La solution a été continuellement agitée à température ambiante pendant 3 heures, suivie d'un vieillissement à température ambiante pendant 12 heures. Les précipités obtenus ont été filtrés sur Büchner et lavés plusieurs fois à l'eau distillée pour éliminer les résidus et les impuretés jusqu'à ce que le pH atteigne la neutralité. Les produits ont été séchés au four à 100°C pendant 6 heures puis calcinés à 450°C pendant 2 heures.^{83,84} (figure II.2)

Les quantités utilisées

Tableau II.1 : Les différentes quantités utilisées pour la synthèse des nanocomposites.

Produit	Mno-TiO ₂ (MTiO ₂)	MnO-TiO ₂ / x-MWCNT (MTiO ₂ /x-NTC)
Tétra iso-propoxyde de titane	7 ml	3,5 ml
Acétate de manganèse	48,7 mg	24,4 mg
Ethanol	20 ml	10 ml
MWCNT	0	5 / 10 / 25 / 50 mg

La synthèse de TiO₂ est réalisée de la même manière en l'absence d'acétate de manganèse et de nanotubes de carbone.

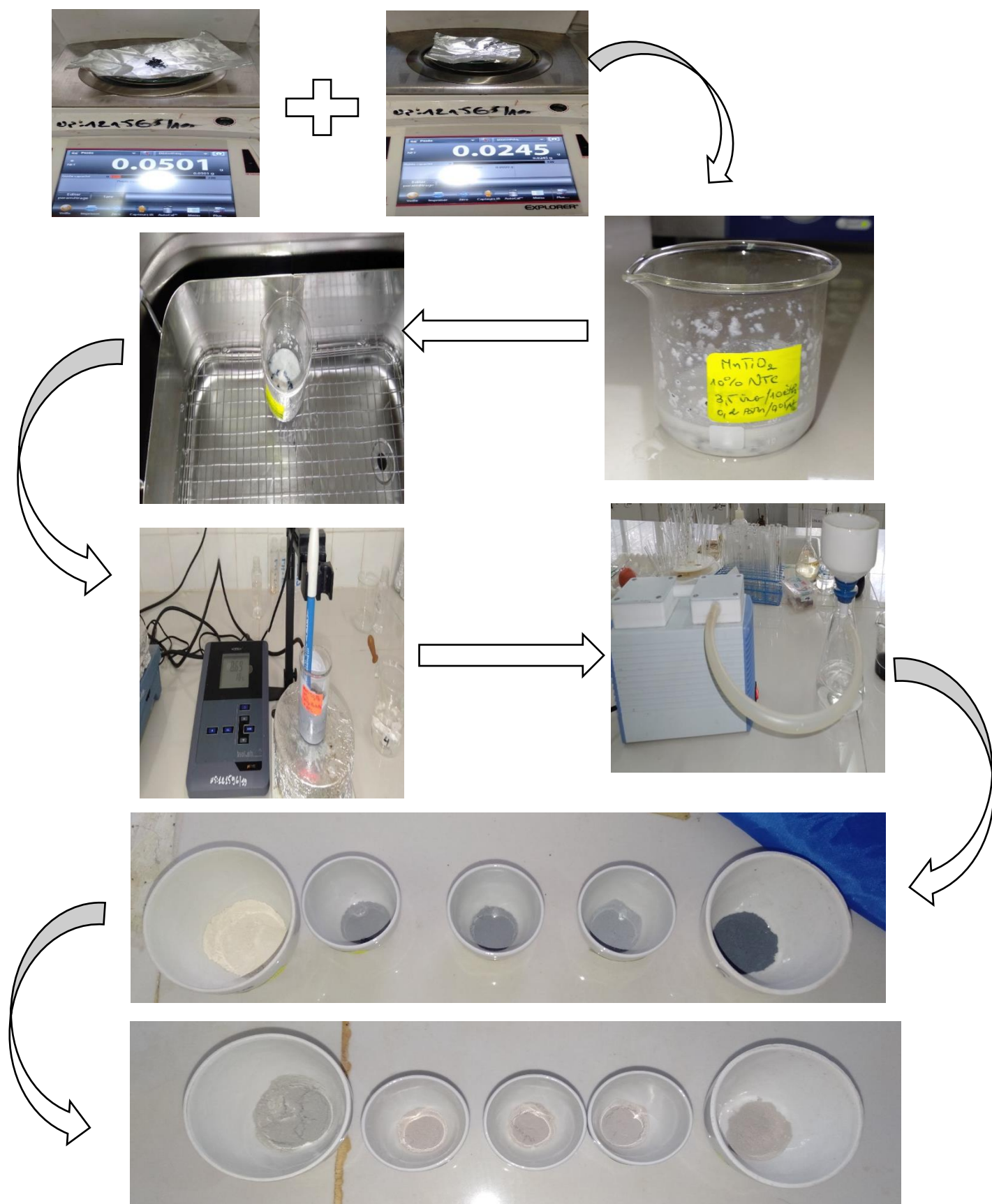


Figure II.2 : Montage de la synthèse $\text{MTiO}_2/x\text{-NTC}$

II.5. Les techniques de caractérisation

II.5.1. La diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique très courante qui permet d'analyser et d'identifier les structures moléculaires et cristallines, telles que les composés inorganiques, les minéraux, les nanomatériaux, les argiles, etc. Cette technique repose sur l'interférence constructive des rayons X monochromatiques et d'un échantillon cristallin. La DRX est largement utilisée en chimie, en biochimie, en physique et dans d'autres domaines scientifiques.⁸⁵

- **Principe**

La technique de diffraction des rayons X (DRX) permet de déterminer la structure cristalline des échantillons. Pour cela, un tube à rayons cathodiques génère des rayons X polychromatiques qui sont filtrés à travers un monochromateur pour produire un rayonnement monochromatique. Ce rayonnement frappe les plans atomiques (h k l) du solide, créant des faisceaux diffractés, transmis, réfractés, diffusés et absorbés selon la loi de Bragg. Cette loi est donnée par la relation suivante :

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

Où : n : est un nombre entier appelé ordre de diffraction.

λ : est la longueur d'onde des rayons X

d : est la distance entre les plans cristallins (h k l)

θ : est l'angle de diffraction.

Les rayons X diffractés sont ensuite détectés, traités et comptés. Pour balayer l'échantillon, on doit atteindre un réseau en raison de l'orientation aléatoire du matériau en poudre. En comparant les distances entre les plans cristallins (h k l) d avec des modèles de référence qui sont disponibles dans une base de données, on peut identifier le composé car chaque composé a un ensemble de distances d unique.⁸⁵

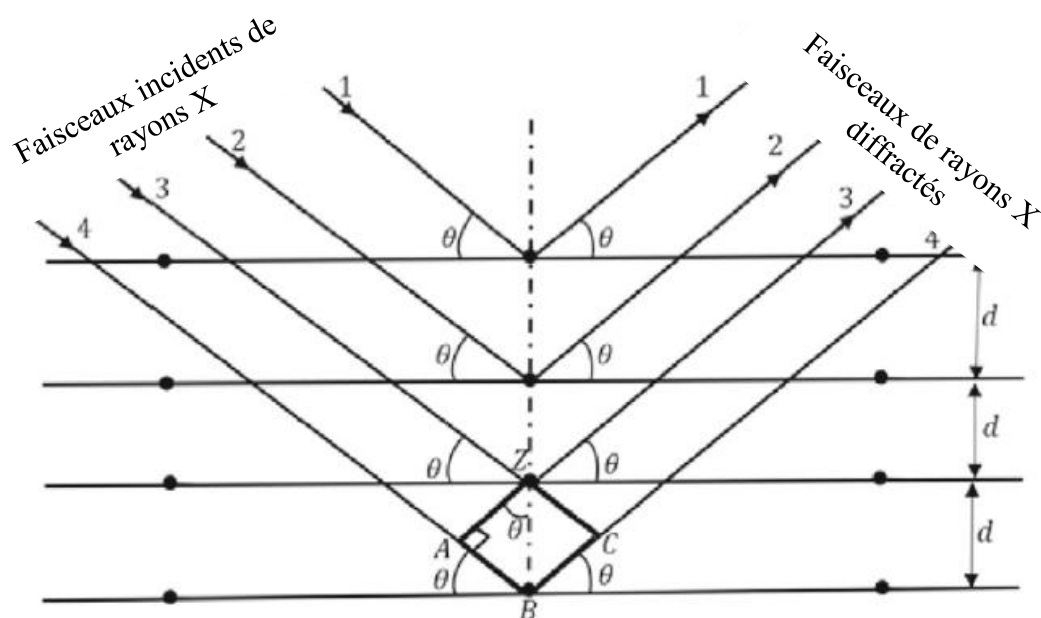


Figure II.3 : Schéma de diffraction des rayons X.⁸⁶

II.5.2. La spectrométrie de fluorescence X

La spectrométrie de fluorescence des rayons X (FRX) est une méthode qui permet d'obtenir des informations qualitatives et quantitatives sur la composition des matériaux en se basant sur la distribution d'énergie et d'intensité du rayonnement caractéristique émis lorsqu'ils sont irradiés par un faisceau de rayons X. Cette méthode est rapide et hautement automatisée, ce qui la rend très pratique pour l'analyse quantitative de divers matériaux. Les limites de détection varient en fonction de l'élément, de la composition de la matrice et du spectromètre utilisé, et se situent généralement entre 10^{-3} et 10^{-10} %. La détermination de n'importe quel élément ($Z > 4$) est possible en utilisant la spectrométrie de fluorescence des rayons X en phase solide ou liquide^{87,88}

- **Principe**

La technique FRX consiste à utiliser une source de photons de rayons X pour exciter les atomes d'un échantillon. Les photons sont suffisamment énergétiques pour ioniser les électrons de la couche interne des atomes, créant ainsi des atomes instables avec une orbitale interne vide. Pour retrouver une configuration énergétique stable, ces atomes se désintègrent immédiatement en émettant un photon X lorsqu'un électron d'une orbitale externe remplit l'orbitale interne vide. Cette émission de photon X correspond à la différence d'énergie entre les deux états électroniques impliqués dans la transition. Il existe trois séries de lignes de rayons X importantes qui peuvent être émises à la suite de ce mécanisme d'excitation. Ces séries correspondent à l'ionisation des électrons des orbitales K, L ou M⁸⁹. (Figure II.4)

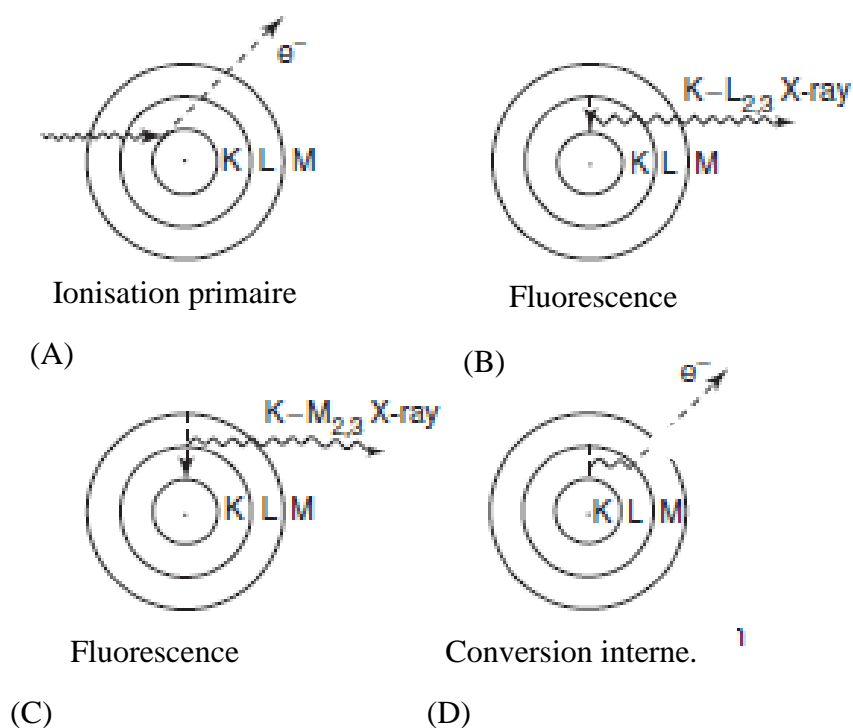


Figure II.4 : Mécanisme de la fluorescence X⁸⁹.

II.5.3. La spectroscopie Ultraviolet (UV-vis)

La spectroscopie UV est une méthode physique d'analyse qui permet de mesurer l'absorption ou la réflexion des régions du spectre électromagnétique correspondant à l'ultraviolet et au visible (la région de longueur d'onde de 190 à 800 nm du spectre électromagnétique). Elle est aussi connue sous le nom de spectrophotométrie UV-visible (UV-Vis ou UV/Vis). Cette technique est très répandue dans de nombreux domaines grâce à sa simplicité d'utilisation et à son faible coût. Pour être utilisée, l'échantillon doit contenir un chromophore capable d'absorber dans la gamme UV-Vis. Les paramètres mesurés lors de cette analyse sont l'absorbance (A), la transmission (%T) et la réflectance (%R), qui varient en fonction de la longueur d'onde.⁹⁰

- **Principe**

Lorsqu'une molécule est exposée à un rayonnement dans la région visible ou ultraviolette, cela peut entraîner une transition électronique à l'intérieur de sa structure. Cette absorption de lumière provoque un changement d'état électronique des molécules de l'échantillon, qui passent de leur état fondamental à un état excité. En utilisant la spectroscopie, on peut obtenir les spectres d'absorbance des composés en solution. Ce qui est observé en spectroscopie, c'est l'absorbance de l'énergie lumineuse ou du rayonnement électromagnétique qui excite les électrons de l'état fondamental au premier état excité singulet du composé ou du matériau. La plage d'énergie UV-visible pour le

spectre électromagnétique se situe entre 1,5 et 6,2 eV, ce qui correspond à une plage de longueurs d'onde de 800 à 200 nm.⁹¹

Dans la spectroscopie d'absorbance, la loi de Beer-Lambert est un principe fondamental. Cette loi stipule que l'absorbance d'une solution (A) est directement proportionnelle à la concentration de l'espèce absorbante (c) dans la solution et à la longueur du trajet optique (b), et est décrite par l'équation suivante ⁹²:

$$A = \varepsilon \cdot b \cdot c$$

Le coefficient d'absorption molaire (ε) est une constante pour une espèce donnée et dépend de la longueur d'onde utilisée. Il convient de noter que cette loi est valable pour des concentrations diluées, où l'absorption est proportionnelle à la concentration. Dans des conditions de concentration plus élevée, d'autres effets tels que la solvataion, la complexation ou l'agrégation moléculaire peuvent influencer l'absorption.⁹⁰

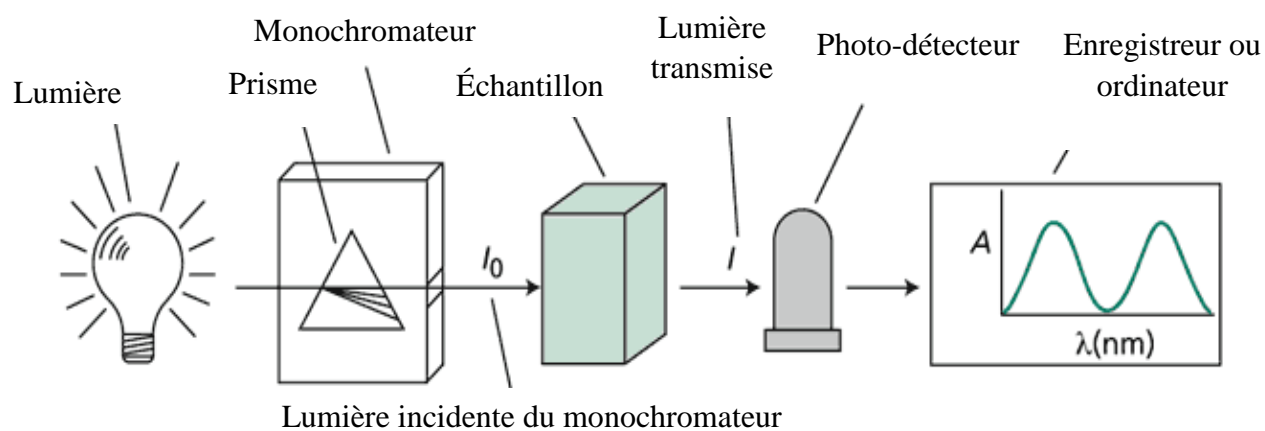


Figure II.5 : Schéma de principe du spectrophotomètre UV.⁹²

II.6. Conclusion

Ce chapitre décrit les différents protocoles utilisés pour la synthèse des composites, ainsi que les techniques employées pour les caractériser. Les résultats de ces études sont présentés dans le chapitre suivant, qui traite également de leur application pratique pour la décoloration du bleu de méthylène.

Chapitre III : Résultats et discussion

III.1. Introduction

Ce chapitre présente les résultats de la caractérisation des nanocomposites synthétisés en utilisant la diffraction des rayons X (DRX), et la spectrométrie de fluorescence X, nous examinerons l'application photocatalytique de ces nanocomposites sur le bleu de méthylène à l'aide de la spectrophotométrie UV-vis, suivi d'une discussion sur les résultats obtenus.

III.2. Caractérisation des matériaux

Dans ce travail, deux méthodes de caractérisation différentes ont été utilisées pour l'analyse des nanocomposites $\text{MTiO}_2/\text{x-NTC}$. La technique de diffraction des rayons X (DRX) a été utilisée pour confirmer la présence des différentes phases du composite, et la spectrométrie de fluorescence X (FRX) a été utilisée pour déterminer la composition chimique des matériaux.

III.2.1. La Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X des échantillons a été effectuée à l'aide d'un diffractomètre PANalytical EMPYREAN. Les données ont été enregistrées dans une plage angulaire (2θ) de 10° à 80° en utilisant une radiation $K\alpha$ du cuivre ($\lambda_{\text{Cu } K\alpha 1} : 1,54056 \text{ \AA}$). Les données de diffraction ont ensuite été analysées à l'aide du logiciel Panalytical X'Pert High Score Plus. Les phases cristallines ont été déterminées en comparant les modèles enregistrés avec la base de données PDF4 (Powder Diffraction Files).

III.2.1.1. Le composite MnO-TiO_2

La figure III.1 représente le diffractogramme du MnO-TiO_2 (MTiO_2). Le diffractogramme montre la présence des pics de diffraction de TiO_2 qui sont situés aux positions $2\theta = 25.27^\circ, 36.88^\circ, 37.69^\circ, 47.98^\circ, 53.76^\circ, 55^\circ, 62.65^\circ, 68.59^\circ, 70.19^\circ$ et 74.9° correspondant aux plans de diffraction (hkl) suivants : (101), (103), (004), (200), (105), (211), (204), (116), (220) et (215) de la structure anatase, respectivement à la fiche n° (PDF 96-901-5930). L'absence d'autres pics est peut-être expliquée par la haute cristallinité de la phase anatase, et l'influence négligeable de l'ajout du manganèse sur la structure de TiO_2 .

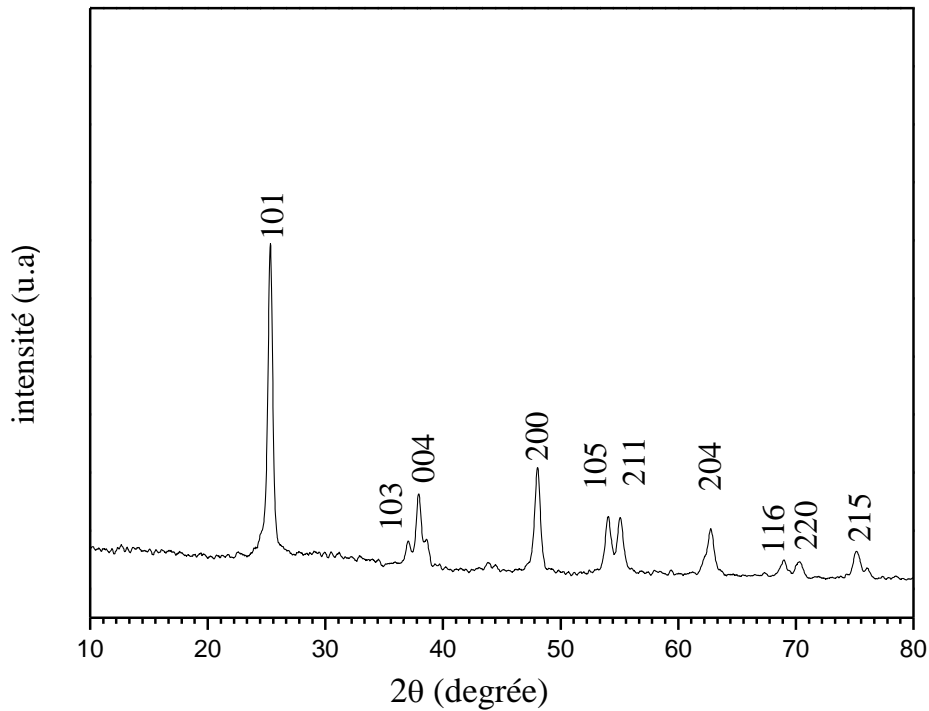


Figure III.1 : Le diffractogramme de MTiO₂.

III.2.1.2. Les composites MTiO₂/NTC

La figure III.2 représente les spectres des rayons X de MnO-TiO₂ (MTiO₂) et des différents composites MTiO₂/x-NTC, où x prend les valeurs 1, 2, 5 et 10 %, respectivement. Les diffractogrammes de ces composites présentent les mêmes pics que MTiO₂, qui correspondent à la phase anatase de TiO₂. Les autres pics de diffraction aux positions $2\theta = 30.96^\circ$, 32.98° , 33.7° et 34.6° correspondents aux plans (100), (110), (111), et (023) peut être attribué à la phase Husmanite du manganèse (Mn₃O₄, PDF : 96-151-4242). Donc on constate que le manganèse dans les composites contenant les NTC a cristallisé sous forme de la structure Husmanite. Ainsi deux autres pic aux positions 25.60° et 43.40° correspondents aux nanotubes de carbone⁹³.

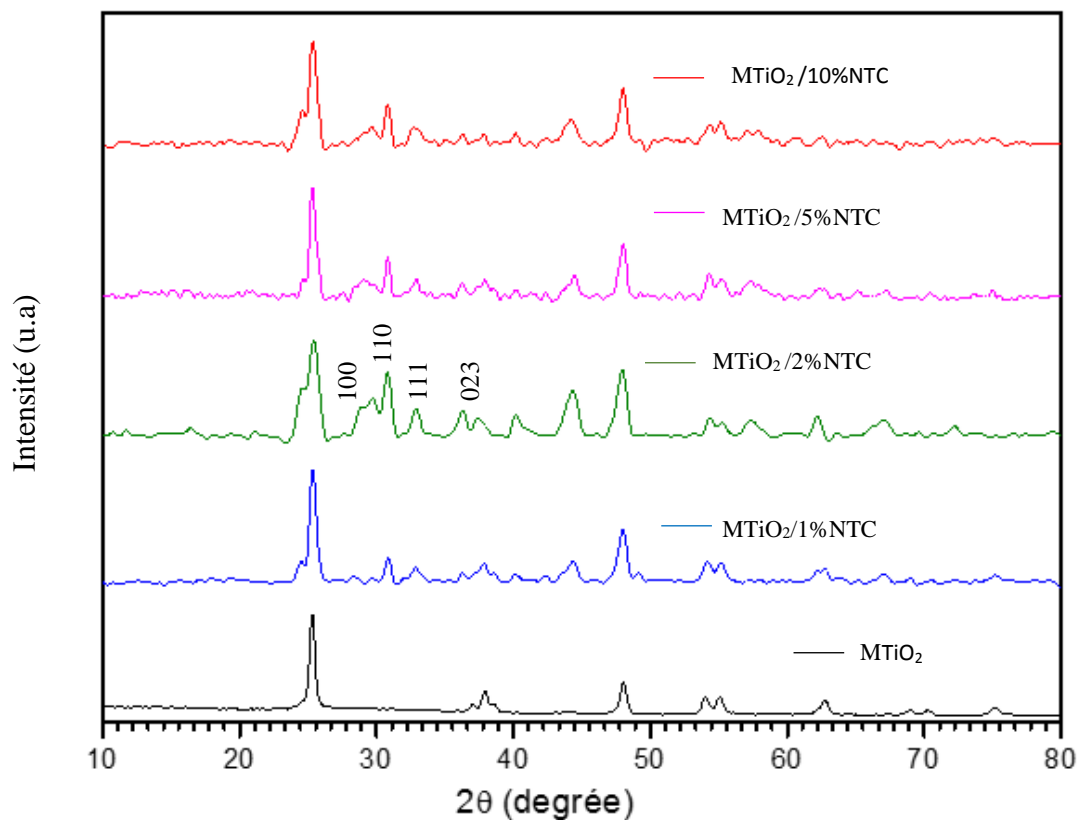


Figure III.2 : Les diffractogrames des différents composites

Les données des spectres de diffractions des rayons X nous ont permis d'estimer approximativement la taille moyenne des cristallites en utilisant la formule de Debye Scherrer⁹³:

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos\theta}$$

Où :

D : Diamètre des cristallites ;

λ : Longueur d'onde ;

β : Largeur à mi-hauteur d'une raie de diffraction ;

θ : Abscisse angulaire du maximum de la raie.

Le tableau III.1 indique les tailles moyennes des cristallites pour les différents composites.

Tableau III.1 : Les tailles moyennes des cristallites pour les différents composites.

Composites	2θ (degré)	β (degré)	D (nm)
MTiO ₂	25,3127	0,4955	16,4300
MTiO ₂ C 1%	25,3657	0,5064	16,0768
MTiO ₂ C 2%	25,3464	0,8578	9,4917
MTiO ₂ C 5%	25,3282	0,8637	9,4266
MTiO ₂ C 10%	25,3163	0,9502	8,5685

D'après le tableau III.1, on observe une diminution de la taille des cristallites lorsque la quantité de NTC (nanotubes de carbone) augmente, ce qui suggère une influence de ces derniers sur la taille des cristallites. Cette diminution pourrait être expliquée par l'augmentation de la surface spécifique de MTiO₂ avec l'augmentation de pourcentage de dopant NTC⁹⁴

III.2.2. La spectrométrie de fluorescence X

La technique d'analyse utilisée pour déterminer la composition élémentaire des photocatalyseurs était la fluorescence X, effectuée à l'aide d'un spectrophotomètre HORIBA scientifique MESA-50. Les résultats de cette analyse ont permis de déterminer les concentrations massiques des éléments présents dans les photocatalyseurs TiO₂ et MTiO₂, comme illustré sur la figure III.3.

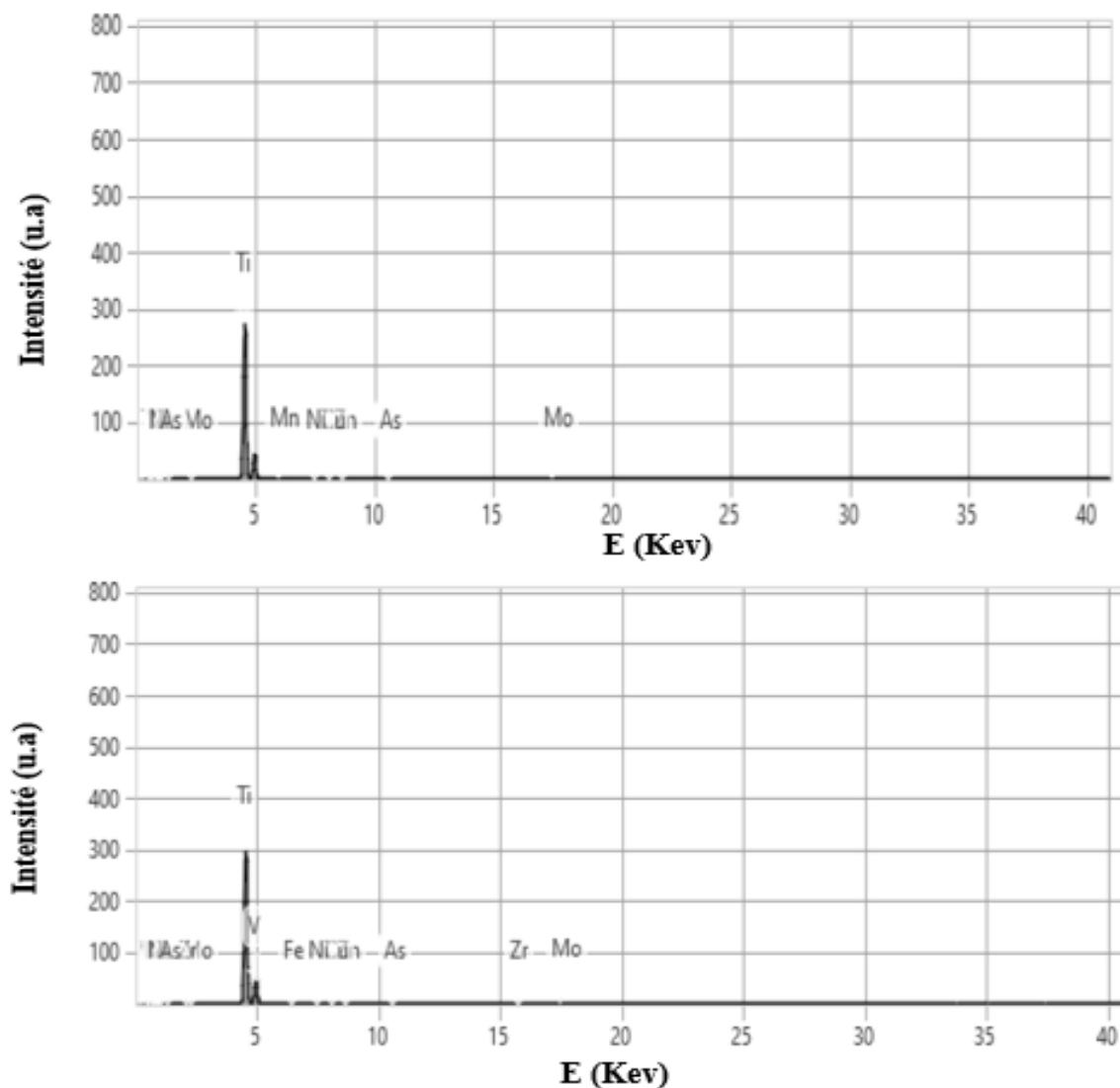


Figure III.3 : Les spectres de FRX de (a) : TiO_2 , (b) : MTiO_2

L'analyse par fluorescence X de TiO_2 a confirmé la pureté de ce dernier avec la présence des traces de quelques autres métaux. Pour le deuxième échantillon l'analyse confirme que le Mn a été ajoutée avec succès au TiO_2 pour former le MnO-TiO_2 (MTiO_2).

Les tableaux III.2 et III.3 présentent les proportions des différents éléments des deux catalyseurs le TiO_2 et le MTiO_2 respectivement.

Tableau III.2 : Les proportions des différents éléments de TiO₂.

Élément	Concentration (wt%)
Ti	98.4469
V	1.0094
Mo	0.3335
Fe	0.1029
Zn	0.0552
Zr	0.0268
Cu	0.0162
Ni	0.0079
As	0.0011

Tableau III.3 : Les proportions des différents éléments de MTiO₂.

Élément	Concentration (wt%)
Ti	97.8491
Mn	1.7086
Mo	0.3433
Zn	0.0753
Cu	0.0143
Ni	0.0062
As	0.0032

III.3. L'étude spectrophotométrique du Bleu de méthylène (BM)

L'étude spectrophotométrique du bleu de méthylène permet de déterminer la concentration d'une solution de ce composé.

III.3.1. Détermination de la longueur d'onde d'absorption maximale (λ_{\max})

Avant d'étudier la décoloration cinétique du colorant BM en présence du nanocomposite MTiO₂/NTC, il est important de déterminer sa longueur d'onde maximale (λ_{\max}). Pour cela, on analyse le spectre d'absorption d'une solution de bleu de méthylène (BM) à une concentration de 8 ppm. Le spectre a été obtenu en effectuant un balayage spectral du colorant BM sur une plage de

longueurs d'onde allant de 200 à 800 nm. Le spectre ainsi obtenu montre trois bandes d'absorption différentes : une première dans le domaine ultraviolet (UV) à $\lambda=290$ nm et les deux autres dans le domaine visible (Vis) à $\lambda=610$ nm et $\lambda=665$ nm. En se basant sur ce spectre qui est illustré dans la figure III.4, on peut déduire que la longueur d'onde d'absorption maximale du colorant est de $\lambda_{\max}=665$ nm.

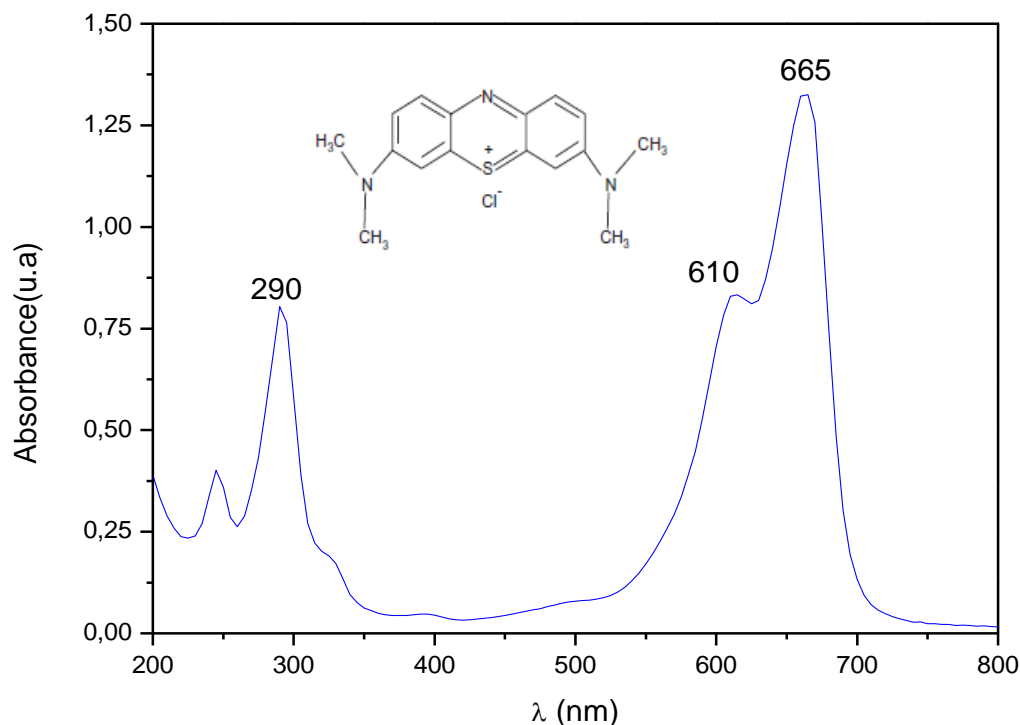


Figure III.4 : Le spectre d'absorption UV-visible d'une solution de BM ($[BM]=8$ ppm, T ambiante et pH= 6).

III.3.2. La courbe d'étalonnage

Le tableau III.4 présente les concentrations des solutions diluées obtenues à partir de la solution mère de colorant BM, dont la concentration est de 1 g/L, ainsi que les absorbances moyennes mesurées.

Tableau III.4 : Valeurs de la concentration et de l'absorbance de la courbe d'étalonnage.

C (ppm)	0	1	2	4	6	8	10	12
Abs (u.a)	0	0.3017	0.5420	0.8664	1.2601	1.3665	2.0439	2.2960

Les échantillons ont été analysés à l'aide d'un spectrophotomètre Cary 60 UV-visible. En traçant la courbe d'étalonnage du bleu de méthylène, nous avons obtenu une droite passant par l'origine, ce qui nous a permis de vérifier la loi de Beer-Lambert et de déterminer les plages de concentrations pour lesquelles cette loi est respectée (figure III.5).

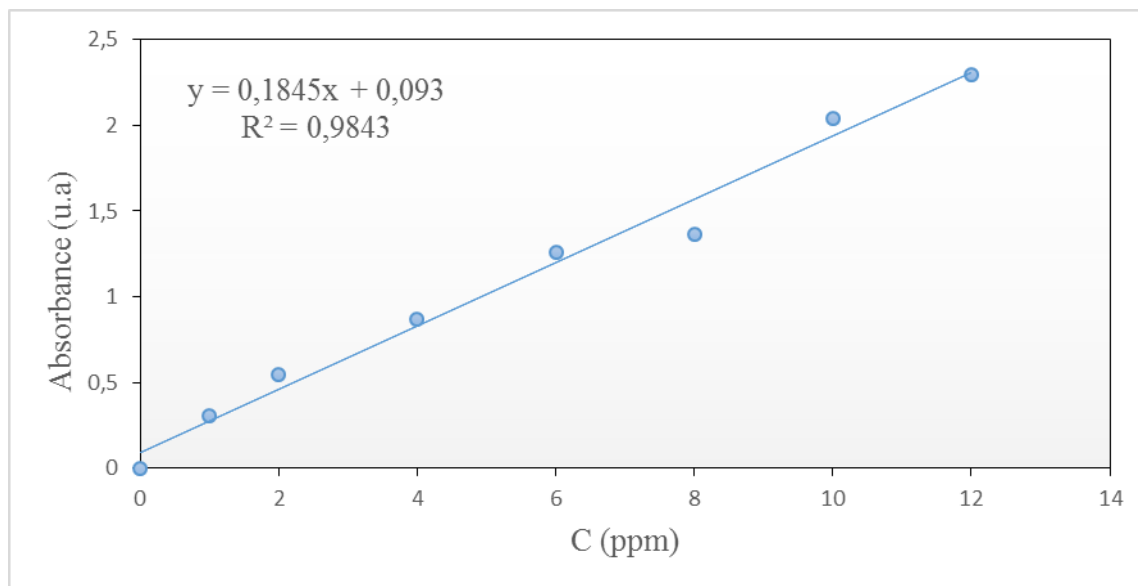


Figure III.5 : Courbe d'étalonnage de bleu de méthylène (BM).

III.4. L'étude photocatalytique de BM

III.4.1. Irradiation en lumière polychromatique

Les expériences ont été menées dans un réacteur cylindrique en Pyrex d'une capacité de 500 ml. Une lampe Philips TLAD 15W 05, émettant des longueurs d'onde dans les domaines UV-Visible entre 300 et 450 nm, a été utilisée comme source de lumière et placée à 15 cm du bord du réacteur. Le récipient en Pyrex et les sources lumineuses sont placés à l'intérieur d'une chambre fermée pour empêcher toute radiation UV.

III.4.2. Suivi UV-Vis de la photodégradation de BM

L'activité photocatalytique a été évaluée en mesurant la dégradation du Bleu de méthylène dans une solution aqueuse de 250 ml contenant 0,125 g de photocatalyseur et une concentration en BM égale à 8 ppm et à un pH=6. Pour atteindre l'équilibre d'adsorption-désorption, la suspension a été agitée dans l'obscurité pendant 30 minutes. Ensuite, les expériences ont été soumises sous irradiation UV-Visible pendant 180 minutes. A différents intervalles de temps, 3 ml de suspension ont été prélevés et centrifugés à 10000 tr/min pendant 16 minutes pour séparer les particules de composite. Les échantillons obtenus ont été analysés à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Vis Carry

60 en balayant de 200 à 800 nm pour mesurer l'absorbance à la longueur d'onde caractéristique (665 nm) de chaque solution de BM. La dégradation photocatalytique du BM est représentée dans la figure III.6.

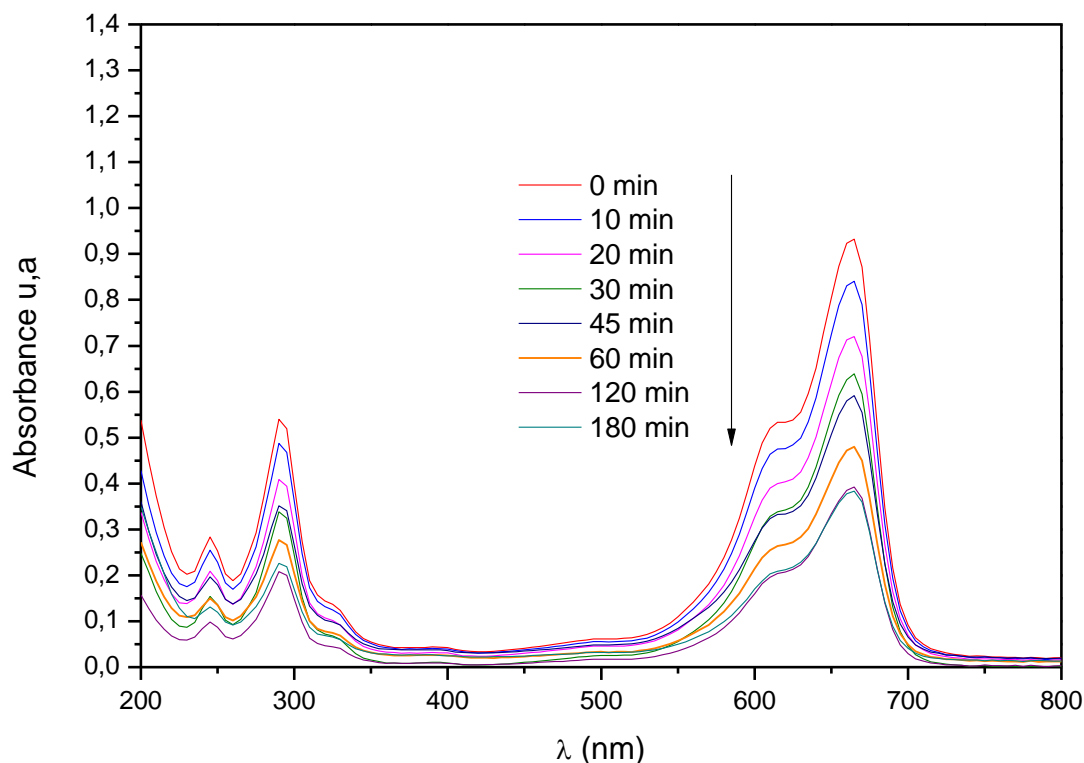


Figure III.6 : Evolution UV-Visible de la photodégradation de BM.

([BM] = 8 ppm, T= ambiante, pH libre, MTiO₂/NTC 2%)

La figure III.6 présente Evolution UV-Visible de la photodégradation-d'une solution de bleu de méthylène (BM) irradiée en présence de photocatalyseur MTiO₂/NTC 2% à différents temps. On observe une forte diminution de l'absorbance du BM à 665 nm au cours des 30 premières minutes, suivie d'une diminution plus légère qui tend à se stabiliser vers la fin de la réaction. Ce phénomène suggère que l'efficacité des photocatalyseurs dans la dégradation du BM pourrait être limitée par l'adsorption des molécules intermédiaires formées lors de la photo-réaction, qui entraînent en compétition avec les molécules de BM pour les espèces réactifs, mais peut être aussi dû à la recombinaison des paires électrons trous (e⁻, h⁺) générés à la surface de photocatalyseur⁹⁵.

III.4.3. Cinétique de dégradation du BM sur les différents catalyseurs

Dans cette partie de l'étude, nous allons examiner la dégradation du polluant organique BM en utilisant différents catalyseurs : TiO_2 , MTiO_2 , et $\text{MTiO}_2/x\text{-NTC}$ ($x=1\%, 2\%, 5\%, 10\%$).

Afin d'évaluer l'efficacité de ces catalyseurs dans la dégradation du colorant BM, nous avons mesuré la concentration du colorant à différents moments de la réaction (C_t), en utilisant la fonction $C_t/C_0=f(t)$ ou C_0 : concentration initiale de la solution, comme illustré sur la figure III.7.

Les essais comparatifs ont été réalisés dans des conditions identiques, à savoir à température ambiante et avec un pH = 6 de la solution.

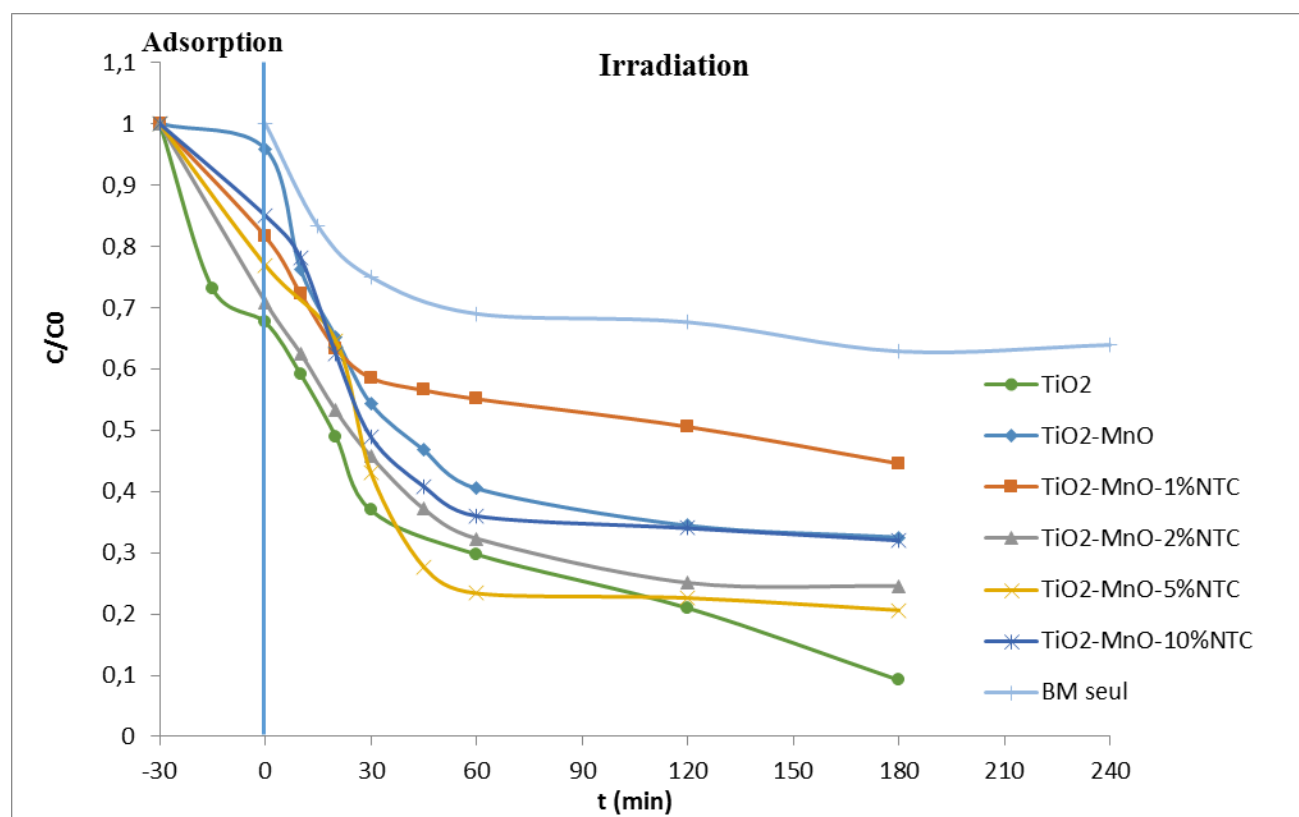


Figure III.7 : Cinétique de dégradation du BM sur les différents catalyseurs.

La figure III.7 présente les résultats de l'efficacité de différents catalyseurs dans l'élimination du BM sous lumière UV. La figure illustre la diminution de la concentration du BM au fil du temps pour tous les catalyseurs. En comparant le TiO_2 et le MTiO_2 , on constate une diminution de l'efficacité, qui peut être expliquée par l'augmentation de la vitesse de recombinaison des paires électron-trou ($e^- ; h^+$)⁹⁵. D'un autre côté en augmentant la quantité de dopant NTC sur le MTiO_2 , Le dopant NTC peuvent agir comme des conducteurs d'électrons, diminuer ainsi l'accumulation d'électrons dans MTiO_2 et diminuant la recombinaison des paires électron-trou. Cette observation

est cohérente avec des études antérieures qui ont montré que la présence de nanotubes de carbone (NTC) crée des sites de piégeage pour capturer les électrons photogénérés à partir de la bande de conduction de TiO_2 , permettant ainsi la séparation des paires électrons-trous photogénérées. Cela conduit à une diminution de la vitesse de recombinaison des électrons-trous, ce qui augmente l'efficacité de dégradation⁹⁶. Cependant, à 10 % de NTC, les nanoparticules de NTC ont tendance à s'agréger à la surface du MTiO_2 , ce qui diminue l'absorption de la lumière et l'activité photolytique⁹³. En comparant les catalyseurs, on observe que le composite MTiO_2/NTC 5 % a obtenu la meilleure efficacité photocatalytique.

Le trace du logarithme népérien de disparition du colorant BM en fonction du temps [$\ln(C_0/C_t) = f(t)$] est une droite. Ce résultat montre quel que soit le système de la réaction de dégradation de ce colorant suit toujours une cinétique du premier ordre. (Figure III.8)

Ces droites sont décrites par équation :

$$\ln(C_t) = -kt + \ln(C_0)$$

Où : k est la constante de vitesse représente la pente de chaque droite obtenue.

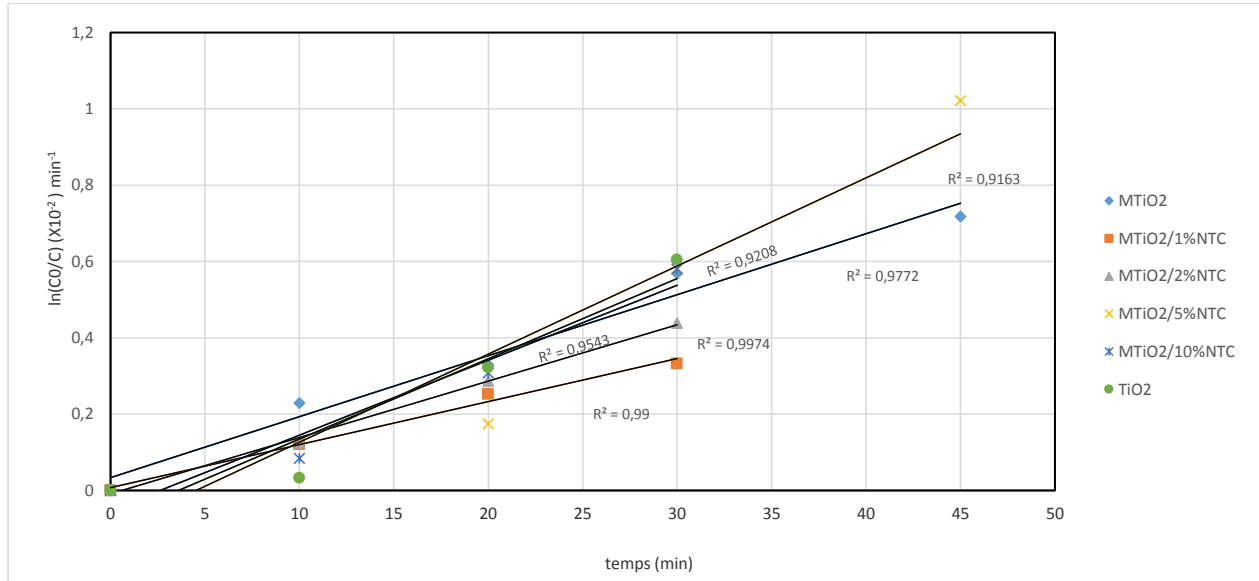


Figure III.8 : La vitesse de dégradation du colorant BM en fonction du temps des différents catalyseurs.

Les constantes sont enregistrées sur le tableau III.5.

Tableau : III.5 : Constantes de vitesse et le temps demi-vie de la dégradation du colorant BM en présence des différents catalyseurs

Composite	k (min^{-1})	R^2	$t_{1/2}$ (min)
MTiO ₂ /NTC 1%	$1,13 \times 10^{-2}$	0.9900	61,34
MTiO ₂ /NTC 2 %	$1,48 \times 10^{-2}$	0.9974	46,74
MTiO ₂	$1,60 \times 10^{-2}$	0.9772	43,32
MTiO ₂ /NTC 10%	$1,96 \times 10^{-2}$	0.9543	35,36
TiO ₂	$2,10 \times 10^{-2}$	0.9208	33,01
MTiO ₂ /NTC 5 %	$2,31 \times 10^{-2}$	0.9163	30,01

La comparaison de la constante de vitesse (k) entre les différents MTiO₂/x-NTC (1% ,2% ,5% et 10 %) montre une augmentation de la constante avec l'augmentation de pourcentage du dopant jusqu'au 5%. On observe par la suite une diminution légère lorsqu'on passe de 5% à 10% en NTC, Cette diminution peut être expliquée par l'agglomération de NTC à la surface de TiO₂, qui diminue l'activité photocatalytique⁹³. Les résultats obtenus montrent que le meilleur dopant est MTiO₂/NTC à 5% d'où il présente une constante supérieure à celle de MTiO₂ sans dopage et proche à celle de TiO₂ synthétisé. (Figure III.9)

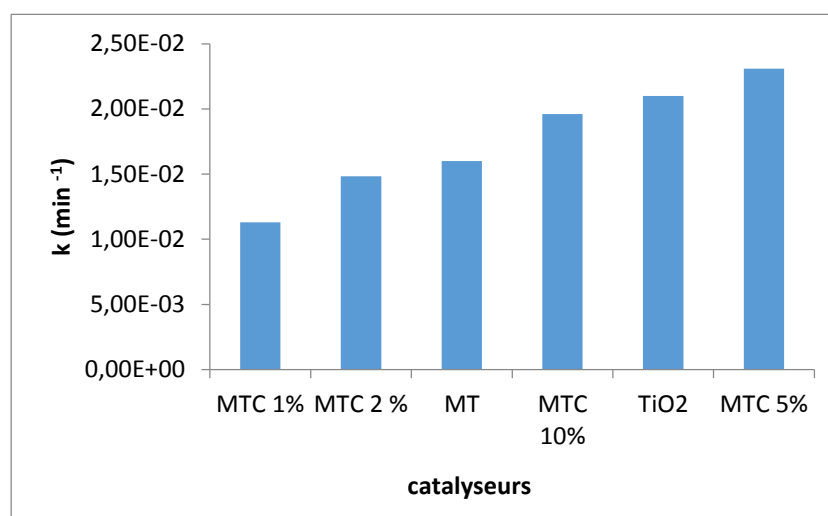


Figure III.9 : L'évolution des constantes de vitesse en fonction des différents catalyseurs synthétisés

A partir des constantes de vitesse on peut déduire les temps demi-vie ($t_{1/2}$) de chaque expérience par l'équation suivante :

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

Les résultats présentés dans le tableau III.5 ci-dessus révèlent une relation inverse entre les valeurs de $t_{1/2}$ des différents composites MTiO₂/X-NTC et l'augmentation de la quantité de dopant NTC jusqu'à 5%. Cette relation est liée à l'efficacité des matériaux dans la dégradation de BM, ce qui signifie que le matériau ayant la demi-vie la plus courte est considéré comme le plus efficace. Dans notre étude, le MTiO₂/NTC 5% à une demi-vie plus courte que les autres matériaux et se rapproche de la demi-vie du TiO₂ synthétisé, ce qui en fait le matériau le plus efficace.

Les constantes de vitesse nous permettent de calculer les énergies électriques par ordre qui sont montré sur le tableau III.6

Tableau III.6 : Les énergies électriques par ordre les différents catalyseurs

Composite	E (kWh/m ³)
MTiO ₂ /NTC 1%	1060
MTiO ₂ /NTC 2%	204
MTiO ₂	155
MTiO ₂ /NTC 10%	144
TiO ₂	118
MTiO ₂ /NTC 5%	99.7

Les résultats obtenus (voir tableau III.6) montrent que l'énergie électrique par ordre des différents catalyseurs diminue avec l'augmentation de la proportion de dopant NTC dans le composite. Cette diminution est liée à l'efficacité des composites dans la dégradation du colorant BM. En d'autres termes, le meilleur photocatalyseur est celui qui demande le moins d'énergie pour dégrader le BM. Selon ces critères, le catalyseur MTiO₂ /NTC 5% semble être le plus efficace parmi les autres catalyseurs, car il demande une faible quantité d'énergie.

III.5. Conclusion

Dans cette partie, nous avons confirmé la synthèse des nanocomposites à l'aide de deux techniques de caractérisation : la DRX et la FRX. Les essais expérimentaux démontrent l'efficacité de ce matériau dans l'élimination du colorant Bleu de méthylène en milieu aqueux par la méthode de photodégradation hétérogène, avec un taux de décoloration supérieur à 79% après 180 minutes à température ambiante.

Conclusion générale

Notre travail visait à synthétiser et caractériser un matériau composite ternaire à base de dioxyde de titane, de manganèse et de nanotubes de carbones multi-parois $\text{MTiO}_2/\text{x-NTC}$, pour une application dans la dégradation photocatalytique du bleu de méthylène (BM).

- ✓ Les nanocomposites $\text{MTiO}_2/\text{x-NTC}$ ont été préparés par la méthode sol-gel, et leur caractérisation par DRX a confirmé la réussite de la synthèse.
- ✓ L'absence de pics de MnO et de NTC dans le composite est due à la haute cristallinité de la phase cristalline de TiO_2 (anatase) ainsi qu'au faible pourcentage de ces derniers.
- ✓ La technique de caractérisation XFR a confirmé la pureté du TiO_2 et la présence de Mn dans le composite.
- ✓ Le processus de photocatalyse hétérogène par le composite $\text{MTiO}_2/\text{x-NTC}$ a montré une efficacité pour la dégradation du colorant bleu de méthylène.
- ✓ La comparaison entre les différents catalyseurs a montré que le composite MTiO_2/NTC 5% a donné la meilleure dégradation, avec un taux supérieur à 79%.
- ✓ L'activité catalytique diminue avec l'augmentation du pourcentage de nanotubes de carbone (10%). Ceci peut être expliqué par le fait que les nanoparticules de NTC ont tendance à s'agréger à la surface du MTiO_2 , ce qui diminue l'absorption de la lumière et l'activité photocatalytique.

Il reste encore du travail à faire pour évaluer la résistance et la réutilisabilité de ce composé, ainsi que son efficacité pour la dégradation d'autres polluants.

Résumé

Dans cette étude, nous avons synthétisé des nanocomposites en utilisant la méthode sol-gel, contenant du dioxyde de titane (TiO_2) dopé au manganèse (Mn) et des nanotubes de carbones multi-parois (WMCNT). Les résultats de deux techniques de caractérisation, la diffraction des rayons X (DRX) et la fluorescence des rayons X (FRX), ont confirmé la réussite de la synthèse. Nous avons ensuite testé l'efficacité photocatalytique de ce nanocomposite dans la dégradation du colorant bleu de méthylène (BM) en utilisant le processus de photocatalyse hétérogène. Le composite MTiO_2/NTC (5%) a montré la meilleure dégradation par rapport aux autres composites, avec un taux de dégradation dépassant 79% et une constante de vitesse de $2,31 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$. Ces résultats indiquent que ce composé pourrait avoir des applications plus larges dans d'autres domaines.

Mots clés : TiO_2 – nanotube de carbone – colorant – photocatalyse – manganèse. - FRX.

Abstract

In this study, we synthesized nanocomposites using the sol-gel method, containing manganese (Mn)-doped titanium dioxide (TiO₂) and multiwall carbon nanotubes (WMCNT). The results of two characterization techniques, X-ray diffraction (XRD) and X-ray fluorescence (XRF), confirmed the success of the synthesis. We then tested the photocatalytic efficiency of this nanocomposite in the degradation of methylene blue (BM) dye using the heterogeneous photocatalysis process. The MTiO₂/NTC (5%) composite showed the best degradation compared to other composites, with a degradation rate exceeding 79% and a rate constant of $2.31 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$. These results indicate that this compound could have potential applications in other fields.

Key words: TiO₂ - carbon nanotube - dye - photocatalysis - manganese. - FRX.

ملخص

في هذه الدراسة، قمنا بتصنيع المركبات النانوية باستخدام طريقة sol-gel ، والتي تحتوي على ثاني أكسيد التيتانيوم (TiO_2) المطعم بالمنغنيز (Mn) وأنابيب الكربون النانوية متعددة الجدران (WMCNT). أكدت النتائج تقنيتي التحليل، حيود الأشعة السينية (XRD) وفلورة الأشعة السينية (XRF) ، نجاح التصنيع. ثم قمنا باختبار كفاءة التحفيز الضوئي لهذا المركب النانوي في تحلل صبغة الميثيلين الزرقاء (BM) باستخدام عملية التحفيز الضوئي غير المتجانسة. أظهر مركب $MTiO_2 / NTC$ 5% أفضل تحلل مقارنة بالمركبات الأخرى، حيث تجاوز معدل التحلل 79٪ وثابت معدل السرعة $2.31 \times 10^{-2} \text{min}^{-1}$ تشير هذه النتائج إلى أن هذا المركب يمكن أن يكون له تطبيقات أوسع في مجالات أخرى.

الكلمات المفتاحية: TiO_2 - الأنابيب النانوية الكربونية -الصبغة -التحفيز الضوئي - المنغنيز-FRX.

Références bibliographique

- (1) Rathi, B. S.; Kumar, P. S.; Vo, D.-V. N. Critical Review on Hazardous Pollutants in Water Environment: Occurrence, Monitoring, Fate, Removal Technologies and Risk Assessment. *Sci. Total Environ.* **2021**, 797, 149134. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.149134>.
- (2) Sharma, J.; Sharma, S.; Soni, V. Classification and Impact of Synthetic Textile Dyes on Aquatic Flora: A Review. *Reg. Stud. Mar. Sci.* **2021**, 45, 101802. <https://doi.org/10.1016/j.rsma.2021.101802>.
- (3) Tab, A.; Dahmane, M.; Belabed, C.; Bellal, B.; Richard, C.; Trari, M. High Efficiency Photocatalytic Degradation of Ambroxol over Mn Doped TiO₂: Experimental Designs, Identification of Transformation Products, Mineralization and Mechanism. *Sci. Total Environ.* **2021**, 780, 146451. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.146451>.
- (4) Mamulová Kutláková, K.; Tokarský, J.; Kovář, P.; Vojtěšková, S.; Kovářová, A.; Smetana, B.; Kukutschová, J.; Čapková, P.; Matějka, V. Preparation and Characterization of Photoactive Composite Kaolinite/TiO₂. *J. Hazard. Mater.* **2011**, 188 (1–3), 212–220. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.01.106>.
- (5) Chen, M.-L.; Zhang, F.-J.; Zhang, K.; Meng, Z.-D.; Oh, W.-C. Fabrication of M-CNT/TiO₂ (M=Cr, Mn and Fe) Composites and the Effect of Transition Metals on Their Photocatalytic Activities. *J. Chem. Res.* **2010**, 34 (5), 283–287. <https://doi.org/10.3184/030823410X12744601512628>.
- (6) Pooja, D.; Singh, P.; Patil, S.; Kumar, P. Introduction: Role of Materials in Sensors for Water Pollutants Monitoring. In *Sensors in Water Pollutants Monitoring: Role of Material*; Pooja, D., Kumar, P., Singh, P., Patil, S., Eds.; Advanced Functional Materials and Sensors; Springer Singapore: Singapore, 2020; pp 1–3. https://doi.org/10.1007/978-981-15-0671-0_1.
- (7) Ali, I. New Generation Adsorbents for Water Treatment. *Chem. Rev.* **2012**, 112 (10), 5073–5091. <https://doi.org/10.1021/cr300133d>.
- (8) Fn, C.; Mf, M. Factors Affecting Water Pollution: A Review. *J. Ecosyst. Ecography* **2017**, 07 (01). <https://doi.org/10.4172/2157-7625.1000225>.
- (9) Lu, F.; Astruc, D. Nanocatalysts and Other Nanomaterials for Water Remediation from Organic Pollutants. *Coord. Chem. Rev.* **2020**, 408, 213180. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213180>.
- (10) *Adsorption Processes for Water Treatment and Purification*; Bonilla-Petriciolet, A., Mendoza-Castillo, D. I., Reynel-Ávila, H. E., Eds.; Springer International Publishing: Cham, 2017. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-58136-1>.

- (11) Fu, Z.; Xi, S. The Effects of Heavy Metals on Human Metabolism. *Toxicol. Mech. Methods* **2020**, *30* (3), 167–176. <https://doi.org/10.1080/15376516.2019.1701594> .
- (12) Some, S.; Mondal, R.; Mitra, D.; Jain, D.; Verma, D.; Das, S. Microbial Pollution of Water with Special Reference to Coliform Bacteria and Their Nexus with Environment. *Energy Nexus* **2021**, *1*, 100008. <https://doi.org/10.1016/j.nexus.2021.100008>.
- (13) Jung, A.-V.; Le Cann, P.; Roig, B.; Thomas, O.; Baurès, E.; Thomas, M.-F. Microbial Contamination Detection in Water Resources: Interest of Current Optical Methods, Trends and Needs in the Context of Climate Change. *Int. J. Environ. Res. Public Health* **2014**, *11* (4), 4292–4310. <https://doi.org/10.3390/ijerph110404292>.
- (14) Zhang, S.; Wang, J.; Zhang, Y.; Ma, J.; Huang, L.; Yu, S.; Chen, L.; Song, G.; Qiu, M.; Wang, X. Applications of Water-Stable Metal-Organic Frameworks in the Removal of Water Pollutants: A Review. *Environ. Pollut.* **2021**, *291*, 118076. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.118076>.
- (15) Dutta, S.; Gupta, B.; Srivastava, S. K.; Gupta, A. K. Recent Advances on the Removal of Dyes from Wastewater Using Various Adsorbents: A Critical Review. *Mater. Adv.* **2021**, *2* (14), 4497–4531. <https://doi.org/10.1039/D1MA00354B>.
- (16) Benkhaya, S.; M^o Rabet, S.; El Harfi, A. A Review on Classifications, Recent Synthesis and Applications of Textile Dyes. *Inorg. Chem. Commun.* **2020**, *115*, 107891. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2020.107891>.
- (17) Khatri, A.; Peerzada, M. H.; Mohsin, M.; White, M. A Review on Developments in Dyeing Cotton Fabrics with Reactive Dyes for Reducing Effluent Pollution. *J. Clean. Prod.* **2015**, *87*, 50–57. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.09.017>.
- (18) Gowri, R. S.; Vijayaraghavan, R.; Meenambigai, P. Microbial Degradation of Reactive Dyes- A Review. **2014**.
- (19) Wawrzekiewicz, M.; Kucharczyk, A. Adsorptive Removal of Direct Azo Dyes from Textile Wastewaters Using Weakly Basic Anion Exchange Resin. *Int. J. Mol. Sci.* **2023**, *24* (5), 4886. <https://doi.org/10.3390/ijms24054886>.
- (20) Karishma shah; Dr. Nayana Brahmhatt. REVIEW OF DIFFERENT TREATMENTS USED FOR DISPERSE DYE EFFLUENT. *International Journal of Engineering Research and General Science*. December 2018, p volume 6.
- (21) Chakraborty, J. N. *Fundamentals and Practices in Colouration of Textiles*; Woodhead Publishing India in textiles; Woodhead Pub. India: New Delhi, 2010.

- (22) Gürses, A.; Açıkyıldız, M.; Güneş, K.; Gürses, M. S. *Dyes and Pigments*; SpringerBriefs in Molecular Science; Springer International Publishing: Cham, 2016. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-33892-7>.
- (23) Zafar, S.; Bukhari, D. A.; Rehman, A. Azo Dyes Degradation by Microorganisms – An Efficient and Sustainable Approach. *Saudi J. Biol. Sci.* **2022**, *29* (12), 103437. <https://doi.org/10.1016/j.sjbs.2022.103437>.
- (24) Hassaan, M.; El Nemr, A. Health and Environmental Impacts of Dyes: Mini Review. *Am. J. Environ. Sci. Eng.* **2017**, *1*, 64–67. <https://doi.org/10.11648/j.ajese.20170103.11>.
- (25) Ejder-Korucu, M.; Gürses, A.; Doğar, Ç.; Sharma, S. K.; Açıkyıldız, M. Removal of Organic Dyes from Industrial Effluents: An Overview of Physical and Biotechnological Applications. In *Green Chemistry for Dyes Removal from Wastewater*; Sharma, S. K., Ed.; Wiley, 2015; pp 1–34. <https://doi.org/10.1002/9781118721001.ch1>.
- (26) Kathing, C.; Saini, G. A Review of Various Treatment Methods for the Removal of Dyes from Textile Effluent. *Recent Prog. Mater.* **2022**, *04* (04), 1–15. <https://doi.org/10.21926/rpm.2204028>.
- (27) Al-Tohamy, R.; Ali, S. S.; Li, F.; Okasha, K. M.; Mahmoud, Y. A.-G.; Elsamahy, T.; Jiao, H.; Fu, Y.; Sun, J. A Critical Review on the Treatment of Dye-Containing Wastewater: Ecotoxicological and Health Concerns of Textile Dyes and Possible Remediation Approaches for Environmental Safety. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **2022**, *231*, 113160. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2021.113160>.
- (28) Khan, I.; Saeed, K.; Zekker, I.; Zhang, B.; Hendi, A. H.; Ahmad, A.; Ahmad, S.; Zada, N.; Ahmad, H.; Shah, L. A.; Shah, T.; Khan, I. Review on Methylene Blue: Its Properties, Uses, Toxicity and Photodegradation. *Water* **2022**, *14* (2), 242. <https://doi.org/10.3390/w14020242>.
- (29) Sabnis, R. W. *Handbook of Biological Dyes and Stains: Synthesis and Industrial Applications*; Wiley: Hoboken, N.J, 2010.
- (30) Zhang, J.; Zhang, Y.; Lei, Y.; Pan, C. Photocatalytic and Degradation Mechanisms of Anatase TiO₂: A HRTEM Study. *Catal. Sci. Technol.* **2011**, *1* (2), 273. <https://doi.org/10.1039/c0cy00051e>.
- (31) Katheresan, V.; Kansedo, J.; Lau, S. Y. Efficiency of Various Recent Wastewater Dye Removal Methods: A Review. *J. Environ. Chem. Eng.* **2018**, *6* (4), 4676–4697. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.06.060>.

- (32) Holkar, C. R.; Jadhav, A. J.; Pinjari, D. V.; Mahamuni, N. M.; Pandit, A. B. A Critical Review on Textile Wastewater Treatments: Possible Approaches. *J. Environ. Manage.* **2016**, *182*, 351–366. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.07.090>.
- (33) Bukola M Adesanmi; Yung-Tse Hung; Howard H Paul; Christopher R Huhnke. Comparison of Dye Wastewater Treatment Methods: A Review. *GSC Adv. Res. Rev.* **2022**, *10* (2), 126–137. <https://doi.org/10.30574/gscarr.2022.10.2.0054>.
- (34) Samsami, S.; Mohamadizani, M.; Sarrafzadeh, M.-H.; Rene, E. R.; Firoozbahr, M. Recent Advances in the Treatment of Dye-Containing Wastewater from Textile Industries: Overview and Perspectives. *Process Saf. Environ. Prot.* **2020**, *143*, 138–163. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2020.05.034>.
- (35) Valli Nachiyar, C.; Rakshi, A. D.; Sandhya, S.; Britlin Deva Jebasta, N.; Nellore, J. Developments in Treatment Technologies of Dye-Containing Effluent: A Review. *Case Stud. Chem. Environ. Eng.* **2023**, *7*, 100339. <https://doi.org/10.1016/j.cscee.2023.100339>.
- (36) Alsukaibi, A. K. D. Various Approaches for the Detoxification of Toxic Dyes in Wastewater. *Processes* **2022**, *10* (10), 1968. <https://doi.org/10.3390/pr10101968>.
- (37) Jafarinejad, S. Treatment of Oily Wastewater. In *Petroleum Waste Treatment and Pollution Control*; Elsevier, 2017; pp 185–267. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809243-9.00006-7>.
- (38) Divyapriya, G.; Nambi, Indumathi M.; Senthilnathan, J. Nanocatalysts in Fenton Based Advanced Oxidation Process for Water and Wastewater Treatment. *J. Bionanoscience* **2016**, *10* (5), 356–368. <https://doi.org/10.1166/jbns.2016.1387>.
- (39) Kokkinos, P.; Venieri, D.; Mantzavinos, D. Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Viral Disinfection. A Systematic Review. *Food Environ. Virol.* **2021**, *13* (3), 283–302. <https://doi.org/10.1007/s12560-021-09481-1>.
- (40) Kurian, M. Advanced Oxidation Processes and Nanomaterials -a Review. *Clean. Eng. Technol.* **2021**, *2*, 100090. <https://doi.org/10.1016/j.clet.2021.100090>.
- (41) Ahmed Al Mayyahi; Dr. Hamid Ali Abed Al-Asadi. Advanced Oxidation Processes (AOPs) for Wastewater Treatment and Reuse: A Brief Review. *Asian Journal of Applied Science and Technology (AJAST)*. September 2018, p Pages 18-30.
- (42) *Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: Emerging Green Chemical Technology*; Ameta, S. C., Ameta, R., Eds.; Academic Press: London San Diego, CA Cambridge, MA Oxford, 2018.

- (43) Rekhate, C. V.; Srivastava, J. K. Recent Advances in Ozone-Based Advanced Oxidation Processes for Treatment of Wastewater- A Review. *Chem. Eng. J. Adv.* **2020**, *3*, 100031. <https://doi.org/10.1016/j.ceja.2020.100031>.
- (44) Babuponnusami, A.; Muthukumar, K. A Review on Fenton and Improvements to the Fenton Process for Wastewater Treatment. *J. Environ. Chem. Eng.* **2014**, *2* (1), 557–572. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2013.10.011>.
- (45) Najafinejad, M. S.; Chianese, S.; Fenti, A.; Iovino, P.; Musmarra, D. Application of Electrochemical Oxidation for Water and Wastewater Treatment: An Overview. *Molecules* **2023**, *28* (10), 4208. <https://doi.org/10.3390/molecules28104208>.
- (46) Garcia-Segura, S.; Ocon, J. D.; Chong, M. N. Electrochemical Oxidation Remediation of Real Wastewater Effluents — A Review. *Process Saf. Environ. Prot.* **2018**, *113*, 48–67. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2017.09.014>.
- (47) Joseph, C. G.; Li Puma, G.; Bono, A.; Krishnaiah, D. Sonophotocatalysis in Advanced Oxidation Process: A Short Review. *Ultrason. Sonochem.* **2009**, *16* (5), 583–589. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2009.02.002>.
- (48) Ma, D.; Yi, H.; Lai, C.; Liu, X.; Huo, X.; An, Z.; Li, L.; Fu, Y.; Li, B.; Zhang, M.; Qin, L.; Liu, S.; Yang, L. Critical Review of Advanced Oxidation Processes in Organic Wastewater Treatment. *Chemosphere* **2021**, *275*, 130104. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130104>.
- (49) Hunge, Y. M. Basics and Advanced Developments in Photocatalysis – a Review (Mini Review). *Int. J. Hydrol.* **2018**, *2* (4). <https://doi.org/10.15406/ijh.2018.02.00122>.
- (50) Loddo, V.; Bellardita, M.; Camera-Roda, G.; Parrino, F.; Palmisano, L. Heterogeneous Photocatalysis. In *Current Trends and Future Developments on (Bio-) Membranes*; Elsevier, 2018; pp 1–43. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813549-5.00001-3>.
- (51) Byrne, J.; Dunlop, P.; Hamilton, J.; Fernández-Ibáñez, P.; Polo-López, I.; Sharma, P.; Vennard, A. A Review of Heterogeneous Photocatalysis for Water and Surface Disinfection. *Molecules* **2015**, *20* (4), 5574–5615. <https://doi.org/10.3390/molecules20045574>.
- (52) Gaya, U. I.; Abdullah, A. H. Heterogeneous Photocatalytic Degradation of Organic Contaminants over Titanium Dioxide: A Review of Fundamentals, Progress and Problems. *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* **2008**, *9* (1), 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2007.12.003>.

- (53) Khataee, A. R.; Fathinia, M. Recent Advances in Photocatalytic Processes by Nanomaterials. In *New and Future Developments in Catalysis*; Elsevier, 2013; pp 267–288. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53874-1.00011-1>.
- (54) Zuo, C.; Su, Q.; Yan, X. Research Progress of Co-Catalysts in Photocatalytic CO₂ Reduction: A Review of Developments, Opportunities, and Directions. *Processes* **2023**, *11* (3), 867. <https://doi.org/10.3390/pr11030867>.
- (55) Al-Nuaim, M. A.; Alwasiti, A. A.; Shnain, Z. Y. The Photocatalytic Process in the Treatment of Polluted Water. *Chem. Pap.* **2023**, *77* (2), 677–701. <https://doi.org/10.1007/s11696-022-02468-7>.
- (56) Tao, Y.; Wu, C.-Y.; Mazyck, D. W. Removal of Methanol from Pulp and Paper Mills Using Combined Activated Carbon Adsorption and Photocatalytic Regeneration. *Chemosphere* **2006**, *65* (1), 35–42. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.03.019>.
- (57) Thomson, C. G.; Lee, A.-L.; Vilela, F. Heterogeneous Photocatalysis in Flow Chemical Reactors. *Beilstein J. Org. Chem.* **2020**, *16*, 1495–1549. <https://doi.org/10.3762/bjoc.16.125>.
- (58) Brienza, M.; Katsoyiannis, I. Sulfate Radical Technologies as Tertiary Treatment for the Removal of Emerging Contaminants from Wastewater. *Sustainability* **2017**, *9* (9), 1604. <https://doi.org/10.3390/su9091604>.
- (59) Zhang, F.; Wang, X.; Liu, H.; Liu, C.; Wan, Y.; Long, Y.; Cai, Z. Recent Advances and Applications of Semiconductor Photocatalytic Technology. *Appl. Sci.* **2019**, *9* (12), 2489. <https://doi.org/10.3390/app9122489>.
- (60) Haque, M. M.; Muneer, M. Photodegradation of Norfloxacin in Aqueous Suspensions of Titanium Dioxide. *J. Hazard. Mater.* **2007**, *145* (1–2), 51–57. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.10.086>.
- (61) Sun, J.; Wang, X.; Sun, J.; Sun, R.; Sun, S.; Qiao, L. Photocatalytic Degradation and Kinetics of Orange G Using Nano-Sized Sn(IV)/TiO₂/AC Photocatalyst. *J. Mol. Catal. Chem.* **2006**, *260* (1–2), 241–246. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2006.07.033>.
- (62) Kumar, A. A Review on the Factors Affecting the Photocatalytic Degradation of Hazardous Materials. *Mater. Sci. Eng. Int. J.* **2017**, *1* (3). <https://doi.org/10.15406/mseij.2017.01.00018>.
- (63) Kormann, Claudius.; Bahnemann, D. W.; Hoffmann, M. R. Photocatalytic Production of Hydrogen Peroxides and Organic Peroxides in Aqueous Suspensions of Titanium Dioxide, Zinc Oxide, and Desert Sand. *Environ. Sci. Technol.* **1988**, *22* (7), 798–806. <https://doi.org/10.1021/es00172a009>.

- (64) Zhu, J.; Deng, Z.; Chen, F.; Zhang, J.; Chen, H.; Anpo, M.; Huang, J.; Zhang, L. Hydrothermal Doping Method for Preparation of Cr³⁺-TiO₂ Photocatalysts with Concentration Gradient Distribution of Cr³⁺. *Appl. Catal. B Environ.* **2006**, 62 (3–4), 329–335. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2005.08.013>.
- (65) Ameen, S.; Seo, H.-K.; Shaheer Akhtar, M.; Shin, H. S. Novel Graphene/Polyaniline Nanocomposites and Its Photocatalytic Activity toward the Degradation of Rose Bengal Dye. *Chem. Eng. J.* **2012**, 210, 220–228. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.08.035>.
- (66) Asahi, R.; Morikawa, T.; Ohwaki, T.; Aoki, K.; Taga, Y. Visible-Light Photocatalysis in Nitrogen-Doped Titanium Oxides. *Science* **2001**, 293 (5528), 269–271. <https://doi.org/10.1126/science.1061051>.
- (67) Balkus, K. J. Metal Oxide Nanotube, Nanorod, and Quantum Dot Photocatalysis. In *New and Future Developments in Catalysis*; Elsevier, 2013; pp 213–244. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53874-1.00009-3>.
- (68) Shi, H.; Magaye, R.; Castranova, V.; Zhao, J. Titanium Dioxide Nanoparticles: A Review of Current Toxicological Data. *Part. Fibre Toxicol.* **2013**, 10 (1), 15. <https://doi.org/10.1186/1743-8977-10-15>.
- (69) Chen, X.; Mao, S. S. Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications. *Chem. Rev.* **2007**, 107 (7), 2891–2959. <https://doi.org/10.1021/cr0500535>.
- (70) Dharma, H. N. C.; Jaafar, J.; Widiastuti, N.; Matsuyama, H.; Rajabsadeh, S.; Othman, M. H. D.; Rahman, M. A.; Jafri, N. N. M.; Suhaimin, N. S.; Nasir, A. M.; Alias, N. H. A Review of Titanium Dioxide (TiO₂)-Based Photocatalyst for Oilfield-Produced Water Treatment. *Membranes* **2022**, 12 (3), 345. <https://doi.org/10.3390/membranes12030345>.
- (71) Wang, X.; Zhao, Y.; Møhlhave, K.; Sun, H. Engineering the Surface/Interface Structures of Titanium Dioxide Micro and Nano Architectures towards Environmental and Electrochemical Applications. *Nanomaterials* **2017**, 7 (11), 382. <https://doi.org/10.3390/nano7110382>.
- (72) Haider, A. J.; Jameel, Z. N.; Al-Hussaini, I. H. M. Review on: Titanium Dioxide Applications. *Energy Procedia* **2019**, 157, 17–29. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2018.11.159>.
- (73) Yasmina, M.; Mourad, K.; Mohammed, S. H.; Khaoula, C. Treatment Heterogeneous Photocatalysis; Factors Influencing the Photocatalytic Degradation by TiO₂. *Energy Procedia* **2014**, 50, 559–566. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.06.068>.
- (74) Mogal, S. I.; Mishra, M.; Gandhi, V. G.; Tayade, R. J. Metal Doped Titanium Dioxide: Synthesis and Effect of Metal Ions on Physico-Chemical and Photocatalytic Properties.

- Mater. Sci. Forum* **2012**, *734*, 364–378.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.734.364>.
- (75) Akhter, P.; Arshad, A.; Saleem, A.; Hussain, M. Recent Development in Non-Metal-Doped Titanium Dioxide Photocatalysts for Different Dyes Degradation and the Study of Their Strategic Factors: A Review. *Catalysts* **2022**, *12* (11), 1331.
<https://doi.org/10.3390/catal12111331>.
- (76) Rathinavel, S.; Priyadharshini, K.; Panda, D. A Review on Carbon Nanotube: An Overview of Synthesis, Properties, Functionalization, Characterization, and the Application. *Mater. Sci. Eng. B* **2021**, *268*, 115095. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2021.115095>.
- (77) Aqel, A.; El-Nour, K. M. M. A.; Ammar, R. A. A.; Al-Warthan, A. Carbon Nanotubes, Science and Technology Part (I) Structure, Synthesis and Characterisation. *Arab. J. Chem.* **2012**, *5* (1), 1–23. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2010.08.022>.
- (78) Kaur, R. Carbon Nanotubes: A Review Article. *Int. J. Res. Appl. Sci. Eng. Technol.* **2018**, *6* (4), 5075–5079. <https://doi.org/10.22214/ijraset.2018.4827>.
- (79) Anzar, N.; Hasan, R.; Tyagi, M.; Yadav, N.; Narang, J. Carbon Nanotube - A Review on Synthesis, Properties and Plethora of Applications in the Field of Biomedical Science. *Sens. Int.* **2020**, *1*, 100003. <https://doi.org/10.1016/j.sintl.2020.100003>.
- (80) N, M.; V.P, S. K.; S, S. M.; G, R.; K, V. S.; T.K, S. Carbon Nanotubes and Their Properties-The Review. *Mater. Today Proc.* **2021**, *47*, 4682–4685.
<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.05.543>.
- (81) Mallakpour, S.; Soltanian, S. Surface Functionalization of Carbon Nanotubes: Fabrication and Applications. *RSC Adv.* **2016**, *6* (111), 109916–109935.
<https://doi.org/10.1039/C6RA24522F>.
- (82) Dalali, N.; Habibizadeh, M.; Rostamizadeh, K.; Nakisa, S. Synthesis of Magnetite Multi-Walled Carbon Nanotubes Composite and Its Application for Removal of Basic Dyes from Aqueous Solutions: REMOVAL OF BASIC DYES. *Asia-Pac. J. Chem. Eng.* **2014**, n/a-n/a.
<https://doi.org/10.1002/apj.1784>.
- (83) Hosseini, F.; Kasaeian, A.; Pourfayaz, F.; Sheikhpour, M.; Wen, D. Novel ZnO-Ag/MWCNT Nanocomposite for the Photocatalytic Degradation of Phenol. *Mater. Sci. Semicond. Process.* **2018**, *83*, 175–185. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2018.04.042>.
- (84) Lassoued, M. S.; Lassoued, A.; Ammar, S.; Gadri, A.; Salah, A. B.; García-Granda, S. Synthesis and Characterization of Co-Doped Nano-TiO₂ through Co-Precipitation Method

- for Photocatalytic Activity. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **2018**, 29 (11), 8914–8922. <https://doi.org/10.1007/s10854-018-8910-x>.
- (85) Bunaciu, A. A.; Udriștioiu, E. G.; Aboul-Enein, H. Y. X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications. *Crit. Rev. Anal. Chem.* **2015**, 45 (4), 289–299. <https://doi.org/10.1080/10408347.2014.949616>.
- (86) Ameh, E. S. A Review of Basic Crystallography and X-Ray Diffraction Applications. *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* **2019**, 105 (7–8), 3289–3302. <https://doi.org/10.1007/s00170-019-04508-1>.
- (87) Adams, F. X-RAY ABSORPTION AND DIFFRACTION | Overview. In *Encyclopedia of Analytical Science*; Elsevier, 2005; pp 365–377. <https://doi.org/10.1016/B0-12-369397-7/00668-3>.
- (88) Dolenko, G. N.; Poleshchuk, O. K.; Latosińska, J. N. X-Ray Emission Spectroscopy, Methods. In *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*; Elsevier, 2017; pp 691–694. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803224-4.00313-7>.
- (89) Potts, P. J. X-RAY FLUORESCENCE AND EMISSION | X-Ray Fluorescence Theory. In *Encyclopedia of Analytical Science*; Elsevier, 2005; pp 408–418. <https://doi.org/10.1016/B0-12-369397-7/00673-7>.
- (90) Smit Patel; Aniket Raulji; Diya Patel; Diya Panchal; Prof. Mitali Dalwadi; Dr. Umesh Upadhyay. A Review on “Uv Visible Spectroscopy. *International Journal of Pharmaceutical Research and Applications*. October 2022, p 8.
- (91) Govinda Verma; Dr. Manish Mishra. DEVELOPMENT AND OPTIMIZATION OF UV-VIS SPECTROSCOPY - A REVIEW. *World Journal of Pharmaceutical Research*. May 2018, p 11.
- (92) Shinde, G.; Godage, R. K.; Jadhav, R. S.; Manoj, B.; Aniket, B. A Review on Advances in UV Spectroscopy. *Res. J. Sci. Technol.* **2020**, 12 (1), 47. <https://doi.org/10.5958/2349-2988.2020.00005.4>.
- (93) Ahmadi, M.; Ramezani Motlagh, H.; Jaafarzadeh, N.; Mostoufi, A.; Saeedi, R.; Barzegar, G.; Jorfi, S. Enhanced Photocatalytic Degradation of Tetracycline and Real Pharmaceutical Wastewater Using MWCNT/TiO₂ Nano-Composite. *J. Environ. Manage.* **2017**, 186, 55–63. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.09.088>.

- (94) Lin, Y.-J.; Chang, Y.-H.; Yang, W.-D.; Tsai, B.-S. Synthesis and Characterization of Ilmenite NiTiO₃ and CoTiO₃ Prepared by a Modified Pechini Method. *J. Non-Cryst. Solids* **2006**, 352 (8), 789–794. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2006.02.001>.
- (95) Xu, Z.; Li, C.; Fu, N.; Li, W.; Zhang, G. Facile Synthesis of Mn-Doped TiO₂ Nanotubes with Enhanced Visible Light Photocatalytic Activity. *J. Appl. Electrochem.* **2018**, 48 (10), 1197–1203. <https://doi.org/10.1007/s10800-018-1198-y>.
- (96) Abdel Salam, M.; Mohamed, R. M.; Obaid, A. Y. Enhancement of Titanium Dioxide-Manganese Oxide Nanoparticles Photocatalytic Activity by Doping with Multi-Walled Carbon Nanotubes. *Fuller. Nanotub. Carbon Nanostructures* **2014**, 22 (8), 765–779. <https://doi.org/10.1080/1536383X.2012.731584>.