

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



Université du 20 août 1955 – SKIKDA

Faculté des Sciences

Département de Chimie

## Mémoire de Master

Filière : Chimie - Spécialité : Chimie des matériaux

Présenté par :

**Boudiaf Badr Eddine**

# Synthèse, caractérisation et propriétés d'un composite à base de ZnO pour élimination des polluants

Soutenu le : 07/07/2022

Devant le jury :

<b>Dr. H. Ayadi</b>	MCB	Université du 20 août 1955, Skikda	Président
<b>Dr. I. Boudraa</b>	MCB	Université du 20 août 1955, Skikda	Rapporteur
<b>Dr. H. Bouhali</b>	MCB	Université du 20 août 1955, Skikda	Examinatrice

Année Universitaire : 2021/2022

# Dédicaces

## ***Dédicaces***

*Au nom de DIEU Clément et Miséricordieux, Louange à ALLAH le Tout-puissant. En premier lieu, je remercie le bon DIEU, le tout puissant, de m'avoir donné la force, le courage et la volonté d'achever ce travail, ainsi que la confiance pour dépasser toutes les difficultés.*

### ***Je dédie ce modeste travail :***

*À mon père et ma mère, qui ont toujours été présents lorsque j'en ai eu besoin. Vous m'avez toujours encouragés et soutenus dans mes choix, et c'est grâce à vous que je dois ma réussite de ces années d'études.*

*À mes frères Soufiane, Salim, Ahmed, Youcef et à mes sœurs Siham, Samiha, Manel pour leurs encouragements permanent et leur soutien moral.*

*À toute ma famille, Boudiaf.*

*À toute la promotion de chimie des matériaux 2021-2022. À mes frères et mes meilleurs amis: Ahmed Eddine,*

*Reda, Fares, Youcef, Hakim, Sami, Amer, Gherib, Imad, Abdelhekem*

*A tous ceux qui ont contribué de près ou de loin pour que ce travail soit possible, je vous dis*

*merci.*

***Badr Eddine***

# Remerciements

## **Remerciements**

*Tout d'abord je tiens à remercier الله , le tout puissant de m'avoir donner la santé, la volonté, le courage et la patience pour pouvoir réaliser ce travail de recherche.*

*Je tiens à remercier **Dr. Boudraa Issam** pour avoir encadré ce travail, sa bonne gestion, sa motivation professionnelle, conseils, humilité et appréciation pour ses efforts pour compléter ce travail à l'Université 20 Aout 1955 de Skikda en collaboration avec l'Unité de Recherche de Chimie de l'Environnement Moléculaire Structurale «CHEMS».*

*Je tiens également à remercier **Dr Ayadi Hassan** maitre de conférences à l'Université de 20 août 1955, Skikda, non seulement d'avoir accepté de présidé le jury de mon mémoire de master, mais aussi pour son aide et ces conseils scientifiques.*

*Je tiens à remercier **Dr. Bouhali Hasna**, maitre de conférences à l'Université de 20 août 1955, Skikda, pour le temps consacré à la lecture de cette mémoire, et pour les suggestions et les remarques Judicieuses qu'elle ma apportées.*

*Je tiens à remercier **Prof. Halladja Sabrina**, Professeur à l'Université 20 août 1955 de Skikda, pour nous avoir prêté de son temps afin de nous guider pendant la période de stage.*

*Je tiens à remercier l'ingénieur de laboratoire de technologie **M<sup>elle</sup> Nora Abdennouri** à l'Université du 20 août 1955 -Skikda.*

*En fin, je remercier aussi sincèrement nos chers professeurs qui nous ont aidés à nous former pendant toutes les années que nous avons passées à la faculté des sciences.*

# **Table de Matières**

## Table de matières

Liste Des Figures

Liste Des Tableaux

Liste Des Abréviations

<b>Introduction Général</b> .....	<b>1</b>
Références .....	<b>3</b>
<b>Chapitre I : La photocatalyse hétérogène et matériaux photocatalytiques</b>	
I.1 Introduction .....	<b>4</b>
I.2 La photocatalyse hétérogène .....	<b>4</b>
I.2.1 Définition de la photocatalyse hétérogène.....	4
I.2.2 Facteurs influençant la photocatalyse hétérogène .....	5
I.2.3 Avantages et inconvénients de la photocatalyse.....	5
I.2.4 Domaines d'application de la photocatalyse .....	6
I.3 Oxyde de Zinc (ZnO).....	<b>7</b>
I.3.1 Structure cristalline de ZnO.....	7
I.3.2 Le photocatalyseur ZnO .....	9
I.3.3 Principe de la photocatalyse sur l'oxyde de zinc.....	9
I.3.4 Applications de ZnO.....	11
I.4 Modification de ZnO.....	<b>12</b>
I.5 Couplage carbone magnétisation photocatalyse .....	<b>12</b>
I.5.1 Les formes allotropiques de carbone .....	12
I.5.2 L'oxyde de Graphène (GO) .....	13
I.5.3 Application de l'oxyde de Graphène .....	15
I.6 Les ferrites $MFe_2O_4$ .....	<b>15</b>
I.6.1 Structure cristalline des ferrites $MFe_2O_4$ .....	16
I.6.2 Les méthodes de synthèse les ferrites.....	18
I.7 Conclusion.....	<b>21</b>
Référence bibliographique .....	<b>22</b>
<b>Chapitre II : Techniques expérimentales de synthèse et caractérisation</b>	
II.1 Introduction .....	<b>27</b>

II.2	Synthèse du composite ZnO-GO/NMF.....	27
II.2.1	Préparation du GO par la méthode de Hummers Modifiée .....	27
II.2.2	Préparation du ZnO-GO.....	29
II.2.3	Préparation de la ferrite $Mn_{0.5}Ni_{0.5}Fe_2O_4$ (NMF).....	29
II.2.4	Préparation du composite ZnO-GO/NMF .....	30
II.3	Les techniques de Caractérisation.....	30
II.3.1	Diffraction des rayons X (DRX).....	30
II.3.2	Spectroscopie Raman.....	32
II.3.3	Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IR-TF).....	33
II.4	Conclusion.....	35
	Référence bibliographique .....	36

### **Chapitre III: Résultats et Discussions**

III.1	La Diffraction des rayons X.....	37
III.1.1	L'oxyde de graphène (GO).....	37
III.1.2	La ferrite NMF.....	38
III.1.3	Le composite ZnO-GO/NMF.....	39
III.2	Spectroscopie Infrarouge .....	40
III.3	La spectroscopie Raman .....	41
III.4	Analyse spectrophotométrique du bleu de méthylène (BM).....	44
III.4.1	Détermination de la longueur d'onde d'absorption maximale .....	44
III.4.2	Courbe d'étalonnage de bleu de méthylène .....	44
III.5	Irradiation en lumière polychromatique (300 - 450).....	45
III.6	Suivi UV-visible de la photodégradation.....	45
III.7	Cinétique de dégradation du BM sur les différents catalyseurs .....	46
	Référence bibliographies .....	48
	<b>Conclusion Générale</b> .....	<b>49</b>

**Listes des figures**  
**&**  
**Listes des Tableaux**  
**&**  
**Liste des Abréviations**



<b>Listes des figures</b>	<b>Page</b>
<i>Chapitre I La photocatalyse hétérogène et matériaux photocatalytiques</i>	
<i>Figure I.1.</i> Application de la photocatalyse	7
<i>Figure I.2.</i> Représentation des structures cristallines du ZnO: (a) rocksalt cubique, (b) zinc blende, (c) hexagonale wurtzite. Atomes de zinc en gris et oxygène en noir	8
<i>Figure I.3.</i> Structure hexagonale compact de type Wurtzite	8
<i>Figure I.4.</i> Principe de la photocatalyse sur l'oxyde de zinc	11
<i>Figure I.5.</i> Les formes allotropiques de carbone	13
<i>Figure I.6.</i> Structure de l'oxyde graphène	14
<i>Figure I.7.</i> Domaine d'application de GO	15
<i>Figure I.8.</i> Structure cristalline des ferrites	16
<i>Figure I.9.</i> Structure des ferrites spinelles	17
<i>Figure I.10.</i> Structure Ferrite normal et inverse	18
<i>Chapitre II Techniques expérimentales de synthèse et caractérisation</i>	
<i>Figure II.1.</i> Les étapes de préparation de GO	28
<i>Figure II.2.</i> Montage de synthèse ZnO-GO	29
<i>Figure II.3.</i> Montage de synthèse NMF	30
<i>Figure II.4.</i> Diffraction des rayons X (DRX)	31
<i>Figure II.5.</i> Schéma de principe du diffractomètre	32

<b>Figure II.6.</b> Schéma du principe de la spectroscopie Raman	33
<b>Figure II.7.</b> Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier	34
<b>Chapitre III Résultats et discussions</b>	
<b>Figure III.1.</b> Spectre de diffraction des rayons X de l'oxyde de Graphene (GO)	38
<b>Figure III.2.</b> Diagramme de diffraction de la ferrite NMF	39
<b>Figure III.3.</b> Diagramme de diffraction du composite ZnO-GO/NMF	40
<b>Figure III.4.</b> Spectre IRTF du composite ZnO-GO/NMF	41
<b>Figure III.5.</b> Les spectres Raman	43
<b>Figure III.6.</b> Le spectre d'absorption UV-visible de bleu de méthylène	44
<b>Figure III.7.</b> Courbe d'étalonnage de bleu de méthylène	45
<b>Figure III.8.</b> Spectres d'absorption UV d'une solution de bleu de méthylène	46
<b>Figure III.9.</b> Cinétique de Photodégradation du BM sur les différents catalyseurs	47

## Liste des Tableaux

### *Chapitre I La photocatalyse hétérogène et matériaux photocatalytiques*

**Tableau I.1.** Quelques applications de ZnO

11

## Liste es Abréviations

**G** : Graphène

**GO** : Oxyde de Graphène

**ZnO** : Oxyde de zinc

**NMF** : Ferrite

**ZnO-GO/NMF** : le matériau composite

**POP** : Polluants organique persistant

**h<sup>+</sup>** : Trou

**e<sup>-</sup>** : Electron

**eV** : électron Volte

**UV** : Ultraviolet

**λ** : la longueur d'onde

**PH** : potentiel hydrogène

**DRX** : Diffraction des Rayons X

**IRTF** : Spectroscopie infrarouge

**Ni** : Nickel

**H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>**: Acide sulfurique

**H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>**: Acide phosphorique

**KMnO<sub>4</sub>**: permanganate de potassium

**HCl** : Acide chlorhydrique

**H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>** : Peroxyde d'hydrogène

**BM** : Bleu de Méthylène

# **Introduction Générale**

### Introduction Général

Au cours des dernières décennies, la pollution de l'environnement et ses effets connexes ont posé des problèmes importants auxquels sont de plus en plus confrontées les sociétés humaines<sup>1</sup>. Ces changements peuvent toucher les humains directement ou par les ressources agricoles, l'eau et les produits biologiques. La pollution varie en trois grands types : la pollution atmosphérique, la pollution des eaux et la pollution des sols.

La pollution de l'eau est devenue l'un des problèmes les plus graves du monde en raison de son impact grave sur la santé humaine et l'écosystème dans son ensemble et la lutte contre ce fléau est une préoccupation environnementale majeure dans le monde entier. Les ressources en eau sont contaminées par des produits chimiques naturels et synthétiques provenant de divers polluants de l'eau ayant un large éventail de propriétés physiques chimiques et toxiques. Comme les ions de métaux lourds, les colorants textiles, les phénols, les engrais et les pesticides responsables de la contamination des eaux souterraines et des eaux de surface<sup>2</sup>.

Les efforts de recherche se sont concentrés sur le développement de technologies plus efficaces pour éliminer les polluants organiques persistants des eaux<sup>3</sup>, l'élimination de ces polluants est toujours possible en raison de la disponibilité de nombreux procédés et techniques de contrôle et de traitement de la pollution en particulier les polluants organiques persistants(POP), qui sont difficiles à éliminer efficacement les POP en peu de temps. À ce jour, de nombreuses techniques de traitement ont été appliquées, telles que la biodégradation, la dégradation photocatalytique, l'adsorption, la coagulation, le dépôt et la réduction, pour éliminer les polluants nocifs du sol, des plages, des eaux usées, etc.<sup>4</sup> Parmi ces techniques, Les procédés d'oxydation avancés sont parmi les stratégies les plus efficaces proposées pour le traitement des eaux en raison de leur capacité à dégrader complètement les polluants organiques persistants, ainsi que d'être utilisé efficacement dans diverses autres applications photocatalytiques, la production d'hydrogène, la réduction du dioxyde de carbone et la séparation de l'eau des cellules solaires<sup>2</sup>. Plusieurs types de photocatalyseurs prometteurs, tels que TiO<sub>2</sub>, ZnO, ZrO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et WO<sub>3</sub>. Parmi ces semi-conducteurs, ZnO devient l'un des candidats excellents et prometteurs comme un réacteur photocatalytique<sup>1</sup>.

## Introduction Générale

---

Dans ce travail, nous nous intéressons à améliorer la propriété photocatalytique et le taux de récupération du ZnO, en ajoutant des matériaux à base de carbone tel que l'oxyde de graphène (GO) et des composites qui ont des propriétés magnétiques pour faciliter la séparation, afin d'éliminer les contaminants de l'eau. Il est supposé que la combinaison d'un photocatalyseur hétérogène de ZnO avec les ferrite et le carbone, peut améliorer l'absorption de ZnO dans la région de lumière visible<sup>2</sup>. Pour cela, notre objectif est de synthétiser un matériau composite ternaire ZnO-GO/ Ni<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et l'utiliser comme photocatalyseur efficace pour l'élimination des polluants.

Notre composite possède de multiples fonctions, où ZnO représente la phase active principale, le GO peut contribuer à l'augmentation de la capacité d'adsorption, au potentiel d'absorption dans la région de la lumière visible et à l'augmentation de la durée de vie des paires électron-trou photogénérés<sup>5,6</sup>, tandis que Ni<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (NMF) fournit des propriétés magnétique permet la séparation du composite préparé<sup>1</sup>.

Dans cette perspective, le manuscrit du travail ainsi présenté sera structuré en trois chapitre.

Le premier chapitre est consacré à une recherche bibliographique sur La photocatalyse hétérogène et les trois constituants du composite.

Le deuxième chapitre est dédié à la préparation du composite et le principe des techniques de caractérisation utilisées, la diffraction des rayons X, la spectroscopie infrarouge et la spectroscopie Raman.

Le troisième chapitre présente une discussion des résultats obtenus lors de cette étude.

Nous terminons ce travail par une conclusion générale ou sont résumés les principaux résultats de ce travail.

### Références

- (1) Feng, Q.; Li, S.; Ma, W.; Fan, H.-J.; Wan, X.; Lei, Y.; Chen, Z.; Yang, J.; Qin, B. Synthesis and Characterization of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZnO-GO Nanocomposites with Improved Photocatalytic Degradation Methyl Orange under Visible Light Irradiation. *J. Alloys Compd.* **2018**, *737*, 197–206. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.12.070>.
- (2) Ismael, A. M.; El-Shazly, A. N.; Gaber, S. E.; Rashad, M. M.; Kamel, A. H.; Hassan, S. S. M. Novel TiO<sub>2</sub>/GO/CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Nanocomposite: A Magnetic, Reusable and Visible-Light-Driven Photocatalyst for Efficient Photocatalytic Removal of Chlorinated Pesticides from Wastewater. *RSC Adv.* **2020**, *10* (57), 34806–34814. <https://doi.org/10.1039/D0RA02874F>.
- (3) de Almeida, M. C.; de Oliveira, T. F.; de Sa, F. P. The Elimination of Cancerous Pollutants by an Advanced Oxidation Processes and Adsorption in Monosolute Solutions Mixtures in Water. *Desalination Water Treat.* **2020**, *191*, 292–299.
- (4) Chen, Z.; Zhang, S.; Liu, Y.; Alharbi, N. S.; Rabah, S. O.; Wang, S.; Wang, X. Synthesis and Fabrication of G-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Based Materials and Their Application in Elimination of Pollutants. *Sci. Total Environ.* **2020**, *731*, 139054. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.1390>
- (5) Eder, D.; Windle, A. H. Morphology Control of CNT-TiO<sub>2</sub> Hybrid Materials and Rutile Nanotubes. *J. Mater. Chem.* **2008**, *18* (17), 2036. <https://doi.org/10.1039/b800499d>.
- (6) Chen, C.; Cai, W.; Long, M.; Zhou, B.; Wu, Y.; Wu, D.; Feng, Y. Synthesis of Visible-Light Responsive Graphene Oxide/TiO<sub>2</sub> Composites with p/n Heterojunction. *ACS Nano* **2010**, *4* (11), 6425–6432. <https://doi.org/10.1021/nn102130m>.

# Chapitre I

### I.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous allons présenter une étude bibliographique général sur la photocatalyse hétérogènes, l'oxyde de Zinc (ZnO) et ces propriétés, ainsi que la modification du ZnO par l'oxyde de Graphène (GO) et les ferrites. Nous allons présenter aussi les méthodes de préparation et les principaux domaines d'application de l'oxyde de Graphène (GO) et les ferrites.

### I.2 La photocatalyse hétérogène

Les recherches sur la photocatalyse ont beaucoup progressé durant les années 70. Aujourd'hui, elle se présente comme une technologie prometteuse. Elle offre le grand avantage par rapport à d'autres techniques en usage de permettre la minéralisation totale des polluants, tout en respectant l'intégrité de l'environnement.

La photocatalyse hétérogène est une discipline qui comprend une grande variété de réactions : oxydations légères ou totales, déshydrogénation, transfert d'hydrogène, échange isotopique d'oxygène et de deutérium, dépôt de métal, détoxification de l'eau, élimination des polluants gazeux, action bactéricide, etc... pour les traitements de purification de l'air et de l'eau. Plusieurs livres et revues ont été récemment consacrés à ce problème<sup>1</sup>.

#### I.2.1 Définition de la photocatalyse hétérogène

La photocatalyse peut être définie comme étant un processus dans lequel un catalyseur (un semi-conducteur) est activé par l'absorption de photons (rayonnement lumineux) générant des agents d'oxydant capables de dégrader des molécules organiques. Elle est dite hétérogène si le photocatalyseur est dans un état physique différent de celui des polluants, il ne doit être ni consommé ni altéré<sup>2</sup>. Il peut être réalisé dans différents modes : phase gazeuse, phase liquide organique pure ou solutions aqueuses. Comme pour la photocatalyse hétérogène traditionnelle, le processus global peut être divisé en 5 étapes distinctes:

- ✓ Transférer les détecteurs de phase liquide à la surface.
- ✓ Au moins une adsorption de réactifs.
- ✓ Réaction au stade adsorbé.

- ✓ Produits absorbants.
- ✓ Retirer les produits de la zone d'interface<sup>3</sup>.

### I.2.2 Facteurs influençant la photocatalyse hétérogène

L'efficacité de la dégradation photocatalytique dépend fortement des conditions opératoires telles que :

- ✓ La concentration en catalyseur.
- ✓ La concentration initiale du polluant.
- ✓ Le pH.
- ✓ Le flux lumineux.
- ✓ La structure cristalline.
- ✓ La taille des particules.
- ✓ La composition aqueuse.
- ✓ L'oxygène dissous.
- ✓ La température et Le débit<sup>4</sup>.

### I.2.3 Avantages et inconvénients de la photocatalyse

#### I.2.3.1 Avantages de la photocatalyse

La photocatalyse présente plusieurs avantages parmi lesquelles on peut citer:

- ✓ Peut détruire une variété de composés organiques.
- ✓ Il n'est pas nécessaire d'effectuer un traitement ultérieur parce que les polluants organiques peuvent être extraits dans les sous-produits toxiques comme l'oxyde de carbone, le dioxyde de carbone et les acides minéraux.
- ✓ L'exploitation peut être effectuée à basse température.
- ✓ Peut être améliorée par le rayonnement solaire, réduire le coût de l'énergie.

- ✓ Remise à neuf sur place de l'adsorption épuisée et destruction des substances organiques adsorbées.
- ✓ Perte d'adsorbant due à l'épuisement et à la combustion dans une régénération moins thermique<sup>5</sup>.

### I.2.3.2 Les inconvénients de la photocatalyse

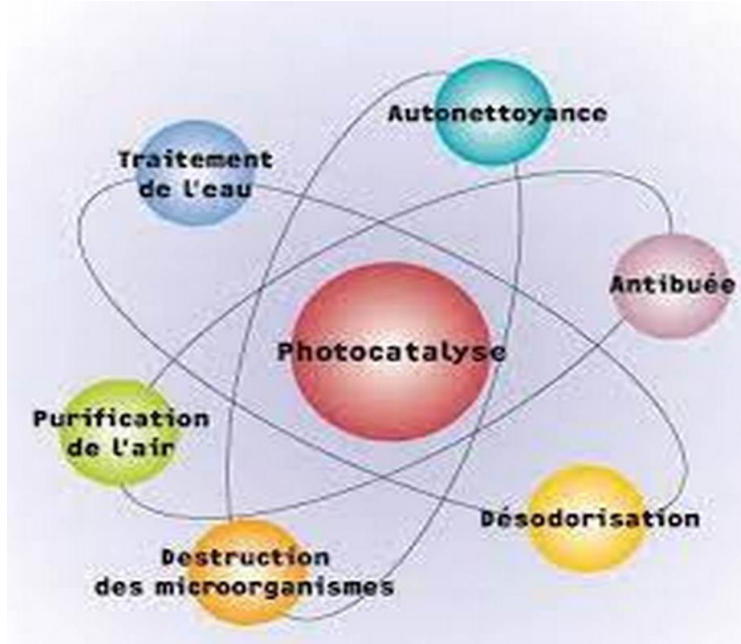
Comme toute technique, la photocatalyse est limitée par:

- ✓ Activation du photocatalyseur seulement par irradiation UV
- ✓ Récupération nécessaire du photocatalyseur après réaction
- ✓ Efficacité et durée de vie de la lampe limitée
- ✓ Problème industriel à cause du faible rendement
- ✓ Limitation par le transfert de masse<sup>6</sup>.

### I.2.4 Domaines d'application de la photocatalyse

La photocatalyse s'insère au cœur de multiples applications<sup>7</sup> (Figure I.1)

- ✓ **Dépollution de l'eau:** purification et potabilisation de l'eau, traitement des effluents industriels afin de limiter les rejets chargés en composés toxiques.
- ✓ **Dépollution de l'air:** destruction des bactéries à l'origine de nuisances olfactives ou présentes en milieu hospitalier, réduction de la pollution de l'air d'un environnement urbain.
- ✓ **Surfaces dites autonettoyantes:** augmentation de la durée entre deux nettoyages d'une surface.



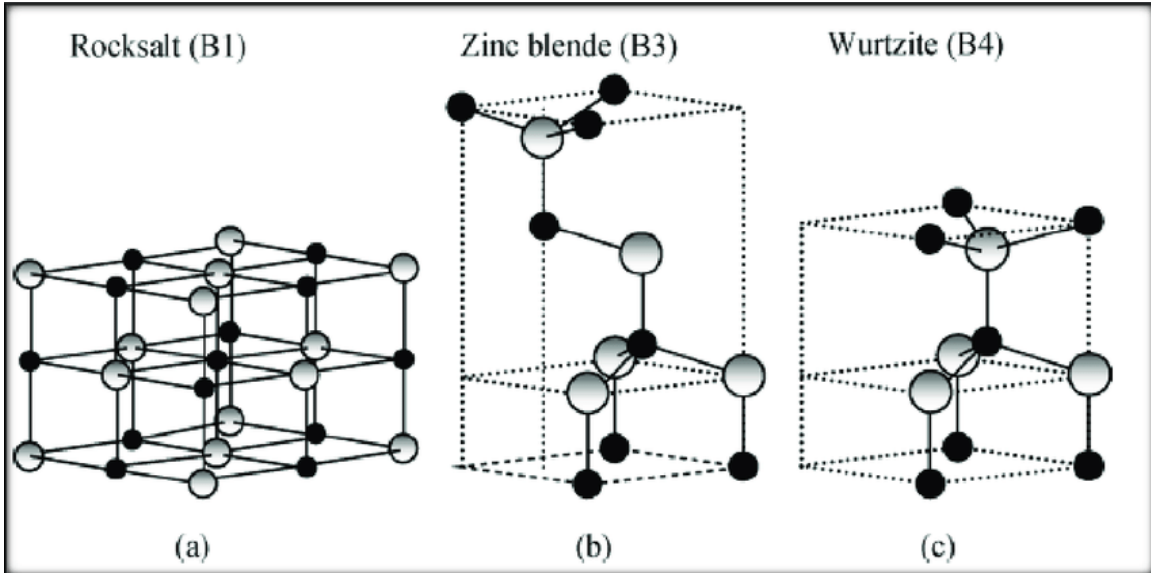
**Figure I.1.** Application de photocatalyse

### I.3 Oxyde de Zinc (ZnO)

L'oxyde de zinc, connu sous le nom de zincite à l'état naturel, cristallise majoritairement selon la structure hexagonale compacte du type wurtzit<sup>8</sup>. Se présente généralement sous forme de cristaux hexagonaux blancs ou de poudres blanches<sup>9</sup>. C'est un semi-conducteur du groupe possède une large bande interdite directe de 3,37 eV à température ambiante<sup>10,11</sup>. Les rayons ioniques de ses éléments sont :  $R(Zn^{+2}) = 0,74 \text{ \AA}$  et  $R(O^{-2}) = 1,40 \text{ \AA}$ . il peut être synthétisé artificiellement sous forme massive. Réalisé à partir de 80.36% de zinc et 9.66% d'oxygène. Sa masse molaire est égale à  $81.38 \text{ g.mol}^{-1}$ , sa température de fusion est de  $1975 \text{ }^\circ\text{C}$ , sa masse volumique est de  $5.6 \text{ g.cm}^{-3}$ <sup>12,13</sup>.

#### I.3.1 Structure cristalline de ZnO

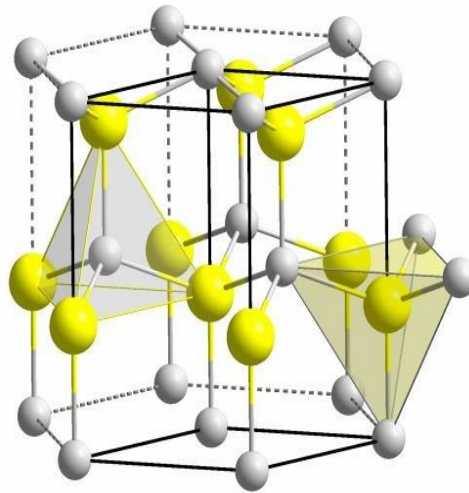
D'un point de vue cristallographique, le ZnO peut exister sous trois différentes formes cristallines suivant les conditions d'élaboration : la structure wurtzite hexagonale, la structure zinc blende et la structure rocksalte cubique<sup>14</sup>(figureI.2).



**Figure I.2.** Représentation des structures cristallines du ZnO : (a) rocksalt cubique, (b) zinc blende, (c) hexagonale wurtzite. Atomes de zinc en gris et oxygène en noir

Le ZnO dans la structure zinc-blende ne peut être stable que si la croissance du film est sur des substrats cubiques, la structure rocksalt peut être synthétisée à haute pression (au-dessus de 10 Gpa à température ambiante). Dans les conditions ambiantes Wurtzite hexagonale est la structure la plus stable thermodynamiquement<sup>14,15</sup>.

La structure de l'oxyde de Zinc peut être représentée par deux maille hexagonales compactes, l'une d'ions Zn<sup>2+</sup>(gris), l'autre d'ion O<sup>2-</sup>(jaune)<sup>17</sup>(figure I.3)



**Figure I.3.** Structure hexagonale compact de type Wurtzite

Les ions d'oxygène  $O^{2-}$  sont disposés suivant un réseau de type hexagonal compact et les cations de zinc  $Zn^{2+}$  occupent la moitié des sites interstitiels tétraédriques avec un arrangement identique aux ions  $O^{2-}$ . Chaque cation de zinc est entouré par quatre ions d'oxygène situés au sommet d'un tétraèdre et vice versa. Les ions d'oxygènes et les cations de zinc occupent 40 % du volume total du cristal<sup>16,17</sup>.

### I.3.2 Le photocatalyseur ZnO

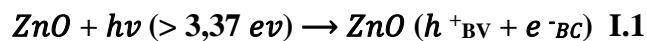
C'est un photocatalyseur très utilisé pour la photodégradation des polluants organiques sous l'irradiation UV, et pour étendre son activité à la gamme visible (la lumière solaire)<sup>18</sup>. Le ZnO est un semiconducteur largement utilisé dans la photocatalyse. Son utilisation réside dans le fait qu'il absorbe une fraction importante du spectre solaire<sup>19</sup>. Ce matériau a des avantages comme il a des inconvénients, sa large bande interdite (3,37 eV), fait de lui un handicap lors de l'excitation par la lumière visible, un taux de recombinaison ( $e^-/h^+$ ) relativement élevé, ce qui défavorise la réaction photocatalytique ; en plus sa photocorrosion sous irradiation UV<sup>20,21</sup>.

### I.3.3 Principe de la photocatalyse sur l'oxyde de zinc

Le ZnO constitue un bon compromis entre efficacité et stabilité durant l'oxydation photocatalytique. Il est utilisé en photocatalyse hétérogène en raison de son faible coût et sa grande efficacité à minéraliser des polluants organiques<sup>22</sup>. L'activation du semiconducteur (ZnO pour notre cas) se fait par absorption d'un rayonnement dont l'énergie est supérieure ou égale à l'énergie de sa bande interdite (3,37 eV). (la Figure I.4). On peut schématiser le processus en quatre étapes successives :

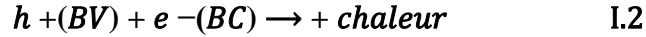
#### I.3.3.1 Production de paires électron / trou

Sous excitation lumineuse, les électrons ( $e^-$ ) de la bande de valence (BV) du ZnO passent vers la bande de conduction (BC), laissant une charge positive ou trou ( $h^+$ ) dans la bande de valence (la réaction I.1).



#### I.3.3.2 Recombinaison paires électron / trou

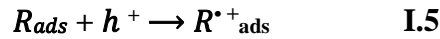
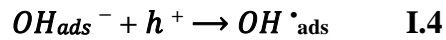
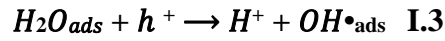
Ces paires (électron/trou) peuvent se recombiner en quelques nanosecondes en libérant de la chaleur (la réaction I.2)<sup>23,24</sup>.



### I.3.3.3 Réactions d'oxydation et de réduction

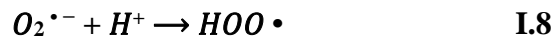
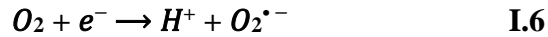
#### ✓ Oxydation

En présence d'eau, les trous ( $h^+$ ) peuvent réagir avec des donneurs d'électrons tels que  $H_2O$ , les anions  $OH^-$  et les produits organiques ( $R$ ) adsorbés à la surface du semi-conducteur pour produire des espèces oxydantes comme les radicaux hydroxyles  $OH\cdot$  (potentiel d'oxydation 2,8 V) et  $R\cdot$  (les réactions I.3, I.4, I.5)<sup>25,26</sup>.



#### ✓ Réduction

Les ( $e^-$ ) réagissent avec des accepteurs d' $e^-$  tels que le  $O_2$  pour former des radicaux superoxydes  $O_2^{\cdot-}$  et par la suite  $H_2O_2$  (les réactions I.6, I.7, I.8).



### I.3.3.4 Dégradation des molécules organiques

Ces réactions montrent l'importance de l'eau et de l'oxygène dans le processus photocatalytique. Les radicaux formés ( $OH\cdot$ ,  $H_2O_2$ ,  $HO_2\cdot$ ) réagissent avec la molécule de polluant qui conduit à sa décomposition complète et sa transformation en dioxyde de carbone  $CO_2$  et d'eau  $H_2O$ .

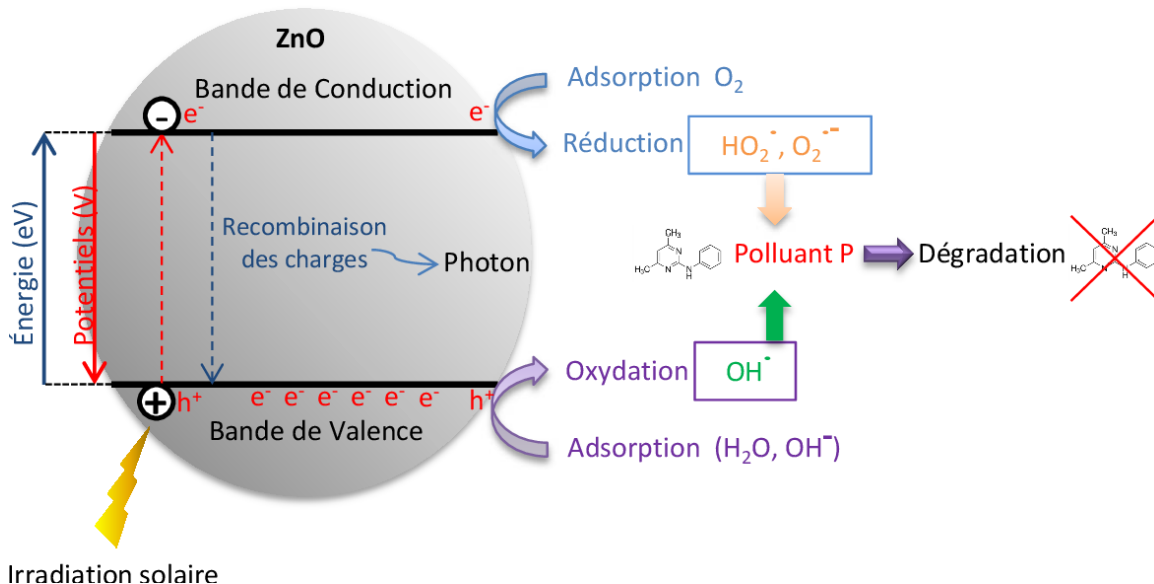


Figure I.4. Principe de la photocatalyse sur l'oxyde de zinc<sup>27</sup>

### I.3.4 Applications de ZnO

Tableau I.1. Quelques applications de ZnO<sup>28-30</sup>

Les applications de ZnO massif	Les applications de nanoparticules de ZnO
- Peintures	- Céramique
- Diodes lasers UV	- Produits alimentaires (additif)
- Cellules photovoltaïques	- Fabrication du béton (additif)
- Des traceurs biologiques	- Protection contre les rayons ultraviolets
- L'industrie pharmaceutique	- Crèmes solaires.
- L'industrie du caoutchouc et les plastiques	- Caoutchouc et des cigarettes.
- Dispositifs à onde acoustique de surface	- La protection de dispositifs électroniques
- Cellules solaires basés sur le Si-H	

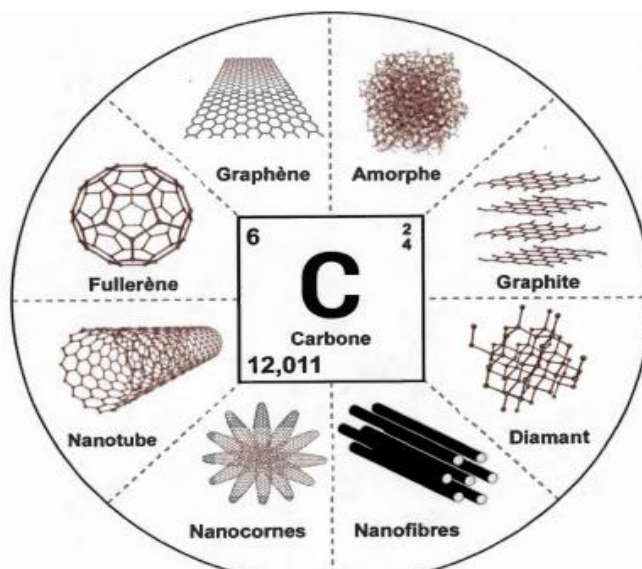
### I.4 Modification de ZnO

La surface de ZnO peut être modifiée en formant une couche mince d'un autre type sur elle ou par traitement chimique<sup>31</sup>. La stratégie de modification est une approche utile pour améliorer l'activité photocatalytique de ZnO<sup>32</sup>. Plusieurs façon existe pour la modification du ZnO<sup>33,34</sup>.

### I.5 Couplage carbone magnétisation photocatalyse

#### I.5.1 Les formes allotropiques de carbone

Le carbone est un élément atomique 6 qui peut être trouvé dans le tableau périodique. Il fournit la base de la vie sur Terre. Le carbone de base contient de nombreuses applications technologiques, allant des médicaments aux matériaux synthétiques. En raison de la composition du carbone et de la composition électronique, il peut se rapporter à lui-même et à la plupart des autres éléments d'un groupe sans fin. La diversité structurale résultant des composés organiques et des molécules avec des caractéristiques chimiques et physiques étendues<sup>35</sup>, les chimistes travaillent depuis des années pour fabriquer des molécules à base de carbone sous différentes formes et propriétés physiques chimiques. Les plus célèbres sont le carbone amorphe, le graphite, le graphène, le folerin , les nanotubes de carbone et les diamants (Figure I.5). Des formes plus sophistiquées telles que le graphène nanofin , les nanoparticules , les nanopières et les nanofibres de carbone ont également été récemment développées. En général, ces molécules sont connues pour leurs propriétés électriques, leur ténacité et leur résistance mécanique élevée, ainsi que leur stabilité chimique et thermique<sup>36</sup>.



**Figure I.5.** Les formes allotropiques de carbone

### I.5.2 L'oxyde de Graphène (GO)

GO a été signalé pour la première fois en 1840 par Schafhaeutl et 1859 par Brodie<sup>37</sup>. Il a fait l'objet de nombreuses recherches ces dernières années en raison de son caractère multifonctionnel basé sur sa grande surface et ses propriétés amphibies et électroniques réglables en modifiant la surface<sup>38</sup>.

L'oxyde de Graphène (GO) est un matériau unique qui peut être considéré comme une seule couche mono moléculaire de Graphène contenant des groupements fonctionnels d'oxygène tels que les époxydes (C-O-C), les carbonyles (C=O), les alcools (-OH) et les acides carboxyliques (O-C=O).

#### I.5.2.1 Structure de l'oxyde de Graphène

La structure de carbone présente une hybridation  $sp^3$  sur laquelle est distribué de façon non uniforme des régions composées de systèmes aromatiques planaires en alternance avec des systèmes de type cyclohexane fonctionnalisés par des groupements hydroxyle (-OH) et époxyde (C-O-C). La surface de GO est riche en plusieurs types de liaisons : acide carboxylique (O-C=O), cétone (C=O)<sup>36</sup>. L'hybridation  $sp^3$  de GO contribue à la richesse en double liaisons carbone-carbone (C=C). Mais, malgré les énormes efforts de chercheurs pour établir la structure de GO avec précision, aucun modèle ne parvient à expliquer en détail tous les aspects de la structure dont principalement la nature des double liaisons (C=C) et la

présence des défauts s. La figure I.6 montre la structure de l'GO selon le modèle de Lerf-klinowski<sup>39</sup>, mettant en relief le groupement époxyde (A), hydroxyle (B), alcène (C), acide carboxylique (D) et cétone (E). Le modèle inclue aussi le fonction hydroxy-lactone et membre (F et F')<sup>40</sup>, phénol (G) et quinone (H)<sup>36,41</sup>.

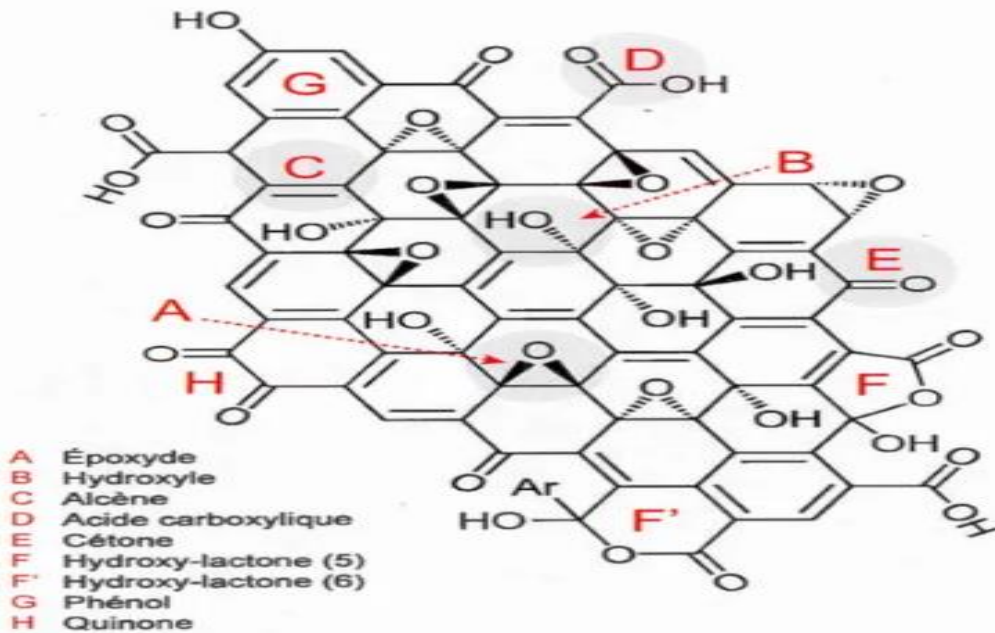


Figure I.6. Structure de l'oxyde de graphène

### I.5.2.2 Les propriétés de l'oxyde de Graphène

L'un des avantages de l'oxyde Graphene est sa facilité de dispersion dans l'eau et d'autre solvant organique ainsi que dans différente matrice en raison de la présence de fonctionnalité de l'oxygène.

Les propriétés de GO repose principalement sur la nature de sa structure. Le GO est caractérisé par le fait que sa couche électronique est constituée d'un réseau d'atomes de carbone à cycle hexagonal et d'atomes de carbone hybrides  $sp^2$  et  $sp^3$  portant des groupes fonctionnellement oxygénés. Ces fonctions oxygénées lui donnent des caractéristiques amphiphiles. Cela lui permet, entre autres, d'avoir une meilleure solubilité que le Graphene dans certains solvants. Cependant, les fonctions oxygénées se comportent comme une barrière au mouvement de charge. Considéré comme un précurseur matériel du Graphene est l'oxyde de Graphene. Il possède des bonnes propriétés mécaniques. En plus de ces

différentes caractéristiques, le GO présente aussi des propriétés optiques intéressantes dues à la présence d'un phénomène de photoluminescence (PL). Cette luminescence se situe dans la région UV- proche infrarouge, est essentiellement due à la recombinaison des paires d'électrons-trous localisée au sein de petits groupes de carbone  $sp^2$  intégré au sein d'une matrice de carbone  $sp^3$ .<sup>42</sup>

### I.5.3 Application de l'oxyde de Graphène

Grace à ses propriétés, le GO trouve beaucoup d'application dans différents domaines tels que : l'électronique, médical, énergétique, les membranes et fabrication des composites (Figure I.7).

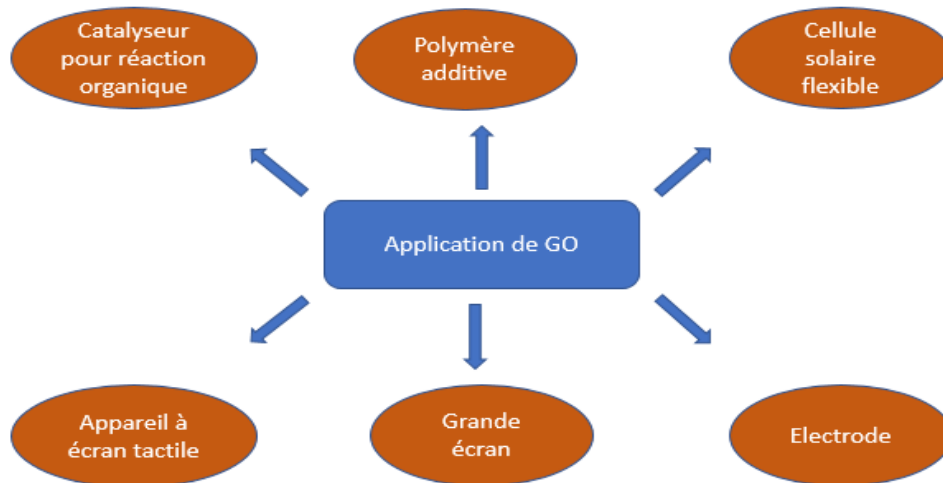


Figure I.7 domaine d'application le GO

### I.6 Les ferrites $MFe_2O_4$

Les ferrites sont une classe largement connue d'oxydes métalliques avec un très large éventail d'applications. En particulier, les ferrites spinelles de type  $MFe_2O_4$ , où M représente un ion métallique divalent tel que Mn, Fe, Co, Ni, Cu ou Zn<sup>43</sup>. Ainsi les ferrites spinelles ont des propriétés tout à fait analogues à celles des ferromagnétique ; d'ailleurs l'un d'eux, la magnétite, a été le premier ferromagnétique connu, et a donné son nom au phénomène du magnétisme.

### I.6.1 Structure cristalline des ferrites $MFe_2O_4$

Les ferrites de structure spinelle déterminée pour la première fois par Bragg et Nishikawa, leurs formule générale est  $AB_2O_4$ , où B correspond à un cation trivalent (Fe pour le cas des ferrites) et A, un cation divalent (Co, Zn, Ni, Mn, Sn, Fe,...) (Figure I.8).

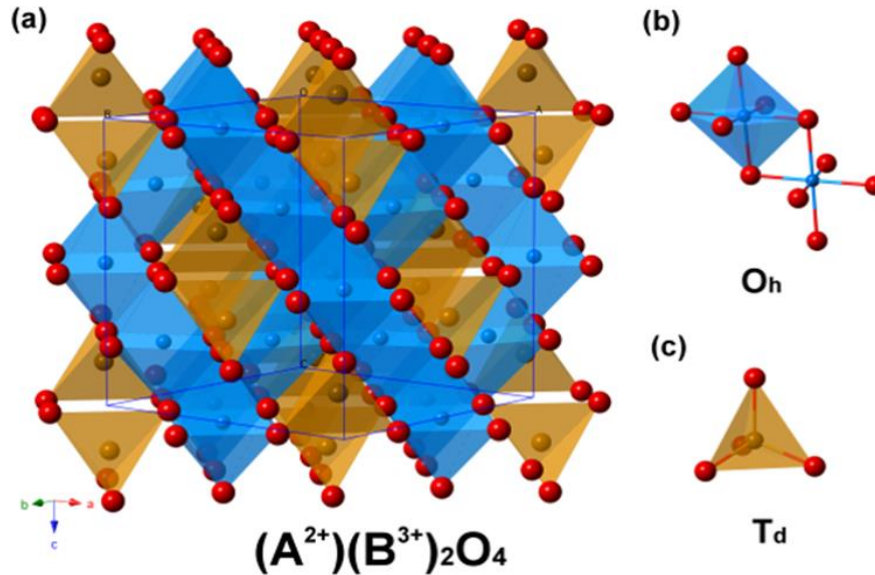


Figure I.8. Structure cristalline des ferrites

Les ferrites spinelles avec le groupe spatial présentent une structure cubique à faces centrées (fcc). Dans la structure spinelle, il y a huit molécules de  $MFe_2O_4$  (cinquante-six atomes par cellule). Dans une structure spinelle normale (voir figure I.9), le cation métallique divalent ( $M^{2+}$ ) est entouré de quatre anions divalents oxygénés ( $O^{2-}$ ) formant un arrangement tétraédrique (appelé site A) à la position 8a. Le cation métallique trivalent ( $Fe^{3+}$ ) est entouré de six anions oxygénés divalents ( $O^{2-}$ ) et forme un arrangement octaédrique (appelé site B) à la position 16d. L'ion oxygène occupe la 32e position spéciale Wyckoff. La structure spinelle est caractérisée par le paramètre de position de l'oxygène,  $u$  et constante de réseau  $a$ . La valeur du paramètre de position de l'oxygène,  $u$  pour une structure de spinelle parfaite. La cellule spinelle contient 64 sites atomiques tétraédriques et 32 octaédriques. Parmi ces sites, seuls 8 sites atomiques tétraédriques et 16 octaédriques sont occupés par des cations métalliques<sup>44</sup> (Figure I.9)

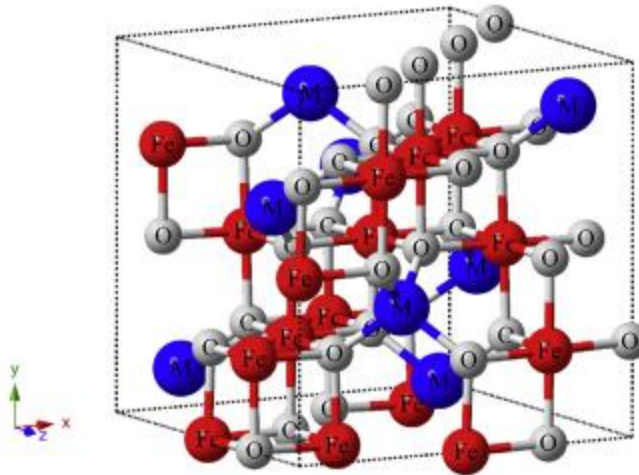


Figure I.9. Structure des ferrites spinelles  $MFe_2O_4$

#### I.6.1.1 Les Ferrites de structure spinelles normales

Dans les structures Spinelles normale. Les ions divalents occupent les sites tétraédriques et les ions trivalents les sites octaédriques. C'est le cas de la ferrite de zinc ( $ZnFe_2O_4$ ).

#### I.6.1.2 Les Ferrites de structure spinelles d'Inverses

Dans les structures spinelles inverse pour, les ions divalents occupent les sites octaédriques. C'est le cas des ferrites  $NiFe_2O_4$  (Figure I.10).

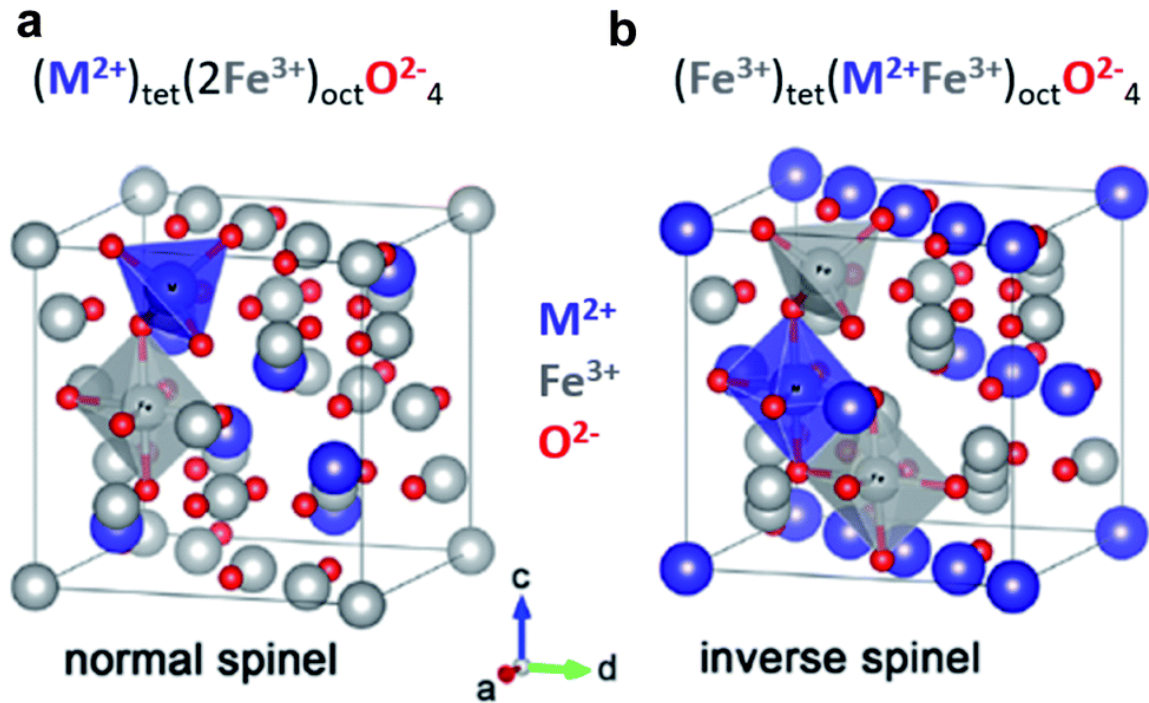


Figure I.10. Structure Ferrite spinelle normal et inverse

### I.6.1.3 Les ferrites de structure spinelles mélangées

Il existe des structures intermédiaires ou mixtes en fonction des ions présents et des conditions de préparation de ferrite. La nature et la répartition des cations métalliques sont déterminantes sur les propriétés, surtout magnétiques.<sup>43,45</sup>

### I.6.2 Les méthodes de synthèse les ferrites

Dans l'objectif de produire des nanoparticules, plusieurs techniques existent.

#### I.6.2.1 La méthode de Co-précipitation

La Co-précipitation est une des méthodes de synthèse les plus simple à mettre en œuvre, elle consiste à précipiter simultanément au moins deux composants métalliques dans une solution. Le précipité obtenu est lavé, filtré, séché puis calciné pour obtenir les oxydes mixtes.

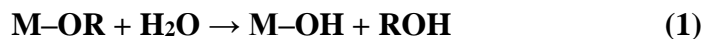
La Co-précipitation permet l'obtention de produits de précurseurs par précipitation simultanée de deux cations A et B (A étant un alcalin ou un alcalino-terreux et B un métal de transition). Le mélange des deux solutions contenant les cations métalliques, La mesure du pH est nécessaire pour pouvoir suivre l'évolution de la précipitation, après dissolution

des masses adéquates d'oxydes métalliques, les solutions sont mélangées progressivement puis diluées. La précipitation a lieu à froid ou à chaud à un pH donné. La chaleur active la Co-précipitation et le pH du milieu réactionnel une grande importance pour la majorité des réactions de Coprécipitation puisqu'il détermine la nature et la stoechiométrie du précipité. Cette dépendance du mécanisme de la réaction avec le pH rend très difficile l'obtention d'une stoechiométrie donnée et constitue un inconvénient majeur lors de la synthèse. La méthode de Co-précipitation a montré quelques limites d'utilisation. La contrainte majeure que présente la méthode consiste en la conservation de la stoechiométrie A et B<sup>46</sup>

### I.6.2.2 La méthode sol/gel

Le procédé sol-gel est connu depuis plusieurs années et a été décrit pour la première fois par le chimiste Ebelmen vers le milieu du XIXe siècle. Le terme sol-gel correspond à l'abréviation "solution-gélification". Un "sol" est une suspension colloïdale d'oligomères de quelques nanomètres de diamètre seulement. Ce "sol" peut ensuite évoluer par réaction chimique en un réseau de viscosité infinie, appelé "gel". Le processus présente un certain nombre d'avantages dans la production de matériaux avec une homogénéité et une pureté supérieures à des températures plus basses par rapport aux méthodes traditionnelles. Il utilise une solution contenant des précurseurs réactifs tels que des sels d'alkyle ou de métal. La chimie du procédé sol-gel est basée sur l'hydrolyse et la condensation de précurseurs moléculaires, tels que des alkyls métalliques dispersés dans des solvants organiques, ou des ions métalliques hydroxylés dans des solutions aqueuses.

L'étape d'hydrolyse se schématise par la réaction :



L'étape de condensation se représente comme suit :



Où M représente un cation métallique tel que le silicium, le titane, le zirconium, etc. et R, un groupement organique alkyl. L'évolution de la gélification dépend fortement des

précurseurs utilisés. Par conséquent, les cinétiques de gélification et les microstructures finales des gels ne sont pas identiques<sup>47</sup>.

### I.6.2.3 La méthode d'auto-combustion

Cette méthode développée par Merzahanov est basée sur la réaction d'autopropagation d'une réaction sans (ou avec un faible) apport énergétique extérieur. La réaction est hautement exothermique et très rapide. On assiste ainsi à une montée en température très brutale, une combustion de tous les précurseurs puis un refroidissement jusqu'à la température ambiante. Parmi les conditions requises, la solution aqueuse de cations métalliques doit contenir un combustible (urée, acide citrique, glycine...) et un comburant (nitrates). Le combustible joue aussi le rôle d'agent complexant qui a pour effet de favoriser l'homogénéité des cations en solution.

Une fois ce mélange réalisé, il suffit de lui apporter une énergie minimale (comme le placer sur une plaque chauffante) pour générer la formation d'un gel. Une fois le point de gélification atteint, la réaction s'amorce automatiquement et se propage induisant alors une flamme qui brûle tous les résidus organiques du mélange et forme ainsi l'oxyde. Les cendres produites broyées après combustion pour obtenir la poudre finale. Cette poudre peut-être une phase pure ou nécessite une calcination supplémentaire.

### I.6.2.4 Les domaines d'utilisation des ferrites

Ces composés sont un groupe très important dans les matériaux magnétiques, ils sont utilisés dans de nombreuses applications, y compris biomédical, capteurs et biocapteurs, composants haute fréquence, céramique à basse température Dispositifs (LTCC), supercondensateurs, absorption par micro-ondes et activité photocatalytique.

Les ferrites sont l'un des photocatalyseurs les plus prometteurs, avec le comportement caractéristique d'absorber la lumière visible, et possèdent un écart de bande de 1,1 à 2,3 eV. En outre, les ferrites surmontent le problème technique de la séparation et de la réutilisation comme sont séparables magnétiquement, L'utilisation des ferrites en tant que photo catalyseur pour la dégradation des composés organiques a gagné beaucoup d'intérêt ces dernières années. Ce processus prometteur pour la purification d'eau est efficace grâce à la substitution du fer en positions octaédriques avec différents cations trivalents et à la forme spinelle car cette structure cristalline augmente l'efficacité due aux emplacements

catalytiques supplémentaires disponibles. De plus ces ferrites possèdent des propriétés magnétiques permettant d'être facilement séparés de la réaction quand ils sont employés comme catalyseurs<sup>48</sup>.

### **I.7 Conclusion**

Dans ce chapitre, nous avons présenté une bibliographie sur l'oxyde de zinc, l'oxyde de graphène et la ferrite. Nous avons aussi expliqué la modification de ZnO par l'oxyde de graphène et le principe de photocatalyse hétérogène.

### Référence bibliographique

- (1) Fox, M. A.; Dulay, M. T. Heterogeneous Photocatalysis. *Chem. Rev.* **1993**, *93* (1), 341–357.
- (2) Bourahla, D. S. Chimie des surfaces et catalyse. 81.
- (3) Herrmann, J.-M. Heterogeneous Photocatalysis: State of the Art and Present Applications In Honor of Pr. R.L. Burwell Jr. (1912–2003), Former Head of Ipatieff Laboratories, Northwestern University, Evanston (Ill). *Top. Catal.* **2005**, *34* (1–4), 49–65. <https://doi.org/10.1007/s11244-005-3788-2>.
- (4) Helali, S. Application de la photocatalyse pour la dégradation des polluants chimiques et bactériologiques dans l'eau en utilisant des catalyseurs irradiés par des photons de lumière naturelle ou artificielle (UV-A /UV-B). 221.
- (5) 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.
- (6) Fessi, N. Intensification de La Dégradation de Polluants Organiques Par Photocatalyse Dans Des Émulsions de Pickering. **2018**.
- (7) Souâd, C.-B. Application du rayonnement solaire au traitement de l'eau. 2.
- (8) Elkaiem, A. Contribution Au Développement Des Matériaux Nano-Composites à Base de ZnO et Polymère Étude Structural et Optique. **2015**.
- (9) Chelouche, A. Elaboration Des Nanocomposites ZnSe/SILICE, ZnO/SILICE, ZnSe/POLYSTYRENE et ZnO/POLYSTYRENE. Caractérisation Structurale et Optique. **2007**.
- (10) Bekhti, W. Synthèse Par Voie Hydrothermale et Caractérisation Des Micro/Nanostructures d'Oxyde de Zinc. **2015**.
- (11) Norton, D. P.; Heo, Y.; Ivill, M.; Ip, K.; Pearton, S.; Chisholm, M. F.; Steiner, T. ZnO: Growth, Doping & Processing. *Mater. Today* **2004**, *7* (6), 34–40.
- (12) Hamdelou, S.; Guergouri, K. Préparation et Étude Électrique de Poudres Nanocristallines de ZnO Pur et Dopé Par Différents Oxydes. **2017**.
- (13) Rahmane, S. LABORATION ET CHARACTERISATION DE COUCHES MINCES PAR SPRAY PYROLYSE ET PULVERISATION MAGNETRON. **2008**.

## Référence bibliographique

---

- (14) Özgür, Ü.; Alivov, Ya. I.; Liu, C.; Teke, A.; Reshchikov, M. A.; Doğan, S.; Avrutin, V.; Cho, S.-J.; Morkoç, H. A Comprehensive Review of ZnO Materials and Devices. *J. Appl. Phys.* **2005**, *98* (4), 041301. <https://doi.org/10.1063/1.1992666>.
- (15) Desgreniers, S. High-Density Phases of ZnO: Structural and Compressive Parameters. *Phys. Rev. B* **1998**, *58* (21), 14102.
- (16) Ngo, V. G. Nanoparticules Hybrides Oxydes Métalliques/Polymères: Synthèse et Caractérisation. **2011**.
- (17) Brouri, T. Élaboration et Étude Des Propriétés Électriques Des Couches Minces et Des Nanofils de ZnO. **2011**.
- (18) Préparation de Photocatalyseur ZnO Supporté Sur Alumine et Leur Application Dans La Photodégradation Du Colorant Rhodamine 6G.Pdf.
- (19) Sakthivel, S.; Neppolian, B.; Shankar, M.; Arabindoo, B.; Palanichamy, M.; Murugesan, V. Solar Photocatalytic Degradation of Azo Dye: Comparison of Photocatalytic Efficiency of ZnO and TiO<sub>2</sub>. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2003**, *77* (1), 65–82.
- (20) Kumar, S. G.; Devi, L. G. Review on Modified TiO<sub>2</sub> Photocatalysis under UV/Visible Light: Selected Results and Related Mechanisms on Interfacial Charge Carrier Transfer Dynamics. *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115* (46), 13211–13241.
- (21) Lee, K. M.; Lai, C. W.; Ngai, K. S.; Juan, J. C. Recent Developments of Zinc Oxide Based Photocatalyst in Water Treatment Technology: A Review. *Water Res.* **2016**, *88*, 428–448.
- (22) Nemiwal, M.; Zhang, T. C.; Kumar, D. Recent Progress in G-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, TiO<sub>2</sub> and ZnO Based Photocatalysts for Dye Degradation: Strategies to Improve Photocatalytic Activity. *Sci. Total Environ.* **2021**, *767*, 144896.
- (23) Chong, M. N.; Jin, B.; Chow, C. W.; Saint, C. Recent Developments in Photocatalytic Water Treatment Technology: A Review. *Water Res.* **2010**, *44* (10), 2997–3027.
- (24) SMARA, A.; TISSAOUI, H.; DJELLABI, R.; HAZOURLI, S.; DELIMI, R. Contribution à L'Élimination Des Polluants Organiques et Minéraux Des Effluents Industriels: Cas de l'énap (Souk Ahras). **2011**.

## Référence bibliographique

---

- (25) Huang, N.; Shu, J.; Wang, Z.; Chen, M.; Ren, C.; Zhang, W. One-Step Pyrolytic Synthesis of ZnO Nanorods with Enhanced Photocatalytic Activity and High Photostability under Visible Light and UV Light Irradiation. *J. Alloys Compd.* **2015**, *648*, 919–929.
- (26) Babuponnusami, A.; Muthukumar, K. Advanced Oxidation of Phenol: A Comparison between Fenton, Electro-Fenton, Sono-Electro-Fenton and Photo-Electro-Fenton Processes. *Chem. Eng. J.* **2012**, *183*, 1–9.
- (27) Rosset, A. Synthèse et Caractérisation de Nanoparticules Catalytiques Pour Une Application En Photocatalyse Solaire. **2017**.
- (28) Rani, S.; Suri, P.; Shishodia, P.; Mehra, R. Synthesis of Nanocrystalline ZnO Powder via Sol–Gel Route for Dye-Sensitized Solar Cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2008**, *92* (12), 1639–1645.
- (29) Ayadi, Z. B.; El Mir, L.; Djessas, K.; Alaya, S. Effect of the Annealing Temperature on Transparency and Conductivity of ZnO: Al Thin Films. *Thin Solid Films* **2009**, *517* (23), 6305–6309.
- (30) Kavak, H.; Tuzemen, E. S.; Ozbayraktar, L.; Esen, R. Optical and Photoconductivity Properties of ZnO Thin Films Grown by Pulsed Filtered Cathodic Vacuum Arc Deposition. *Vacuum* **2008**, *83* (3), 540–543.
- (31) Hewlett, R. M.; McLachlan, M. A. Surface Structure Modification of ZnO and the Impact on Electronic Properties. *Adv. Mater.* **2016**, *28* (20), 3893–3921.
- (32) Eddine, A. S.; Rayane, A.; Sara, B. Synthèse de Nanocomposites a Bas de ZnO Par La Methode Hydrothermale et Leurs Applications a Photodégradation Photocatalytique et Antibactérienne. **2021**.
- (33) Jin, C.; Cheng, Y.; Liu, W.; Lv, Y. Preparation of ZnO-GO Nanocomposites and Their Properties. *E3S Web Conf.* **2022**, *341*, 01001. <https://doi.org/10.1051/e3sconf/202234101001>.
- (34) Wang, Y.-W.; Cao, A.; Jiang, Y.; Zhang, X.; Liu, J.-H.; Liu, Y.; Wang, H. Superior Antibacterial Activity of Zinc Oxide/Graphene Oxide Composites Originating from High Zinc Concentration Localized around Bacteria. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6* (4), 2791–2798. <https://doi.org/10.1021/am4053317>.
- (35) Hirsch, A. The Era of Carbon Allotropes. *Nat. Mater.* **2010**, *9* (11), 868–871. <https://doi.org/10.1038/nmat2885>.

- (36) Brisebois, P. Synthèse et Fonctionnalisation Chimique de l'oxyde de Graphène: Préparation de Matériaux Hybrides à Base d'oxyde de Graphène et de Nanoparticules Métalliques. **2017**.
- (37) Pei, S.; Cheng, H.-M. The Reduction of Graphene Oxide. *Carbon* **2012**, *50* (9), 3210–3228. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.11.010>.
- (38) Víctor-Román, S.; García-Bordejé, E.; Hernández-Ferrer, J.; González-Domínguez, J. M.; Ansón-Casaos, A.; Silva, A. M. T.; Maser, W. K.; Benito, A. M. Controlling the Surface Chemistry of Graphene Oxide: Key towards Efficient ZnO-GO Photocatalysts. *Catal. Today* **2020**, *357*, 350–360. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.05.049>.
- (39) He, H.; Klinowski, J.; Forster, M.; Lurf, A. A New Structural Model for Graphite Oxide. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *287* (1–2), 53–56. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(98\)00144-4](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(98)00144-4).
- (40) Gao, W.; Alemany, L. B.; Ci, L.; Ajayan, P. M. New Insights into the Structure and Reduction of Graphite Oxide. *Nat. Chem.* **2009**, *1* (5), 403–408.
- (41) Szabó, T.; Berkesi, O.; Forgó, P.; Josepovits, K.; Sanakis, Y.; Petridis, D.; Dékány, I. Evolution of Surface Functional Groups in a Series of Progressively Oxidized Graphite Oxides. *Chem. Mater.* **2006**, *18* (11), 2740–2749.
- (42) N'Diaye, J. A. Synthèse et Application Du Graphène En Tant Que Mousse Absorbante de Contaminants En Milieu Aqueux et Ainsi Qu'électrode Pour La Détection Electrochimique Du Peroxyde d'hydrogène. **2016**.
- (43) Ferreira, L. S.; Silva, T. R.; Silva, V. D.; Raimundo, R. A.; Simões, T. A.; Loureiro, F. J. A.; Fagg, D. P.; Morales, M. A.; Macedo, D. A. Spinel Ferrite MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M = Ni, Co, or Cu) Nanoparticles Prepared by a Proteic Sol-Gel Route for Oxygen Evolution Reaction. *Adv. Powder Technol.* **2022**, *33* (1), 103391. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2021.12.010>.
- (44) Rafiq, M. A.; Javed, A.; Rasul, M. N.; Khan, M. A.; Hussain, A. Understanding the Structural, Electronic, Magnetic and Optical Properties of Spinel MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M = Mn, Co, Ni) Ferrites. *Ceram. Int.* **2020**, *46* (4), 4976–4983. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.10.237>.
- (45) Kim, J. H.; Kim, H. E.; Kim, J. H.; Lee, J. S. Ferrites: Emerging Light Absorbers for Solar Water Splitting. *J. Mater. Chem. A* **2020**, *8* (19), 9447–9482.

## Référence bibliographique

---

<https://doi.org/10.1039/D0TA01554G>.

(46) Hench, L. L.; West, J. K. The Sol-Gel Process. *Chem. Rev.* **1990**, *90* (1), 33–72.

<https://doi.org/10.1021/cr00099a003>.

(47) Yue, Z.; Zhou, J.; Li, L.; Zhang, H.; Gui, Z. Synthesis of Nanocrystalline NiCuZn Ferrite Powders by Sol–Gel Auto-Combustion Method. *J. Magn. Magn. Mater.* **2000**, *208* (1–2), 55–60. [https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(99\)00566-1](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(99)00566-1).

(48) Tatarchuk, T.; Bououdina, M.; Judith Vijaya, J.; John Kennedy, L. Spinel Ferrite Nanoparticles: Synthesis, Crystal Structure, Properties, and Perspective Applications In *Nanophysics, Nanomaterials, Interface Studies, and Applications*; Fesenko, O., Yatsenko, L., Eds.; Springer Proceedings in Physics; Springer International Publishing: Cham, 2017; Vol. 195, pp 305–325. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-56422-7\\_22](https://doi.org/10.1007/978-3-319-56422-7_22).

# Chapitre II

### II.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous allons présenter la méthode de préparation de GO, la ferrite, ainsi que la préparation du composite par le couplage de trois constituants ZnO-GO/ Ni<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (ZnO-GO/NMF) Nous allons définir aussi l'ensemble des techniques de caractérisation utilisée dans ce travail : la diffraction des rayons X (DRX), Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IR-TF) et La spectroscopie Raman.

### II.2 Synthèse du composite ZnO-GO/NMF

#### II.2.1 Préparation du GO par la méthode de Hummers Modifiée

GO a été préparé par oxydation de poudre de graphite naturelle par la méthode de Hummers modifiée<sup>1,2</sup>. Elle repose sur l'exfoliation chimique oxydante du graphite en présence de permanganate de potassium (KMnO<sub>4</sub>) dans un mélange d'acide sulfurique (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) et phosphorique (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>).

Dans notre étude nous avons utilisés un Graphite d'un diamètre inférer à 100µm comme produit de départ. 300 ml d'acide sulfurique (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) et 34 ml d'acide phosphorique (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 85 %) (rapport de volume 1:9) se mélangent dans un bain de glace (réaction exothermique), puis 2,5 g de poudre de graphite sont ajoutés. Ensuite, 15 g de permanganate de potassium (KMnO<sub>4</sub>) ont été ajouté lentement à la solution. Le système de réaction a été transféré dans un bain d'huile à 50 °C et agité pendant environ 6 heures à l'aide d'un agitateur magnétique. Avec l'utilisation d'ultrasons trois fois sur le mélange de réaction toutes les heures pour améliorer la formation des monocouches GO. Après 6 heures, nous avons ajouté lentement 8 ml de peroxyde d'hydrogène (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30 %) pour éliminer le KMnO<sub>4</sub> en excès, puis nous avons ajouté diluer 500 ml d'eau froide distillée. A ce stade, et pour extraire les particules de GO, nous avons centrifugé la solution avec une vitesse de 15000 rpm pendant 20 minutes. Après cela, le moine super a été encaissé et puis le résidu a été lavé avec environ 200 mL d'eau, 200 mL de HCl 10% et 200 mL d'éthanol anhydre. Ensuite, le matériel solide a été filtré sous vide sur une membrane de téflon (0,45 µm). Finalement, Le matériau a été séché à l'air et ensuite séché dans une étuve pendant 24 heures à 40 °C pour produire de la poudre GO.

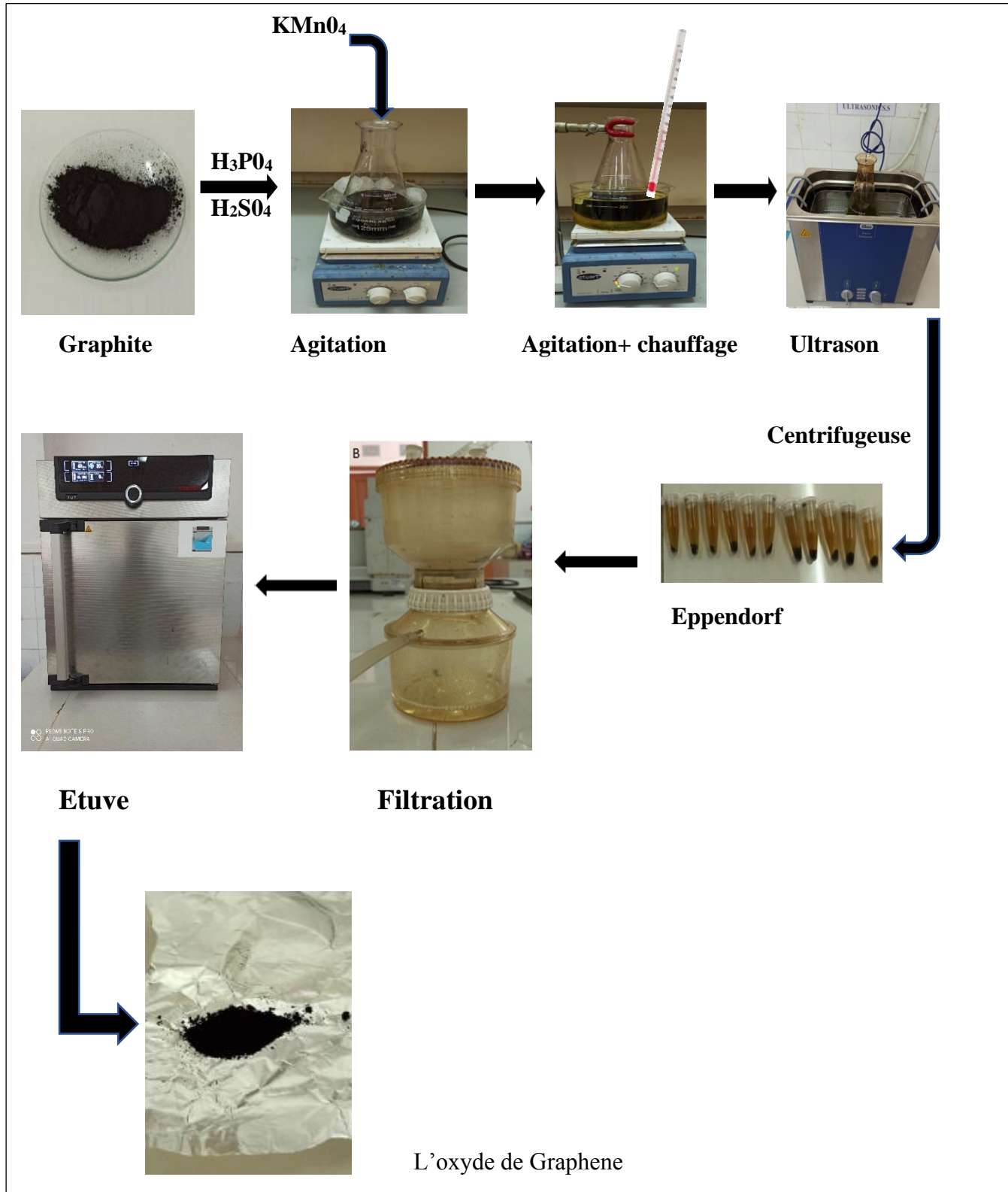


Figure II.1 Les étapes de préparation de GO

### II.2.2 Préparation du ZnO-GO

10 mg de GO ont été dissous dans un mélange de 100 ml l'éthanol et 100 ml d'eau distillée sous ultrasons pendant 1h. 500 mg de ZnO ont été dissous dans 100 ml d'eau distillée sous ultrasons pendant 1h. Ensuite la solution GO et la solution ZnO ont été mélangées dans un bain d'huile pendant 2 heures, à une température comprise entre 75 °C. Le matériel solide a été récupéré à l'aide de la filtration sous vide sur une membrane de téflon (0,45 µm). Le matériau a été séché à l'air et ensuite séché dans un four pendant 7 heures à 40 °C. (Figure II.2)

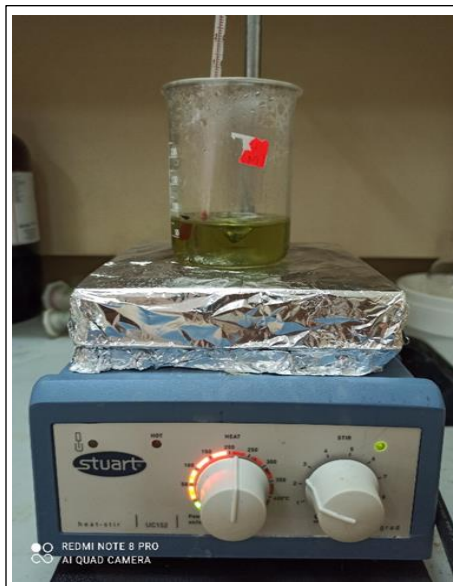


**Figure II.2.** Montage de synthèse de ZnO-GO

### II.2.3 Préparation de la ferrite $Mn_{0.5}Ni_{0.5}Fe_2O_4$ (NMF)

Les nanoparticules NMF sont préparées par méthode autocombustion à partir des sels de : nitrate de fer ( $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ), nitrate de nickel ( $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ) et le nitrate de manganèse ( $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ ) en respectant les coefficients stœchiométriques. Ces trois sels ont été mélangés en ajoutant 50 ml d'acide citrique ( $C_6H_8O_7$ ) en contrôlant la solution à pH 7 par l'ammoniac liquide. La solution a été vaporisée par chauffage à 80 °C sur une plaque chauffante avec agitation magnétique continue pendant 60 minutes lorsque l'eau s'est évaporée, la solution est finalement devenue collante et a formé un gel très visqueux.

La température est augmentée à environ 220 °C jusqu'à l'autocombustion du gel. Enfin, la poudre a été calcinée à 600 °C pendant 6 heures. (Figure II.3)



**Figure II.3.** Montage de synthèse de MNF

### II.2.4 Préparation du composite ZnO-GO/NMF

Le composite ZnO-GO/NMF a été préparé par la méthode d'imprégnation humide à l'aide d'ultrasons. Dans 3 béchers, on introduit 500 mg de ZnO/GO dans 20 ml d'éthanol. Dans autre 3 béchers ajoute 5 à 10 ml d'eau distillée avec une certaine quantité de ferrite (10 et 20 et 30 % en poids par rapport a quantité de ZnO/GO) suivis On met les 6 solutions aux ultrasons pendant 30 min.

Par la suite, ajoute la solution de la ferrite goutte à goutte, à la solution de ZnO/GO sous ultrason toujours, jusqu'à la dispersion uniforme. Ensuite Laver le précipité final plusieurs fois avec de l'eau distillé et séché le composite dans un four à 70 ° C pendant une nuit.

## II.3 Les techniques de Caractérisation

### II.3.1 Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une méthode non destructive, très utilisée pour caractériser la structure d'un matériau. Elle permet la détermination des structures élaborées et d'identifier les phases cristallisées présentes en comparaison avec des bases de

données JCPDS. Elle permet également d'estimer les tailles des cristallites, et les contraintes présentes dans l'échantillon à analyser (Figure II.4.)

➤ Principe de fonctionnement

La poudre, constituée d'innombrables cristallites (cristallites), est bombardée par un faisceau monochromatique de rayons X de longueur d'onde connue provenant de la contre-cathode de cuivre. Le rayonnement émis est défini par un système de fentes et de fenêtres situées devant et derrière l'échantillon. Ce dernier est placé sur un porte-échantillon qui tourne dans un mouvement uniforme autour d'un axe situé dans son plan (cercle goniométrique), permettant d'augmenter le nombre d'orientations possibles du plan de maillage (hkl). Les particules sont orientées aléatoirement et il y aura toujours une famille de plans qui provoquent la diffraction, c'est-à-dire vérifiant la relation de BRAGG<sup>3</sup>.

la loi Bragg  $n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta$

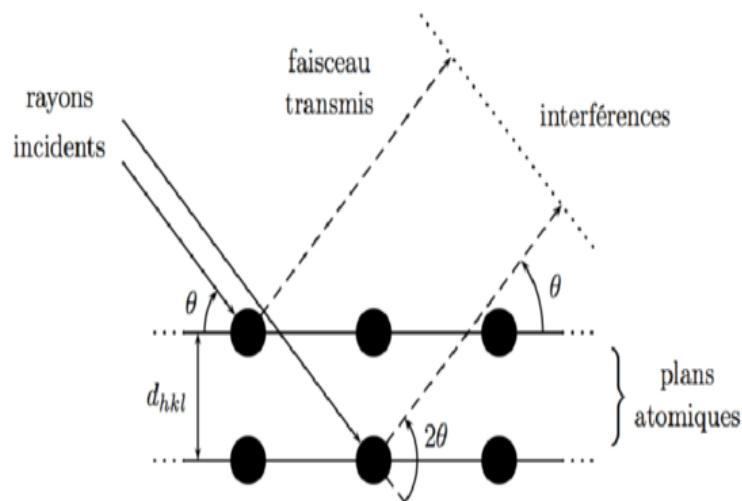
Où:

$\theta$ : est l'angle de diffraction.

$\lambda$ : longueur d'onde des rayons X.

$d_{hkl}$ : distance entre réticulaire caractérisant la famille de plans repérés par les indices h,k,l.

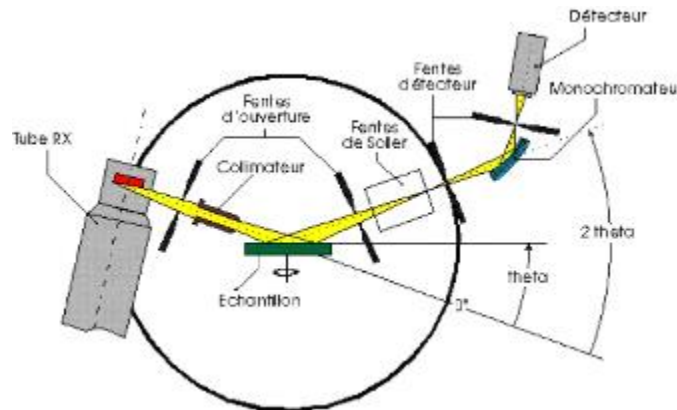
$n$ : ordre de réflexion (nombre entier).



**Figure II.4.** Principe de diffraction des rayons X (DRX).

Une Analyse d'un diagramme de diffraction X sur poudre permet d'accéder à diverses caractéristiques d'un matériau cristallisé<sup>4</sup> :

- ✓ La position : la détermination des positions des raies permet de remonter à la phase cristalline et à ses paramètres de maille.
- ✓ La forme : la forme des raies donne des informations sur la taille des domaines cohérents de diffraction et sur le taux de défauts de structure présents dans l'échantillon.
- ✓ L'intensité relative : la détermination des intensités relatives des raies permet de remonter à la position des différents atomes dans la maille cristalline<sup>5</sup>



**Figure II.5.** Schéma de principe de diffractomètre

### II.3.2 Spectroscopie Raman

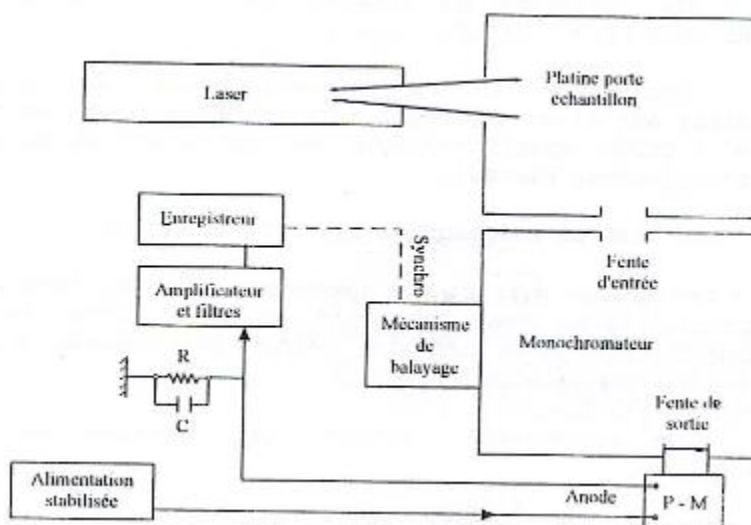
La spectroscopie Raman l'une des techniques de spectroscopie de vibration. Cette technique est complémentaire à la spectroscopie IR. Pour observer l'effet Raman, un échantillon est éclairé par un faisceau de lumière monochromatique, ou radiation excitatrice, qui n'est autre qu'une source laser.(Figure II.6)

Composition des spectromètres Raman<sup>5</sup> :

Les spectrophotomètres Raman classiques sont semblables en apparence aux autres spectrophotomètres. Ils comprennent donc :

- ✓ une source lumineuse qui fournit le faisceau incident.
- ✓ une platine de transfert.

- ✓ un monochromateur qui permet de séparer les rayons lumineux de fréquences différentes.
- ✓ un détecteur qui analyse l'intensité des faisceaux lumineux.
- ✓ un système d'amplification et d'enregistrement.



**Figure II.6.** Schéma du principe de la spectroscopie Raman .

L'utilisation de la spectroscopie Raman dans l'analyse des différents états de la matière permet l'obtention de relatives informations étendues:

- ✓ Identification de phases ou de composés chimiques ainsi que le type de liaison.
- ✓ Caractérisation des matériaux.
- ✓ Détermination de la structure moléculaire.
- ✓ Étude des systèmes amorphes et cristallins.

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

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau<sup>6</sup>. (Figure II.7)

- Principe:

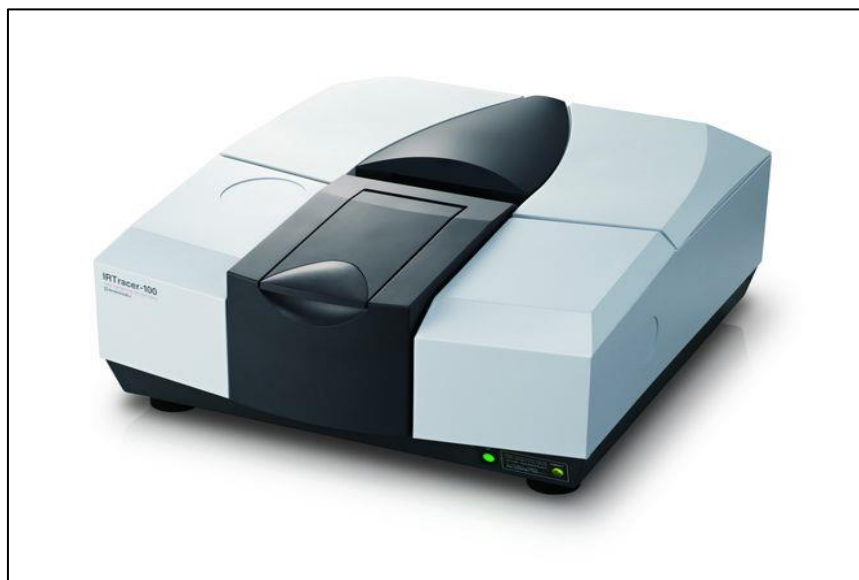
Lorsque la longueur d'onde (énergie) fournie par le faisceau se rapproche de l'énergie vibratoire de la molécule, celle-ci va absorber le rayonnement et enregistrer une diminution d'intensité réfléchi ou transmise.

La gamme infrarouge entre 4000  $\text{cm}^{-1}$  et 400  $\text{cm}^{-1}$  (2,5 – 25  $\mu\text{m}$ ) correspond à la gamme d'énergie vibratoire moléculaire.

L'analyse est effectuée à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier, qui envoie un rayonnement infrarouge à l'échantillon et mesure la longueur d'onde et l'intensité d'absorption par le matériau.

Le faisceau infrarouge de la source A est dirigé vers un interféromètre de Michelson, qui modulera chaque longueur d'onde du faisceau à une fréquence différente. Dans un interféromètre, le faisceau lumineux atteint un séparateur de faisceau. La moitié du faisceau est alors dirigée sur le miroir fixe, le reste passe à travers le séparateur de faisceau et est dirigé sur le miroir mobile.

Lorsque les deux faisceaux se recombinent, des interférences destructives ou constructives se produisent selon la position du miroir mobile. Le faisceau modulé est ensuite réfléchi par les deux miroirs vers l'échantillon, où l'absorption se produit. Le faisceau atteint ensuite un détecteur pour être converti en un signal électrique.



**Figure II.7.** Appareil de Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier

### II.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté le protocole expérimental utilisé dans nos travaux pour la synthèse d'un composite ZnO-GO/NMF ainsi que les différentes techniques de caractérisation utilisées dans cette étude.

### Référence bibliographique

- (1) Chen, J.; Yao, B.; Li, C.; Shi, G. An Improved Hummers Method for Eco-Friendly Synthesis of Graphene Oxide. *Carbon* 2013, *64*, 225–229.  
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.07.055>.
- (2) Zaaba, N. I.; Foo, K. L.; Hashim, U.; Tan, S. J.; Liu, W.-W.; Voon, C. H. Synthesis of Graphene Oxide Using Modified Hummers Method: Solvent Influence. *Procedia Eng.* 2017, *184*, 469–477. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2017.04.118>
- (3) Bouchaala, N. Etude Des Propriétés Structurale et Physico-Chimique Des Systèmes Nd-Fe-Co. 2017.
- (4) Ajroudi, L. Ferrites de Cobalt Nanostructurés; Élaboration, Caractérisation, Propriétés Catalytiques, Électriques et Magnétiques. 2011.
- (5) [https://www.memoireonline.com/12/08/1656/m\\_la-spectroscopie-RAMAN-une-technique-danalyse-de-choix1.html](https://www.memoireonline.com/12/08/1656/m_la-spectroscopie-RAMAN-une-technique-danalyse-de-choix1.html)
- (6) Wojtkowiak, B.; Chabanel, M. *Spectrochimie Moléculaire*; Technique et documentation Paris, 1977.

# Chapitre III

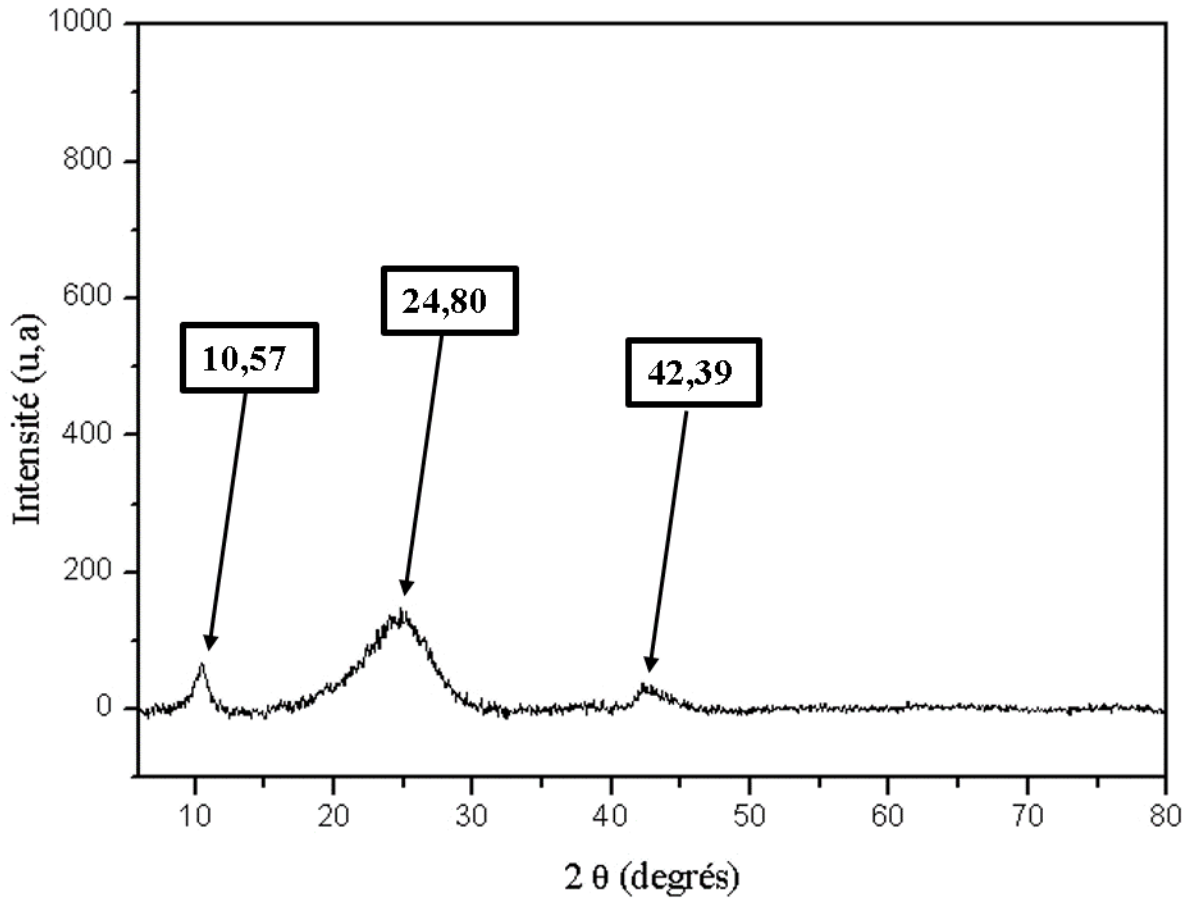
Dans ce chapitre, nous allons exposer les résultats obtenus après la caractérisation de composite ZnO-GO/NMF synthétisés par diffraction des rayons X (DRX), analyse par spectroscopie infrarouge IRTF et la spectroscopie Raman. Finalement une étude de l'activité photocatalytique de ces composés par la dégradation du colorant Belau Méthylène conclure.

### III.1 La Diffraction des rayons X

L'échantillon a été caractérisés à l'aide d'un diffractomètre X'pert-PRO Panalytical. L'enregistrement des données a été effectué dans une plage angulaire de  $5^\circ$  à  $80^\circ$  avec un pas de  $0,012^\circ$  en utilisant un rayonnement de longueur d'onde de  $0,154056$  nm d'anode de cuivre Les données de diffraction ont été analysées à l'aide du logiciel Panalytical X' Pert High Score Plus. Les phases cristallines ont été déterminées par rapport aux modèles enregistrés de la base de données PDF2 (Powder diffraction files).

#### III.1.1 L'oxyde de graphene (GO)

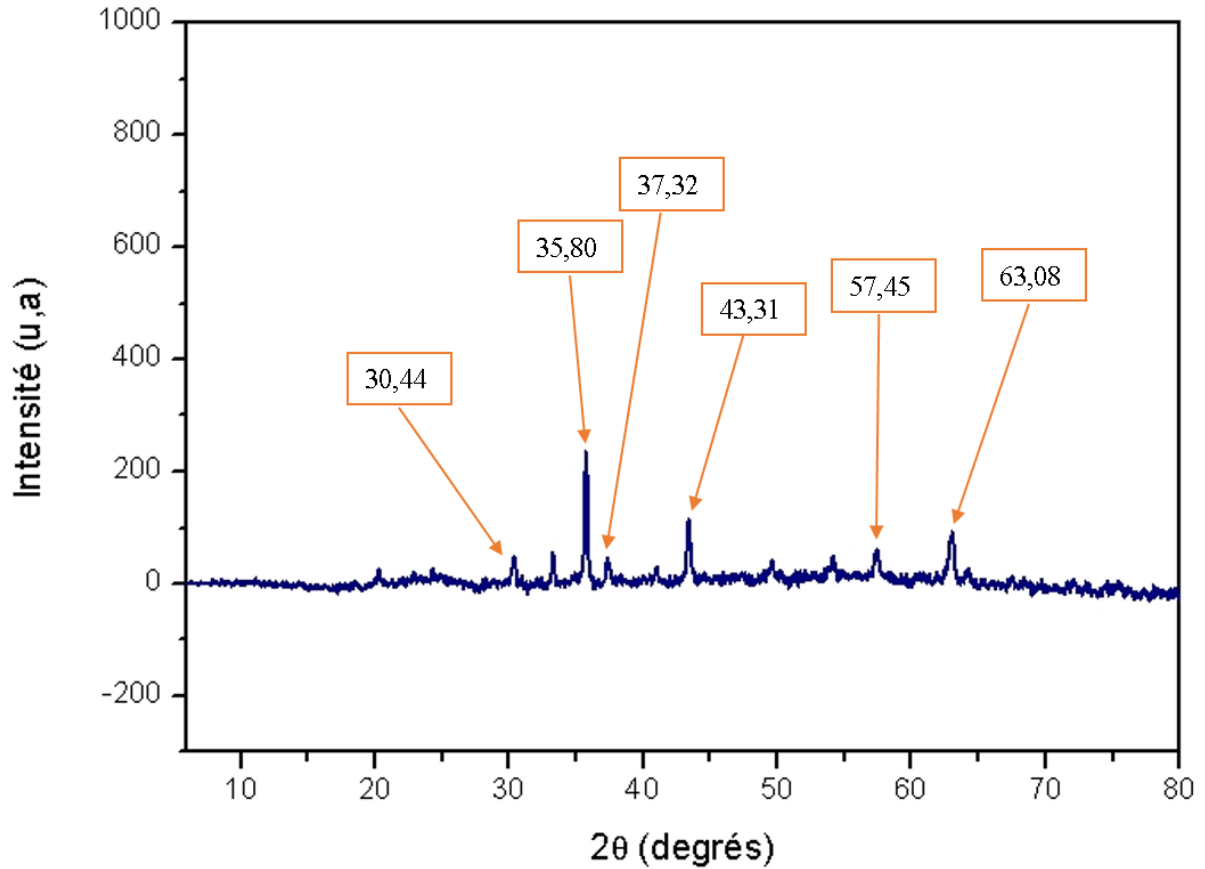
La Figure III.1 montre le spectre de diffraction des rayons X de l'oxyde de Graphene (GO). Le pic à la position  $2\theta = 10.57$  confirme la réussite de la synthèse et la formation du GO<sup>1</sup>. Par contre la présence des deux autres pics à  $2\theta = 24.80$  et  $42.39$  qui sont attribuer à la présence du graphite montre que la formation du GO était partielle.



**Figure III.1.** Spectre de diffraction des rayons X de l'oxyde de Graphene (GO)

### III.1.2 La ferrite NMF

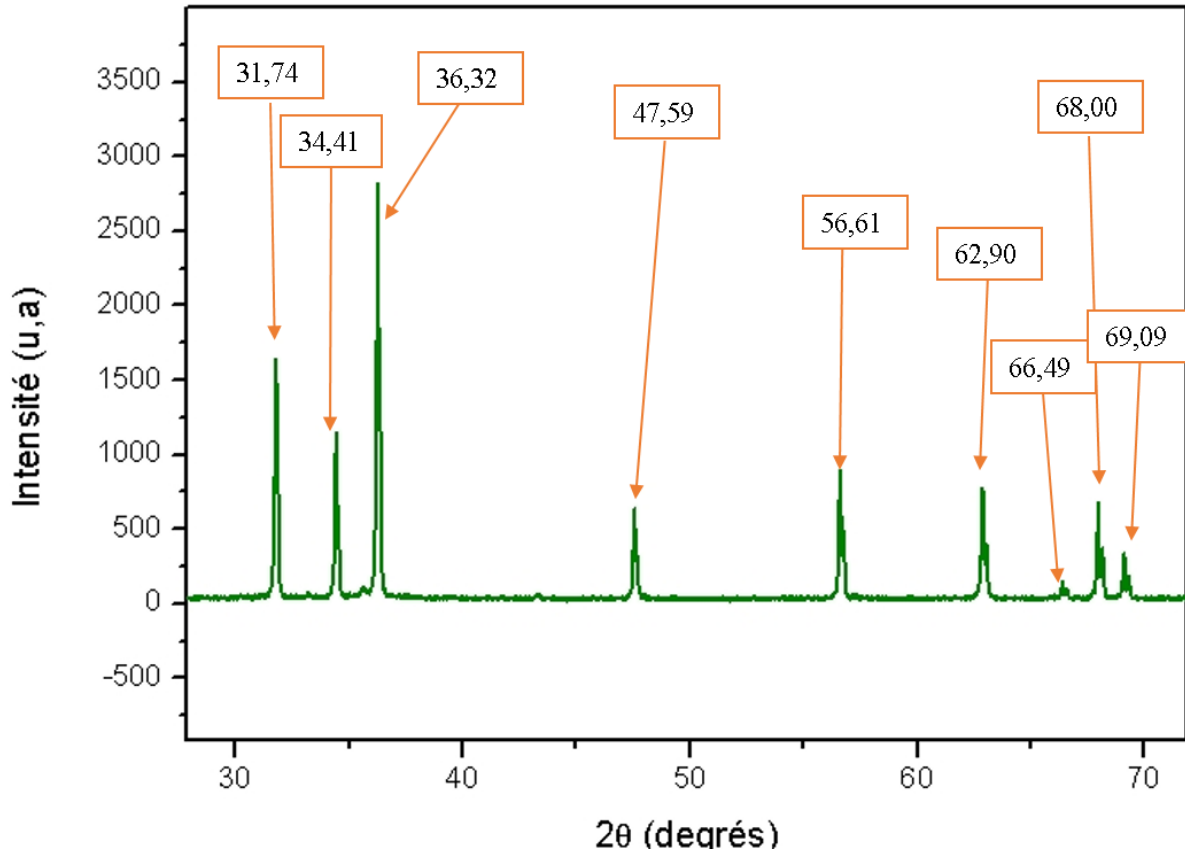
La Figure III.2 représente le diagramme de diffraction de la ferrite NMF. Le diagramme de diffraction montre la formation de la phase spinelle inverse, qui est indiquée par les pics de réflexion aux positions  $2\theta = 30.44, 35.80, 37.32, 43.31, 57.45$  et  $63.08$  correspondants aux plans de diffraction (220), (311), (222), (400), (511) et (440) respectivement<sup>2,3</sup>.



**Figure III.2.** Diagramme de diffraction de la ferrite NMF

### III.1.3 Le composite ZnO-GO/NMF

La Figure III.3 représente le diagramme de diffraction du composite ZnO-GO/NMF. Nous remarquons l'apparition que des pics de diffractions du ZnO. L'absence des pics des autres constituant et dû à la haute cristallinité de la phase cristalline du ZnO et aussi au pourcentage faible du GO et NMF dans le composite. Les pics du ZnO sont situées aux positions  $2\theta = 31.74, 34.41, 36.32, 47.59, 56.61, 62.90, 66.49, 68.00$  et  $69.06$  correspondents aux plans de diffraction (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112) et (201) respectivement (PDF 03-065-3411).



**Figure III.3.** Diagramme de diffraction du composite ZnO-GO/NMF

### III.2 Spectroscopie Infrarouge

La Figure III.4 montre le spectre IRTF du composite synthétisé ZnO-GO/NMF, la présence du ZnO est caractérisé par une bande vibrationnelle entre  $400-500\text{ cm}^{-1}$  attribuée aux vibrations d'étirement de la liaison  $\text{Zn-O}^4$ . Pour les ferrites spinelles inverses, les principales vibrations significatives sont toujours situées dans l'intervalle de  $600\text{ à }400\text{ cm}^{-1}$ . Dans notre spectre les deux bandes à  $426\text{ cm}^{-1}$  et  $531\text{ cm}^{-1}$  confirme la présence de la ferrite dans le composite, ces deux vibrations correspondent à l'élongation métal-oxygène du site tétraédrique et à la vibration métal-oxygène octaédrique respectivement. La présence du GO dans le composite est caractérisé par les deux vibrations à  $1086\text{ cm}^{-1}$  et  $1216\text{ cm}^{-1}$  qui sont attribués à l'élongation et la déformation de la liaison C-O, la déformation C-OH est observée au tour de  $1547\text{ cm}^{-1}$ . Les vibrations des groupes carboxyle sont également présents par une bande d'élongation à  $1733\text{ cm}^{-1}$   $\text{C=O}^5$ . Les autres pics à  $2362$  et  $3728\text{ cm}^{-1}$  correspondent à la présence des impuretés et d'humidité dans l'échantillon.

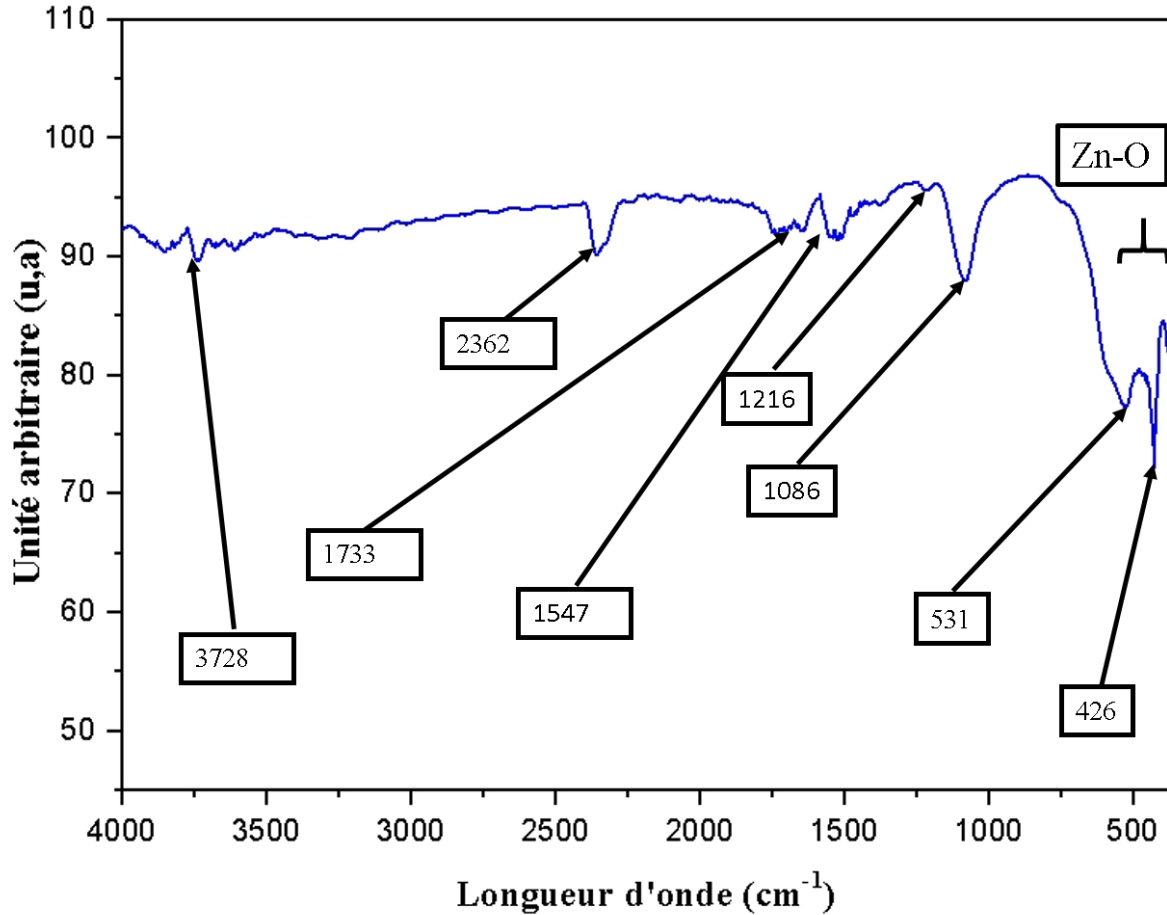


Figure III.4. Spectre IRTF du composite ZnO-GO/NMF

### III.3 La spectroscopie Raman

Les spectres Raman ont été enregistrés sur un spectromètre Horiba LabRAM HR Evolution Micro-Raman dans la plage de nombres d'onde de 200 à 2000  $\text{cm}^{-1}$ .

La Figure III.5 montre les spectres Raman de tous les échantillons. Pour l'oxyde de Graphene nous remarquons la présence des deux principaux pics significatifs. Le premier pic, à  $1329 \text{ cm}^{-1}$  attribué à la bande D des vibrations d'étirement des carbones non graphitiques. Le deuxième pic est observé à  $1590 \text{ cm}^{-1}$  représente la bande G des vibrations d'étirement des carbones graphitiques<sup>6</sup>. Le spectre de ZnO est caractérisé par une bande vers  $440 \text{ cm}^{-1}$  qui représente l'empreinte de la structure wurtzite du ZnO<sup>7</sup>. Les trois bandes précédentes sont présentes dans le troisième spectre du mélange ZnO-GO. Les bandes de vibrations des spinelles inverses sont toujours situées entre 200 et  $800 \text{ cm}^{-1}$ , ces bandes caractéristiques sont présentes dans le quatrième spectre du NMF aux positions 225, 292,

415, 486, 611, 659 et 701  $\text{cm}^{-1}$  qui correspondent aux vibrations d'étirements symétrique et asymétrique des liaisons M-O tétraédriques et octaédriques<sup>7</sup>. Les bandes de vibration du composite ZnO-GO10NMF sont représentées dans le dernier spectre, les bandes de vibration du GO dominent le spectre, les autres bandes de vibration des autres constituants apparaissent comme un bruit de fond à l'exception de la bande de vibration de ZnO.

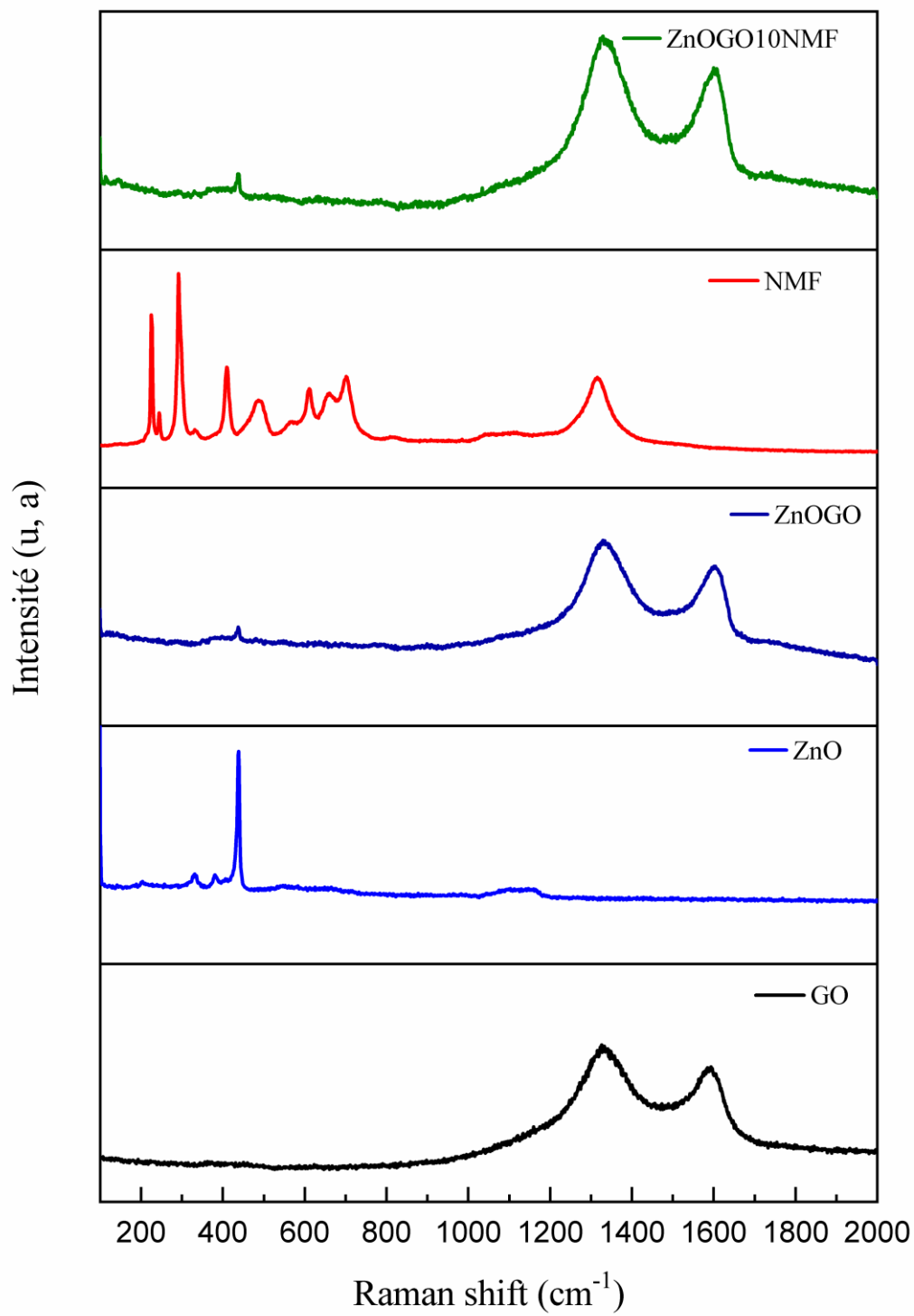


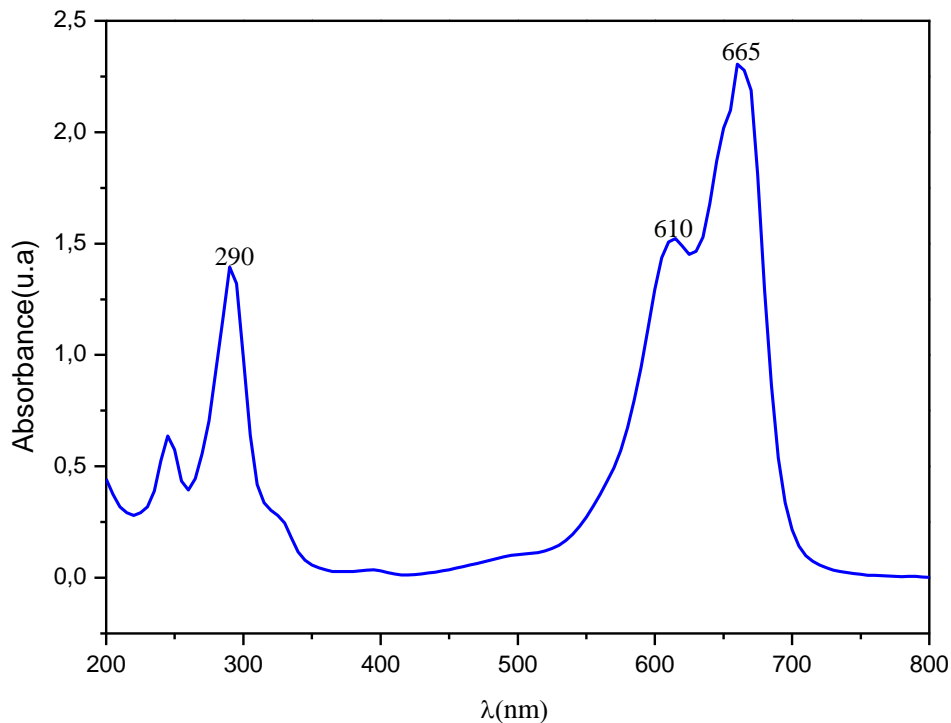
Figure III.5. les spectres Raman

### III.4 Analyse spectrophotométrique du bleu de méthylène (BM)

#### III.4.1 Détermination de la longueur d'onde d'absorption maximale

Avant de débiter les études cinétiques de dégradation de ce colorant sur le composite ZnO-GO/NMF, il est nécessaire de déterminer  $\lambda_{\max}$

Le spectre d'absorption d'une solution de bleu de méthylène (15ppm) révèle l'existence de trois bandes d'absorption, une bande dans le domaine UV ( $\lambda=290$  nm), et les deux autres bandes dans le domaine Visible ( $\lambda=610$  nm, et  $\lambda=665$  nm). la longueur d'onde caractéristique du bleu de méthylène est 665 nm

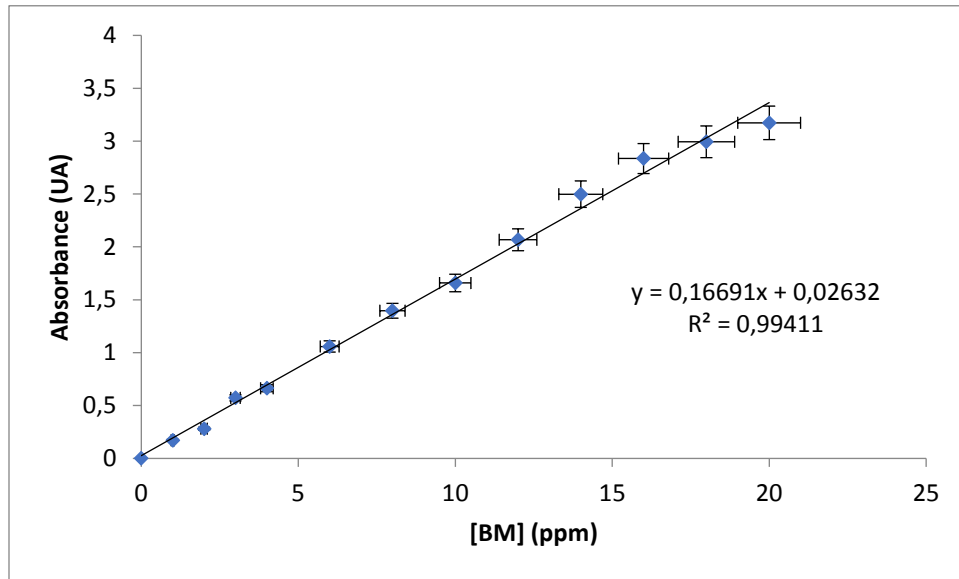


**Figure III.6.** Le spectre d'absorption UV-visible de bleu de méthylène

#### III.4.2 Courbe d'étalonnage de bleu de méthylène

Les solutions standards pour l'établissement de la courbe d'étalonnage ont été obtenues par des dilutions successives jusqu'aux concentrations désirées. Les analyses ont été effectués par spectrophotomètre type cary 60. UV-visible

Le tracé de la courbe d'étalonnage du bleu de méthylène nous a permis de vérifier la loi de Beer-Lambert et de déterminer les domaines de concentrations pour lesquelles la loi de Beer-Lambert est respectée (Figure III.6).



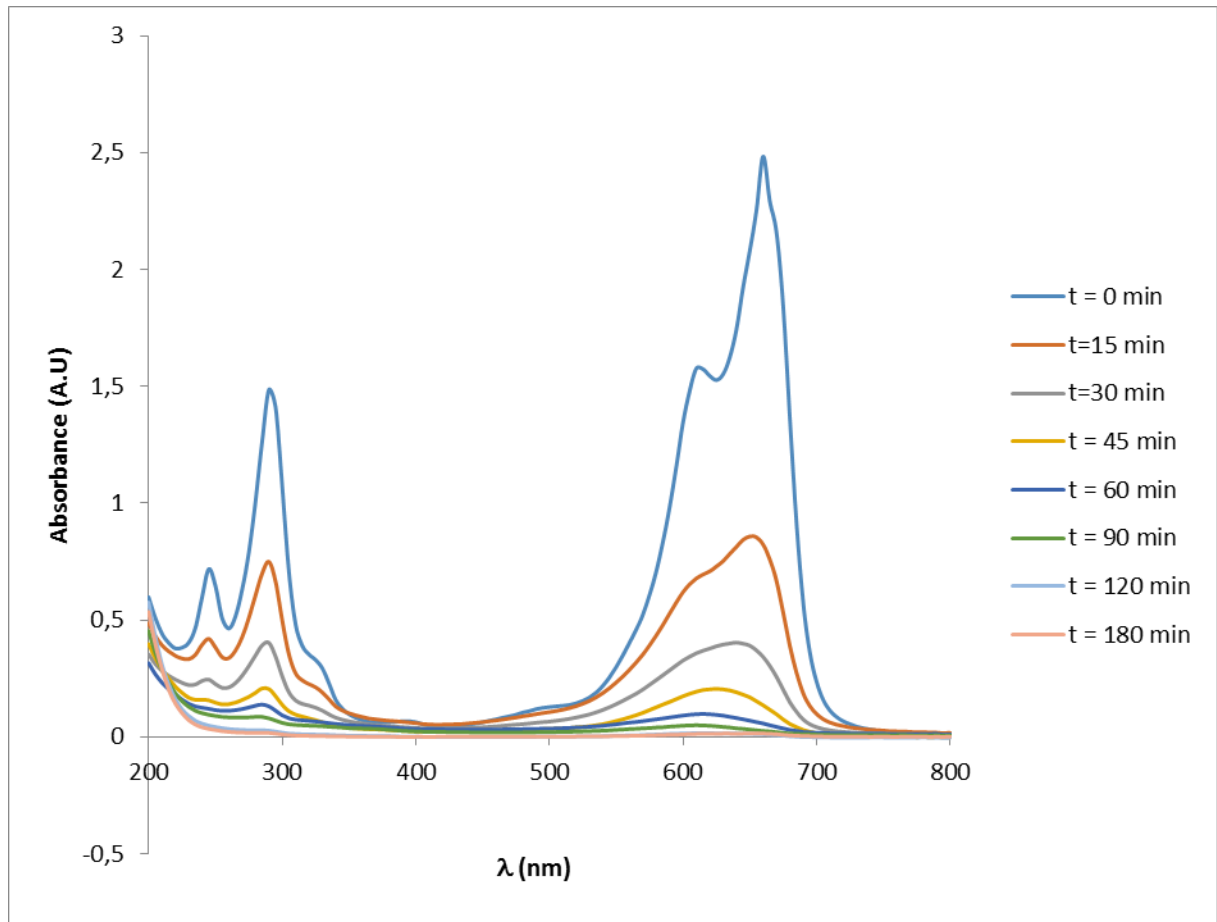
**Figure III.7.** Courbe d'étalonnage de bleu de méthylène

### III.5 Irradiation en lumière polychromatique (300 - 450)

Les irradiations polychromatiques ont été réalisées dans une enceinte équipée d'une lampe de type TLAD 15 W05 Philips (Eindhoven, The Netherland), présentant un maximum d'émission à 365 nm. Afin de limiter le rayonnement reçu par les solutions au domaine de longueur d'onde (300 - 450 nm), les irradiations ont été réalisées dans un réacteur en pyrex.

### III.6 Suivi UV-visible de la photodégradation

La dégradation photocatalytiques du BM de concentration initiale égale à 15 mg/l, ont eu lieu en présence de 0.125 mg de ZnO-GO/NMF, Après une étape d'adsorption à l'obscurité durant 30 minutes, le mélange BM/ ZnO-GO/NMF de volume égale à 250 ml est soumis sous rayonnement polychromatique, la dégradation photocatalytique du colorant bleu de méthylène est représenté sur la figure III.7.



**Figure III.8.** Spectres d'absorption UV-vis de bleu de méthylène

La Figure III.7 les spectres d'absorption UV-vis d'une solution de bleu de méthylène pendant la photoirradiation par la lumière UV à 665 nm en présence de photocatalyseurs ZnO-GO/NMF à 10 %. Les pics d'absorption principale correspondant au MB(665 nm), diminué fortement au cours des 15 premières minutes et légèrement plus tard et finalement disparu sous la réaction ce qui indiquait que le colorant avait été dégradé.

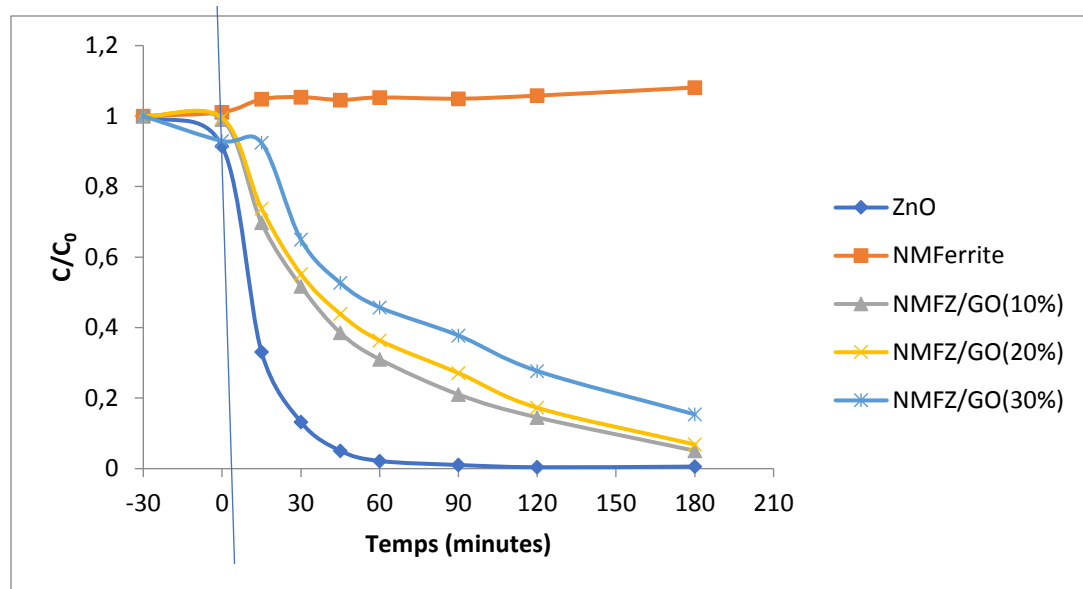
### III.7 Cinétique de dégradation du BM sur les différents catalyseurs

Dans cette partie du travail, nous avons étudié la dégradation du polluant organique BM. L'étude a été réalisée par différents catalyseurs (ZnO, NMF, ZnO-GO/NMF (10%), ZnO-GO/NMF (20%), ZnO-GO/NMF (30%),). Afin d'évaluer l'efficacité des différents catalyseurs utilisés sur la dégradation du colorant BM, nous avons réalisé le suivi  $C_t/C_0 = f(t)$  (Figure III.8).

$C_0$  : Concentration initiale du colorant à  $t = 0$  min.

$C_t$  : Concentration du colorant à l'instant « t » de la réaction.

Les essais comparatifs ont été réalisés dans les mêmes conditions, température ambiante et pH libre de la solution.



**Figure III.9.** Cinétique de Photodégradation du BM sur les différents catalyseurs

L'efficacité d'élimination du Bleu de Méthylène par les différents catalyseurs sous lumière UV est présentée sur la Figure III.8. La comparaison entre les différents rapports des composites montre que la meilleure dégradation a été obtenue par le composite NMFZ/GO (10%). On observe aussi que le ZnO présente une activité catalytique meilleure par rapport aux composites NMFZ/GO 10%, 20% et 30%, cela peut être dû à l'agglomération de la ferrite à la surface du ZnO.

### Référence bibliographies

- (1) Johra, F. T.; Lee, J.Z-W.; Jung, W.-G. Facile and Safe Graphene Preparation on Solution Based Platform. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2014**, 20 (5), 2883–2887. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.11.022>.
- (2) Hussain, A.; Abbas, T.; Niazi, S. B. Preparation of Ni<sub>1</sub>–Mn Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Ferrites by Sol–Gel Method and Study of Their Cation Distribution. *Ceramics International* **2013**, 39 (2), 1221–1225. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.07.049>.
- (3) Vinosha, P. A.; Xavier, B.; Anceila, D.; Das, S. J. Nanocrystalline Ferrite (MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, M=Ni, Cu, Mn and Sr) Photocatalysts Synthesized by Homogeneous Co-Precipitation Technique. *Optik* **2018**, 157, 441–448. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2017.11.016>.
- (4) Homayoonfal, M.; Rabbani, Y.; Ezati, M.; Shariaty-niassar, M. Industrial Synthesis of ZnO Nanoparticles: Study on the Synthesis Method, Characteristics, and Suggestive Proposal for Application in Biological Filtration Medium; 2015.
- (5) Andrijanto, E.; Shoelarta, S.; Subiyanto, G.; Rifki, S. Facile Synthesis of Graphene from Graphite Using Ascorbic Acid as Reducing Agent; Semarang, Indonesia, 2016; p 020003. <https://doi.org/10.1063/1.4945457>.
- (6) Üstün Odabaşı, S.; Boudraà, İ.; Aydın, R.; Büyükgüngör, H. Photocatalytic Removal of Pharmaceuticals by Immobilization of TiO<sub>2</sub> on Activated Carbon by LC–MS/MS Monitoring. *Water Air Soil Pollut* **2022**, 233 (4), 111. <https://doi.org/10.1007/s11270-022-05579-9>.
- (7) Liu, S.; Wolf, M.; Kumagai, T. Nanoscale Heating of an Ultrathin Oxide Film Studied by Tip-Enhanced Raman Spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.* **2022**, 128 (20), 206803. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.128.206803>.

# **Conclusion Générale**

## Conclusion Générale

---

### Conclusion Générale

L'objectif de notre étude était de synthétiser et caractériser un matériau composite à base de ZnO, GO et  $\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  (ZnO-GO/NMF) afin d'appliquer ce matériau dans la dégradation du Bleu de Méthylène.

En premier lieu, nous avons synthétisé le composite ZnO-GO/NMF, cette synthèse a été réalisée en passant par quatre étapes; la première étape était de synthétiser l'oxyde de Graphène GO par la méthode de Hammers. La deuxième étape était l'imprégnation du GO dans le ZnO. La troisième étape a consisté à la synthèse de la ferrite par autocombustion. Est en quatrième étape nous avons imprégné la ferrite dans le GO-ZnO.

En deuxième lieu, nous avons caractérisé le composite et leur constituant. Pour Le GO, le spectre de diffraction des rayons X, la spectroscopie infrarouge et la spectroscopie Raman ont confirmé la réussite de la synthèse et la formation du GO. Le diagramme de diffraction de la ferrite NMF, le spectre infrarouge et la spectroscopie Raman ont montré la formation de la phase spinelle inverse. L'ensemble des Résultats obtenus, ont montré la réussite de la synthèse du composite.

A la fin, nous avons évalué l'efficacité du composite et ces différents constituants sur la dégradation du colorant Bleu Méthylène.

L'ensemble des résultats ont montré que notre composite peut être considéré comme un support magnétique pour la dégradation des polluants organique.

## Résumé

---

### Résumé

La pollution de l'environnement pose des problèmes sérieux au cours des dernières décennies. Pour cela les efforts de recherche se sont concentrés sur le développement des matériaux efficaces pour l'élimination des polluants.

L'objectif de cette étude est la synthèse et la caractérisation d'un nouveau composite à base de ZnO, GO et ferrite  $\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  pour l'appliqué dans l'élimination des polluants.

La première partie a été consacré sur la synthèse du composite ZnO-GO/ $\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  cette synthèse a été effectuer en quatre étapes.

La deuxième partie de cette étude a été porté sur la caractérisation par le spectre de diffraction des rayons X, la spectroscopie infrarouge et la spectroscopie Raman , afin d'évaluer l'efficacité de notre composite dans la photocatalyse pour l'élimination du Belau Méthylène.

Les résultats obtenus au cours de cette étude sont prometteurs pour la synthèse des composite magnétiques pour l'élimination des polluants organique par photocatalyse.

**Mots clés :** Oxyde de Zinc , Oxyde de Graphene, ferrites, Diffraction des rayons X, Spectroscopie Raman, Photocatalyse.

## Abstract

---

### Abstract

In recent years, environmental pollution has been a serious problem. For this, researchers were focused their efforts on the development of effective materials for the elimination of pollutants.

The aim of this study is the synthesis and characterization of a new composite based on ZnO, GO and ferrite  $\text{Ni}_{0.5} \text{Mn}_{0.5} \text{Fe}_2\text{O}_4$  for the applied in the elimination of pollutants.

The first part was devoted to the synthesis of the ZnO-GO/  $\text{Ni}_{0.5} \text{Mn}_{0.5} \text{Fe}_2\text{O}_4$  composite, this synthesis was carried out in four principal's steps.

The second part of this study focused on the characterization by the X-ray diffraction, infrared spectroscopy and Raman spectroscopy, in order to evaluate the effectiveness of our composite in photocatalysis for the elimination of Belau Methylene.

The results obtained during this study are promising for the synthesis of magnetic composites for the elimination of organic pollutants by photocatalysis.

**Key words:** Zinc oxide, Graphene oxide, ferrites, X-ray diffraction, Raman spectroscopy, Photocatalysis

المخلص

يمثل التلوث البيئي مشكلة خطيرة في العقود الأخيرة. ولهذا، ركزت جهود البحث على استحداث مواد فعالة للقضاء على الملوثات.

الهدف من هذه الدراسة هو توليف وتوصيف مركب جديد مكون من ZnO و GO و  $Ni_{0.5}Mn_{0.5}Fe_2O_4$  لاستخدامه في القضاء على الملوثات.

تم تخصيص الجزء الأول لتوليف مركب ZnO-GO/  $Ni_{0.5}Mn_{0.5}Fe_2O_4$ ، تم إجراء هذا التوليف في أربع خطوات اساسية.

ركز الجزء الثاني من هذه الدراسة على توصيف طيف حيود الأشعة السينية والتحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء والتحليل الطيفي لرامان، من أجل تقييم فعالية مركبنا في التحفيز الضوئي للتخلص من ازرقق المثلين.

النتائج التي تم الحصول عليها خلال هذه الدراسة واعدة بتركيب المركبات المغناطيسية للتخلص من الملوثات العضوية عن طريق التحفيز الضوئي.

الكلمات الرئيسية : أكسيد الزنك، أكسيد الجرافين، الفريتات، حيود الأشعة السينية، رامان، التحفيز الضوئي.