

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEURE ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
جامعة 20 اوت 1995 سكيكدة
UNIVERSITÉ 20 AOUT 1955 – SKIKDA



Faculté des Sciences
Département de Chimie

Mémoire de Master

Filière : Chimie - Spécialité : Chimie des matériaux

Préparation et caractérisation d'un composite pour la
dégradation d'un polluant organique

Présenté par :

Soutenu le :07 /07/2022

1. Kahit Abdelhakem

2. Satouh Imad

Pr. Halladja Sabrina

Professeur

Univ.de Skikda

Président

Dr. Ayadi Hassane

MCB

Univ.de Skikda

Rapporteur

Dr. Boudraa Issam

MCB

Univ.de Skikda

Examineur

Remerciements

*Nous tenons tout d'abord à remercier **ALLAH**, qui nous a donné la force et la patience d'accomplir ce modeste travail.*

Ce travail a été effectué au Hall de technologie au sein de Laboratoire physico-chimique de la Faculté des Sciences à l'Université 20 août 1955 de Skikda.

*Nous tenons à remercier **Dr. Ayadi Hassane** 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** ».*

*Nous voudrions remercier infiniment **Madame Halladja Sabrina** Professeur à l'Université 20 août 1955 de Skikda, pour l'honneur qu'elle nous fait en acceptant de présider ce jury.*

*Nous voudrions remercier infiniment aussi le **M. BOUDRAA ISSAM** Docteur à l'Université 20 août 1955 de Skikda, pour l'intérêt qu'il a porté à notre travail et pour avoir accepté de l'examiner, mais aussi pour son aide et ces conseils scientifiques.*

*Nous tenons à remercier l'ingénieur de laboratoire de technologie **M^{lle} Nora Abdennouri** à l'Université du 20 août 1955 - Skikda.*

En fin, nous remercions 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.

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 encouragé et soutenu

Dans mes choix, et c'est grâce à vous que je dois ma réussite de ces

Années d'études.

À mon oncle HSEN, j'aimerais l'encourager à continuer. A mes frère NEDJM-EDDIN, et à ma sœur HADJER, ABIR pour leurs encouragements permanent et leur soutien moral.

À toute ma famille, KAHIT.

À mes amis Imad et Badr Eddine.

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

Merci.

Abd elhakem.

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 encouragé et soutenu

Dans mes choix, et c'est grâce à vous que je dois ma réussite de ces

Années d'études.

A mes frères NEDJEB, ROCHDI, et à ma sœur ISMA, AMANE, EYA et SLSABIL pour leurs encouragements permanent et leur soutien moral.

À toute ma famille, SATOUH.

À mes amis Abd elhakem et Badr Eddine.

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

Merci.

Imad.

Liste de figure

N°	Figure	Page
Chapitre I : Recherche bibliographique		
Figure I.1	les formes de l'allotropie du carbone.	3
Figure I.2	a) Maille hexagonale et b) structure lamellaire du graphite.	4
Figure I.3	Évolution du graphite au graphène au fil des ans.	5
Figure I.4	Modèle Lerf–Klinowski de l'oxyde de graphène.	6
Figure I.5	Schéma du système membranaire (A); schéma du mécanisme possible de transport de l'eau (B).	9
Figure I.6	Structure spinelle de la ferrite.	10
Figure I.7	Squelette azoïque.	14
Figure I.8	La structure de bleu de méthylène.	14
Figure I.9	Schéma du Principe de la photocatalyse.	15
Figure I.10	Les formes cristallines du TiO ₂ .	20
Figure I.11	Schéma du processus photocatalytique dans une particule de TiO ₂ .	21
Chapitre II : Synthèse et caractérisation		
Figure II.1	Montage de préparation l'oxyde du graphène (GO).	23
Figure II.2	Montage de préparation GO -TiO ₂ .	24
Figure II.3	Diffraction des Rayons X (DRX).	26
Figure II.4	principe de la spectroscopie infrarouge (IRFT).	27
Figure II.5	Principe de la spectroscopie Raman.	28
Chapitre III : Résultats et discussions		
Figure III.1	Montre le spectre de diffraction des rayons X de l'oxyde de graphène (GO).	29
Figure III.2	Représente le diagramme de diffraction de la ferrite CMF.	30
Figure III.3	Représente le diagramme de diffraction du composite CMFT/GO.	31
Figure III.4	Montre le spectre IRTF du composite synthetisé CMFT/GO.	32
Figure III.5	Montre les spectres Raman de tous les échantillons.	33
Figure III.6	Le spectre d'absorption UV-visible d'une solution de BM (15ppm).	34
Figure III.7	Courbe d'étalonnage de bleu de méthylène.	35
Figure III.8	Spectres d'absorption UV d'une solution de bleu de méthylène.	36
Figure III.9	Cinétique de dégradation du BM sur les différents catalyseurs.	37

Liste de tableau

N°	Tableau	Page
Tableau I.1	Les différentes méthodes de la synthèse du graphène.	5
Tableau I.2	Les différents types des colorants.	13
Tableau I.3	Représentes les avantages et inconvénient de la photocatalyse.	18
Tableau I.4	Positions des bandes de différents semi-conducteurs aux Propriétés photocatalytiques en solution aqueuse à pH = 1.	19

Abréviation

CMF : Ferrite de cobalt-manganèse

GO : l'oxyde de graphène

2D : bidimensionnel

SiC : carbure de silicium

LK : Lerf et Klinowski

pH : Potentiel hydrogène

TPa : Téra pascale

S m⁻¹ : Siemens par mètre

OPC : Ciment Portland ordinaire

ODR : Dispersion d'oxyde renforcée

BM : Bleu de méthylène

B.V : Bande de valence

B.C : Bande de conduction

h⁺ : Trou

Gap : l'énergie du gap

λ : la longueur d'onde

UV: Ultraviolet

Ads: Adsorbé

DRX : Diffraction des Rayons X

IRTF: Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

Sommaire

Liste de figure

Liste de tableau

Abréviation

Introduction.....1

Chapitre I : Recherche bibliographique

I.1	Introduction	3
I.2	Le carbone	3
I.2.1	Le graphite.....	4
I.2.2	Le graphène	4
I.2.2.1	La synthèse du graphène	5
I.2.2.2	L'oxyde de graphène (GO)	5
I.2.2.2.1	Synthèse de GO	6
I.2.2.2.2	Méthode modifiée de Hummers	7
I.2.2.2.3	Propriétés de l'oxyde de Graphène	7
I.2.2.2.3.1	Propriétés mécaniques	7
I.2.2.2.3.2	Propriétés électriques	7
I.2.2.2.3.3	Propriétés thermiques	8
I.2.2.2.4	Applications de GO	8
I.2.2.2.4.1	Applications environnementales de GO	8
I.2.2.2.4.2	Traitement d'eau	8
I.2.2.2.4.3	Applications médicales et biologiques de GO	8
I.2.2.2.4.4	Membranes GO	9
I.2.2.2.4.5	Matériaux à haute température et GO	9
I.2.2.2.4.6	Matériaux de construction et GO	9
I.3	Généralité sur les ferrites.....	9
I.3.1	Spinelles directs et inverses.....	10
I.3.2	Méthodes de synthèse de ferrite MFe_2O_4	11
I.3.2.1	Méthode de Co-précipitation	11
I.3.2.2	Méthode de sol-gel.....	11
I.3.2.3	Méthode de mécano-synthèse	11
I.3.2.4	Méthode d'auto-combustion	11
I.3.3	Application de la ferrite.....	12

Sommaire

I.4	Pollution de l'eau	12
I.4.1	Métaux lourds.....	12
I.4.2	Polluants organiques	12
I.4.3	Les colorants	13
I.4.3.1	Les colorants azoïques	13
I.4.3.2	Bleu de méthylène.....	14
I.5	Photocatalyse hétérogène	15
I.5.1	Principe de photocatalyse hétérogène	15
I.5.2	Les domaines d'application de la photocatalyse	15
I.5.3	Les paramètres influençant l'activité photocatalytique.....	16
I.5.3.1	Effet de la surface spécifique	16
I.5.3.2	Influence de la température.....	16
I.5.3.3	Influence de la structure cristalline	17
I.5.3.4	Influence de la concentration du catalyseur.....	17
I.5.3.5	Influence de lumineaire	17
I.5.4	Avantages et inconvénients de la photocatalyse	17
I.6	Généralités sur les oxydes des semi-conducteurs	19
I.6.1	Le photocatalyseur TiO ₂	19
I.6.2	Mode d'action de TiO ₂	20
I.6.3	Les domaines applications de TiO ₂	21
I.7	Conclusion.....	21
Chapitre II Synthèse et caractérisation		
II.1	Introduction	22
II.2	Synthèse du composite CMFT/GO	22
II.2.1	Préparation d'oxyde de graphène (GO)	22
II.2.2	Préparation du GO-TiO ₂	24
II.2.3	Synthèse de la ferrite CMF par auto-combustion.....	24
II.2.4	Synthèse du composite CMFT/GO	25
II.3	Les techniques de caractérisation	25
II.3.1	Diffraction des Rayons X (DRX).....	25
II.3.2	Spectroscopie infrarouge (FTIR).....	26
II.3.3	Spectroscopie Raman	27
II.4	Conclusion.....	28

Chapitre III Résultats et discussions

III.1	Introduction	29
III.2	La Diffraction des rayons X (DRX)	29
III.2.1	L'oxyde de graphène (GO)	29
III.2.2	La ferrite CMF	30
III.2.3	Le composite CMFT/GO	30
III.3	Spectroscopie Infrarouge (IRTF)	31
III.4	La spectroscopie Raman.....	32
III.5	Analyse spectrophotométrique du bleu de méthylène (BM).....	34
III.5.1	Détermination de la longueur d'onde d'absorption maximale.....	34
III.5.2	Courbe d'étalonnage	34
III.5.3	Irradiation en lumière polychromatique (300 - 450).....	35
III.5.4	Suivi UV-visible de la photodégradation	35
III.6	Cinétique de dégradation du BM sur les différents catalyseurs	36
	Conclusion.....	38
	Résumé.....	39
	Référence.....	42

Introduction

Introduction générale

Avec le développement important de l'industrie, la pollution de l'environnement est devenue un sujet important dans le monde, en particulier la contamination des sources d'eau et des eaux usées due au rejet de métaux lourds, de colorants organiques, de déversements d'hydrocarbures, etc^{1,2}.qui peut causer des maladies et de sérieux dommages à l'environnement. Différentes techniques ont été développées afin de trouver le meilleur procédé adéquat pour le traitement de l'eau et sauver la planète. Les processus les plus efficaces devraient être simples, flexibles, à faible consommation d'énergie et à faible coût.³ La photocatalyse hétérogène à base de semi-conducteurs est l'une des alternatives les plus prometteuses pour la gestion et l'assainissement des eaux contaminées. Le semi-conducteurs TiO_2 est considéré comme l'un des photocatalyseurs les plus largement utilisés pour la dégradation des polluants dans les solutions aqueuses⁴, en raison de sa bonne activité, de sa stabilité chimique, de sa disponibilité commerciale et de son faible coût⁵.

Le TiO_2 est un photocatalyseur très actif, parfois obtenu avec une granulométrie nanométrique, qui améliore son comportement mais rend plus difficile son élimination des milieux aqueux. Pour éviter cet inconvénient, ce travail vise à obtenir un photocatalyseur facilement éliminable des milieux aqueux par magnétisme.⁶

Les Ferrites nanocristallins qui possède une formule générale MFe_2O_4 (M = ion métallique divalent) est l'une des classes de matériaux les plus attractives pour les applications technologiques. Elles pourraient être utilisés comme catalyseur dans la dégradation et comme un matériau de dépollution par adsorption ou photodégradation⁷⁻⁹, comme capteur de gaz, dans un dispositif à haute fréquence, pour le fractionnement de l'eau et pour la modification de la membrane^{10,11}.

En outre, des nanoparticules de magnétite ont été mélangées à des matériaux à base de carbone, comme le graphène ou l'oxyde de graphène (GO), formant des « graphènes magnétiques ». Ces matériaux présentent une réponse magnétique souhaitable, d'où leur large application dans le stockage d'énergie magnétique, les fluides ou la catalyse.¹²

La combinaison de la ferrite CMF et le TiO_2 fixé sur l'oxyde de Graphène sous forme de nanocomposites a été étudiée par variation du rapport TiO_2 :ferrite, afin de vitrifier l'activité photocatalytique de ce matériaux. L'oxyde de graphène (GO) est absolument capable de former des liaisons stables avec TiO_2 et la ferrite. De plus, les nanoparticules

Introduction générale

CMFT/GO étaient beaucoup plus faciles à séparer après utilisation, grâce aux propriétés magnétique de ce matériau composite.

De nombreux chercheurs ont montré que l'addition des allotropes de carbone au TiO_2 améliore ses performances photocatalytiques. Cette amélioration est attribuée à l'augmentation de la durée de vie des paires électron/trou photogénérés. ils ont montré que les formes allotropiques du carbone peuvent agir comme un réservoir d'électrons pour piéger les électrons excités limitant les phénomènes de recombinaison des paires électron/trou photogénérés^{13,14}.

L'objectif principale de ce travail est d'une part la synthèse et caractérisation d'un composite à base de la ferrite et du dioxyde de titane fixé sur l'oxyde de graphène et d'autre part l'application de ce composite dans la dégradation du bleu de méthylène en tant que modèle de polluant organique. Ce mémoire est organisée en trois chapitres :

Le premier chapitre est consacré à une recherche bibliographique sur l'oxyde de graphène, la ferrite, la définition de la pollution de l'eau et de son origine et la présentation de la photocatalyse en tant que technique de dépollution émergente

Le deuxième chapitre est consacré à la présentation des différentes étapes de synthèse du nanocomposite ainsi que les techniques de caractérisation utilisées.

Le troisième chapitre est consacré à la discussion des résultats obtenus dans cette étude.

Enfin, nous terminons ce travail par une conclusion générale ou nous résumons les principaux résultats de ce travail.

Chapitre I

Recherche bibliographique

I.1 Introduction

Ce chapitre souligne les informations les plus importantes concernant l'oxyde de graphène, la ferrite, pollution de l'eau et en particulier les colorants organiques sont mis en évidence et le photocatalyseur TiO_2 . En outre, le procédé utilisé dans ce travail qui est la photocatalyse hétérogène.

I.2 Le carbone

Élément chimique non métallique, le carbone compte parmi les éléments naturels les plus abondants. Essentiel à la vie, on le retrouve à l'état naturel dans de nombreux composés chimiques (hydrocarbures, carbonates, molécules organiques...). Il existe sous deux principales formes allotropiques cristallines le graphite et le diamant. Il y a beaucoup d'autres formes de structure du carbone ont été observés tel que les nanotubes ou les feuilles de graphène (Figure I.1).

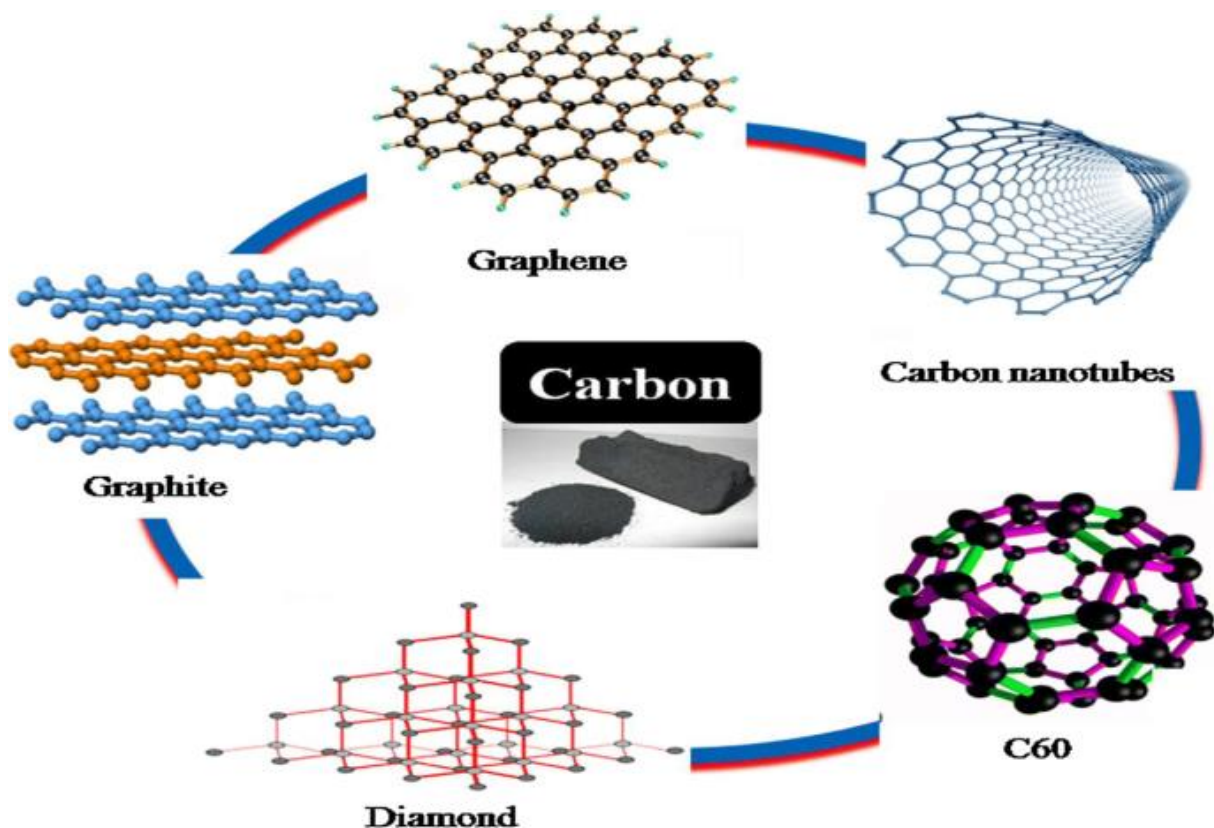


Figure I.1. Les formes de l'allotropie du carbone.

I.2.1 Le graphite

Le graphite est la forme la plus stable de carbone pur sous pression et à température ambiante, la structure a été identifiée en 1924 par des scientifiques.¹⁵ C'est donc la forme la plus courante que l'on retrouve en général sous forme de charbon. Le graphite est une espèce minérale qui possède une structure lamellaire dont les plans sont espacés de $3,35\text{\AA}$ et constitués d'un réseau hexagonal d'atomes de carbone disposés en nid d'abeilles Figure 2. Les liaisons au sein des plans sont covalentes tandis que les liaisons inter-planaires sont de type Van der Waals (liaisons faibles) ce qui rend le graphite facile à effeuiller (**Figure I.2**).¹⁶

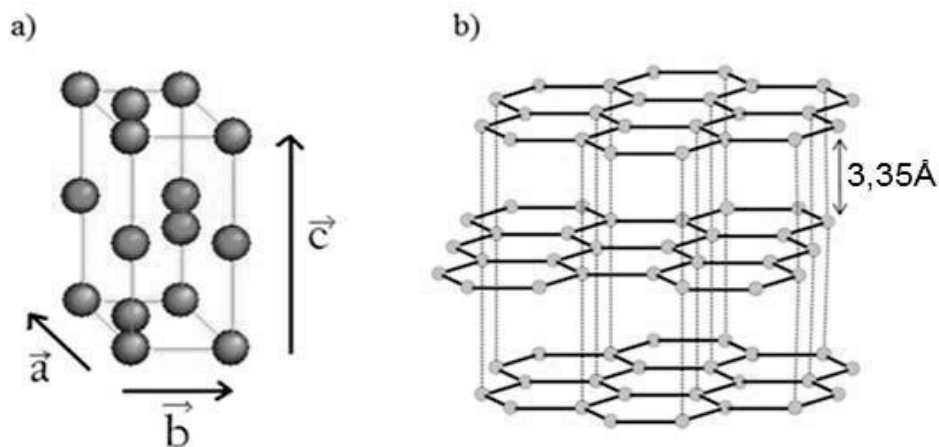


Figure I.2. a) Maille hexagonale et b) structure lamellaire du graphite.

I.2.2 Le graphène

Le graphène est le nom que l'on donne à un plan d'atomes de carbone assemblés en 2 dimensions (2D) selon une structure en nid d'abeilles et suscite un grand intérêt dans le monde scientifique depuis plusieurs années¹⁷⁻¹⁹. Le graphène nano-feuillets a été isolé pour la première fois en 2004 par Andre Geim et Konstantin Novoselov qui ont aussi réussi à obtenir expérimentalement une seule couche de graphène à partir d'un clivage micromécanique du graphite (méthode du "scotch tape") (Figure. I.3)²⁰.

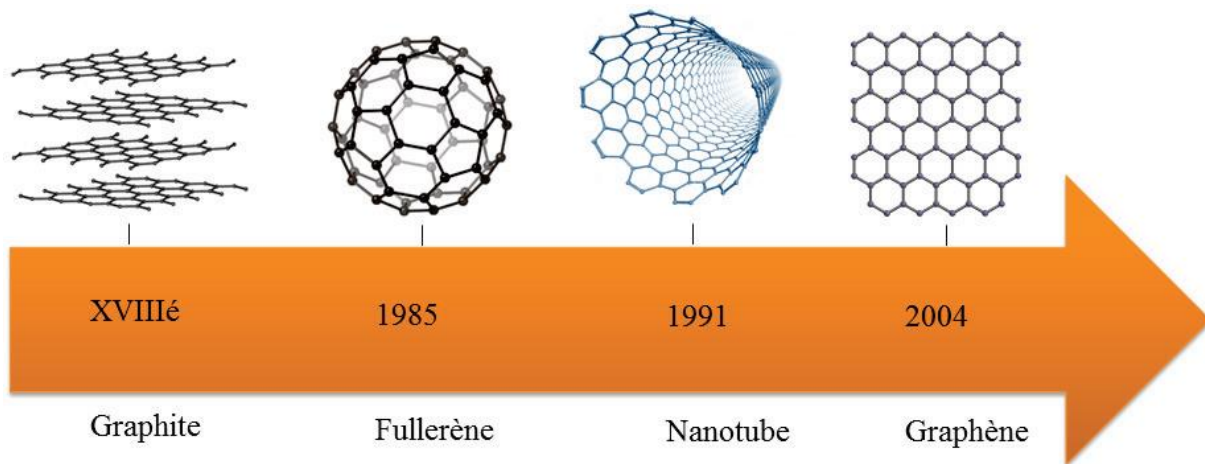


Figure I.3. Évolution du graphite au graphène au fil des ans.

I.2.2.1 La synthèse du graphène

Actuellement, deux méthodes principales sont utilisées pour la production du graphène à l'échelle du feuillet individuel : la méthode « Bottom-up » (croissance du feuillet supportée sur un substrat) et la méthode « Top-Down » (formation d'une poudre de graphène) (Tableau I.1)²¹⁻²⁴.

Descendante (Top-Down).	Ascendante (Bottom-up).
Exfoliation mécanique.	Décomposition thermique de SiC.
Exfoliation dans une solution.	Dépôt chimique en phase vapeur(CVD).
Oxydation chimique.	Synthèse organique.
Exfoliation électrochimique.	/
Ouverture du nanotube de carbone.	/

Tableau I.1 les différences méthode de la synthèse du graphène.

I.2.2.2 L'oxyde de graphène (GO)

L'oxyde de graphène (GO) est une structure en couches de carbone avec des groupes fonctionnels contenant de l'oxygène (=O, -OH, -O-, -COOH) attachés aux deux côtés de la couche ainsi qu'aux bords du plan ²⁵. Comme tout matériau en carbone 2D, GO peut également avoir une structure monocouche ou multicouche. Une structure avec une couche est l'oxyde de graphène; deux couches d'oxyde de graphène sont appelées deux couches GO. GO avec plus de deux couches et moins de cinq couches est appelé oxyde de graphène à quelques couches, GO avec cinq à dix couches est appelé multicouches GO, et le matériau avec onze couches ou plus est appelé oxyde de graphite ²⁶.

De nombreux modèles de GO ont été développés à partir d'un certain nombre d'analyses et de simulations théoriques. Le premier modèle a été suggéré par Hofmann et Rudolf²⁷. Puis, en 1998, Lerf et Klinowski²⁸ ont créé un modèle (modèle LK) qui contient deux types de régions : les régions comportant des anneaux aliphatiques à six chaînons et les régions comportant des anneaux aromatiques benzéniques non oxydés (voir la figure I.4).

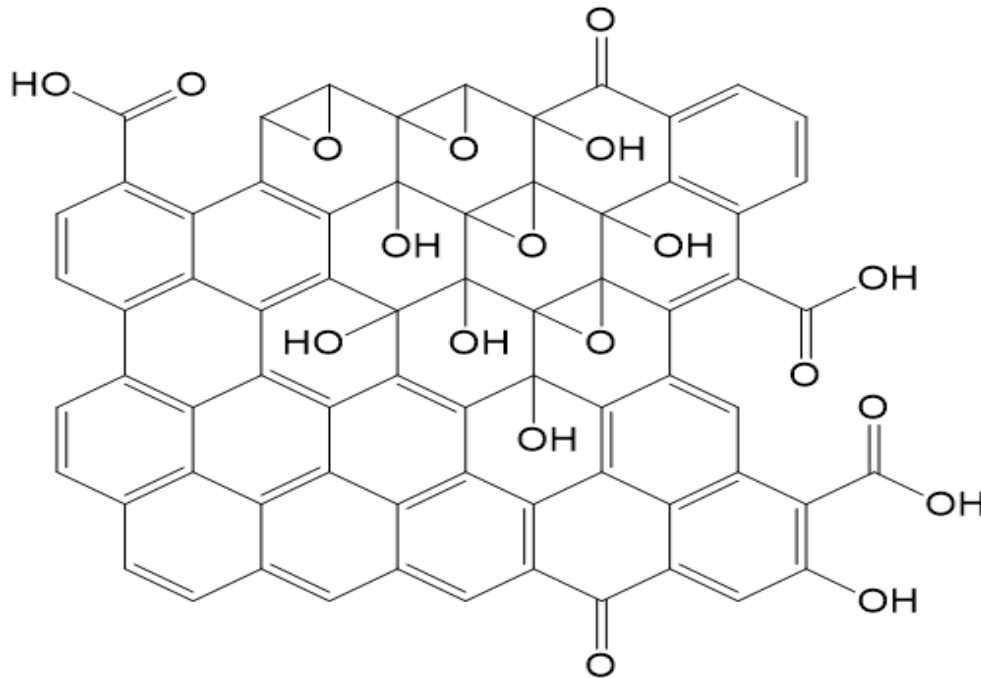


Figure I.4. Modèle Lerf–Klinowski de l'oxyde de graphène.

I.2.2.2.1 Synthèse de GO

La synthèse de GO peut essentiellement être divisée en deux grandes catégories : les méthodes ascendantes où de simples molécules de carbone sont utilisées pour construire du graphène vierge, et les méthodes « descendantes » où des couches de dérivés du graphène sont extraites d'une source de carbone, généralement du graphite^{29,30}. Il a été démontré que la synthèse ascendante prend beaucoup de temps et fait face à des défis d'évolutivité²³. Par conséquent, l'accent mis sur les méthodes descendantes, qui génèrent d'abord GO, est plus populaire pour réaliser des dérivés du graphène, en particulier pour une utilisation dans les matériaux nanocomposites. La première synthèse de GO est souvent attribuée à Brodie,³¹ Staudenmaier, et Hummers et Offeman³², chacun d'eux a dérivé de l'oxyde de graphite par oxydation du graphite en utilisant diverses techniques. Hummers et Offeman ont apporté un certain nombre d'améliorations aux deux techniques originales pour les rendre plus sécuritaires, y compris l'utilisation de KMnO_4 comme oxydant (plutôt que de KClO_3 , qui

évolue en gaz ClO_2 toxique) et l'ajout de nitrate de sodium (pour former de l'acide nitrique in situ plutôt que d'utiliser de l'acide nitrique comme solvant). En raison de la nature plus sécuritaire et évolutive de la méthode Hummers, c'est celle qui est généralement utilisée (ou, dans la plupart des cas, légèrement modifiée) pour générer GO. Toute méthode qui modifie ou améliore la voie de synthèse proposée par Hummers est considérée partout comme une « méthode de Hummers modifiée »³³.

I.2.2.2.2 Méthode modifiée de Hummers

En général, une source de carbone (souvent des paillettes ou des poudres de graphite) est mise dans un solvant protoné (comme l'acide sulfurique, l'acide phosphorique ou un mélange de ces substances) et un agent oxydant puissant (habituellement KMnO_4) est introduit. Après une étape de dilution, il est courant de traiter le mélange obtenu avec du H_2O_2 pour éliminer les ions métalliques de l'oxydant, ce qui se traduit par un bouillonnement jaune et finalement un liquide jaune-brun. Les solides qui en résultent sont ensuite séparés et traités avec de l'acide chlorhydrique dilué pour éliminer toute espèce de métal, et la solution est lavée et centrifugée plusieurs fois avec de l'eau jusqu'à ce que le pH de la solution soit essentiellement neutre. La voie de synthèse globale peut être modifiée pour répondre aux besoins d'un chercheur individuel. Par exemple, il convient de noter que la taille et la forme de la source de carbone détermineront la taille et la forme de l'oxyde de graphène résultant au moyen d'une méthode modifiée de Hummers. En règle générale, cela signifie que le diamètre moyen des poudres de graphite utilisées en synthèse déterminera la dimension latérale moyenne des feuilles GO résultantes³³.

I.2.2.2.3 Propriétés de l'oxyde de Graphène

Il existe de nombreuses propriétés de l'oxyde de Graphène, notamment :

I.2.2.2.3.1 Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques souhaitables du graphène monocouche pur sont bien signalées; le graphène est enregistré comme ayant une résistance à la rupture de 42 N m^{-1} , un module de Young de 1,0 TPa et une résistance intrinsèque à la traction de 130,5 GPa.

I.2.2.2.3.2 Propriétés électriques

Le graphène est un matériau électriquement conducteur à haute teneur en électrons mobilité ($25 \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) et conductivité électrique (6500 S m^{-1}) constitué de couches 2D de sp^2 carbones d'un atome d'épaisseur³⁴.

I.2.2.2.3.3 Propriétés thermiques

Comme sa conductivité électrique, GO synthétisé à partir de graphite a une faible conductivité thermique de $0,5-1 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ce qui en fait pas un idéal option pour la plupart des applications nécessitant de bonnes propriétés thermiques ³⁵.

I.2.2.2.4 Applications de GO

Il existe de nombreuses applications de l'oxyde de Graphène, notamment :

I.2.2.2.4.1 Applications environnementales de GO

L'une des plus grandes menaces pour l'environnement est la pollution atmosphérique le rejet de gaz nocifs comme le CO_2 , le CO , le NO_2 et le NH_3 . Grâce aux groupes d'oxygène qui décorent les plans basaux et les bords, GO est capable d'interactions covalentes ou non covalentes avec diverses molécules. GO peut être utilisé dans la catalyse pour convertir des gaz polluants pendant le traitement industriel. L'élimination de ces gaz nocifs peut être réalisée en captant et en stockant les gaz, les réactions catalyseurs de la conversion des gaz ou l'utilisation directe. En dehors de la pollution par le gaz, la pollution de l'eau représente également un problème environnemental très important. L'approche de l'application GO dans ce domaine peut être divisée en deux voies : l'adsorption et la conversion des polluants. Les principaux polluants de l'eau sont les ions de métaux lourds et les colorants organiques; ils menacent fortement les humains, la vie aquatique, les animaux et les plantes les types d'applications environnementales du GO c'est élimination des gaz toxiques, Conversion du CO_2 , Purification de l'eau .³⁶

I.2.2.2.4.2 Traitement d'eau

Les membranes GO sont largement considérées comme des matériaux prometteurs pour le traitement de l'eau en raison de leur perméabilité élevée ³⁷⁻³⁹ et de leur stabilité dans l'eau ⁴⁰. Par conséquent, des progrès importants ont été réalisés au cours des dernières années dans le développement de membranes à perméabilité élevée tout en maintenant des taux de rejet élevés.

I.2.2.2.4.3 Applications médicales et biologiques de GO

La première application possible dans ce domaine est les biocapteurs basés sur GO. Une autre application intéressante est l'administration de gènes, qui est une façon prometteuse de traiter les troubles génétiques, y compris le cancer. L'administration de médicaments à petite molécule semble être une autre application médicale prometteuse du GO.⁴¹⁻⁴⁴

I.2.2.2.4.4 Membranes GO

Les membranes GO peuvent être utilisées comme tamis ioniques et moléculaires ou pour le transport sélectif de gaz. Les membranes GO ont d'abord été introduites dans le monde par Nair et al.⁴⁵ Il a été signalé qu'une membrane d'oxyde de graphène pur peut bloquer autre chose que la vapeur d'eau (voir la figure I.5). Nair et coll.

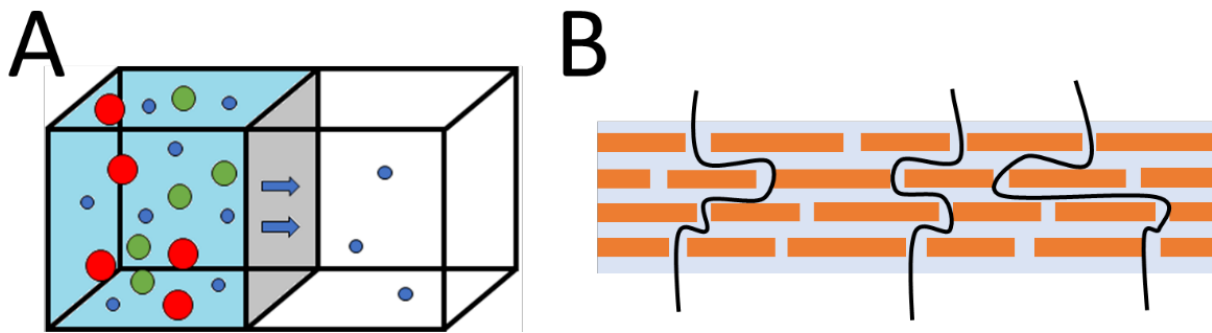


Figure I.5. Schéma du système membranaire (A); schéma du mécanisme possible de transport de l'eau (B).

I.2.2.2.4.5 Matériaux à haute température et GO

Le graphène et l'oxyde de graphène sont des matériaux très prometteurs pour le renforcement et l'amélioration générale des propriétés mécaniques des matériaux à haute température. Certains chercheurs ont étudié les effets de l'oxyde de graphène sur les matériaux à haute température tels qu'alliages métalliques et céramique.

I.2.2.2.4.6 Matériaux de construction et GO

Le ciment Portland ordinaire (OPC) est l'un des matériaux les plus utilisés dans le domaine du génie civil grâce à la soif d'urbanisation. Le béton est produit par mélange d'agrégats, de liant (OPC), et d'eau pour l'hydratation. Le béton présente des avantages, comme une résistance à la compression unique, ainsi que des inconvénients, notamment une faible résistance à la formation de fissures ou une faible résistance à la traction.⁴⁶

I.3 Généralité sur les ferrites

La structure spinelle AB_2O_4 a été déterminée pour la première fois par Bragg et Nishikawa (1915)⁴⁷⁻⁴⁹ ; une description détaillée de cette structure a été donnée par divers auteurs⁵⁰⁻⁵². Dans les oxydes de structure spinelle, les anions O^{2-} forment un réseau cubique à faces centrées, définissant des sites cationiques tétraédriques et octaédriques, matériau super-dur⁵³,

la structure général de la ferrite il est $M^{2+}Fe_2O_4$, ou M^{2+} est un ion métallique divalent tel que Mn, Co, Ni, Zn, Cr, Cu. Et à ont reçu une attention accrue en recherche fondamentale en raison de leur électrique, magnétique, propriétés optiques et catalytiques, trouver des applications dans une variété de secteurs industriels⁵⁴.

La structure cubique du spinelle appartient au groupe d'espace $Fd3m$ ⁵⁵, La maille cristallographique F (maille multiple d'ordre 4) est définie par 32 anions O^{2-} . Elle comporte 32 sites octaédriques dont 16 sont occupés (sites 16d) et 64 sites tétraédriques dont 8 sont occupés (sites 8a). Elle contient donc 8 motifs élémentaires de type AB_2O_4 où A correspond aux cations divalents et B aux cations trivalents. Une représentation de la maille spinelle normal est donnée en (Figure I.6). Selon la répartition des cations A et B entre les sites octaédriques et tétraédriques, nous distinguons trois groupes de spinelles. spinelles normaux ou directs, spinelles inverses ou indirects et spinelles intermédiaires⁵⁶.

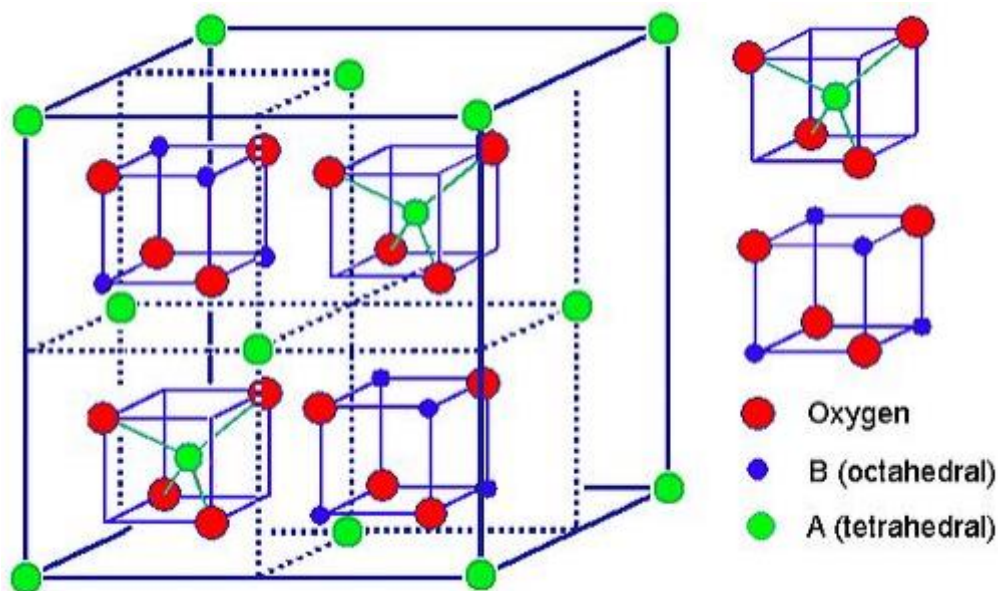


Figure I.6. Montre Structure spinelle de la ferrite.

I.3.1 Spinelles directs et inverses

Les spinelles normaux, formule AB_2O_4 , sont caractérisés par (A) et (B) occupant les sites du tétraèdre et de l'octaèdre, respectivement, tandis que les spinelles inverses sont caractérisés avec (B) occupant le site tétraédrique, et (A) et (B) les deux occupants le site octaédrique^{57,58}. Les spinelles tels que les ferrites de cobalt $CoFe_2O_4$ possèdent une distribution ionique de cette nature, sont appelées spinelles inverses et la représentation de la ferrite de cobalt avec la distribution des cations peut s'écrire $(Fe^{3+})_A(Fe^{3+}Co^{2+})_B O_4^{2-}$, les distances entre premiers

voisins A et B sont $R_{AB}=0.3473$ nm, $R_{BB}=0.2962$ nm, $R_{AA}=0.3625$ nm, son paramètre de maille est 0.8392 nm⁵⁹.

I.3.2 Méthodes de synthèse de ferrite MFe_2O_4

Il y a plusieurs méthodes de synthèse de ferrite, il est cite quatre méthode.

I.3.2.1 Méthode de Co-précipitation

La Co-précipitation est l'une des plus utilisées méthodes de synthèse des nanomatériaux de ferrite⁶⁰. Cette méthode consiste à mélanger des solutions aqueuses de des sels métalliques à certains rapports molaires dans des solutions hautement basiques, soit à température ambiante, soit à température élevée. La morphologie et la taille des nanoparticules dépendent de type de sel utilisé, force ionique, PH et autres réactions Paramètre tels que la vitesse d'agitation, la vitesse de chute de base Solution, etc^{60,61}.

I.3.2.2 Méthode de sol-gel

Au cours des dernières années, la synthèse sol-gel de nanocomposites contenant des particules ultrafines des métaux nobles dans les matrices d'oxydes ont été rapidement développés. Sol-gel devient l'une des méthodes les plus utiles et polyvalentes de fabrication du film d'oxyde en raison des avantages suivants : basse température de traitement, homogénéité des revêtements, contrôle facile de la concentration du métal et de l'épaisseur de revêtement, ainsi que la possibilité d'ajouter la réduction et l'oxydation agents en faible concentration^{62,63}.

I.3.2.3 Méthode de mécano-synthèse

La mécano-synthèse a été utilisée la première fois dans les années 60, par John Benjamin⁶⁴ pour produire des superalliages à base de nickel et de fer par dispersion d'oxyde renforcée (ODR) pour une application dans le domaine de l'aérospatial⁶⁴, Ce procédé appelé procédé de première génération Par la suite le procédé du mécano-synthèse s'est développé et amélioré avec le temps. On peut distinguer trois procédés de mécanosynthèse⁶⁵.

I.3.2.4 Méthode d'auto-combustion

Il s'agit d'une nouvelle façon avec une combinaison unique du processus chimique sol-gel et le processus de combustion. Le procédé présente les avantages de précurseurs peu coûteux, d'une méthode de préparation simple et d'une poudre nano dimensionnée, homogène et hautement réactive. La synthèse a été étudiée dans divers systèmes .la méthode d'auto-combustion a pu être employée pour synthétiser des nanoparticules de magnétite (Fe_3O_4) ou des ferrites. Parmi ces procédés de préparation d'oxydes métalliques, le procédé d'auto-

combustion offre plusieurs avantages par rapport à d'autres méthodes, y compris une bonne homogénéité, un faible coût et une grande pureté (garantissant la formation de la phase, sans la présence d'une phase secondaire). Récemment, la méthode d'auto-combustion a été développée pour la préparation de nanoparticules de magnétite et de ferrite à partir des différents types des précurseurs⁶⁶⁻⁷⁰.

I.3.3 Application de la ferrite

Dans la catégorie des matériaux magnétiques qui possèdent de larges applications dans la technique, ferrites gagnés beaucoup d'attention et ne peut pas être remplacé par tout autre matériau magnétique parce qu'ils sont moins cher, stable est largement utilisé en haute fréquence applications. Le fils de ferrites électroniques est trouvé à ont des applications révolutionnaires dans les systèmes de stockage, les appareils à micro-ondes et la suppression des interférences électromagnétiques. Les nanoparticules de ferrite ont un rôle dans différents domaines de la science et de la technologie en raison de leur nature absorptive, magnétique et catalytique. Ceci est dû à leur grande surface, haute stabilité thermique, chimique et mécanique des contraintes, la composition chimique accordable, une large gamme de tailles et de formes, propriétés magnétiques contrôlables, etc.⁷¹

I.4 Pollution de l'eau

La littérature a rapporté qu'environ 33% de la population mondiale peut souffrir de la pollution de l'eau, qui est causée par les produits chimiques libérés de diverses sources soit anthropiques ou naturelles. Il existe différents groupes de polluants de l'eau qui peuvent avoir une incidence sur l'environnement et la santé humaine; ils sont divisés sur les micropolluants organiques et inorganiques, comme les métaux lourds et les produits chimiques organiques synthétiques⁷².

I.4.1 Métaux lourds

Les métaux lourds sont des éléments naturels de la croûte terrestre, mais ils sont considérés comme des contaminants toxiques pour les êtres vivants et l'environnement. Récemment, ils sont largement utilisés dans diverses applications qui font l'humain dans leurs dangers⁷³.

I.4.2 Polluants organiques

Contrairement aux métaux lourds qui ont des types limités de contaminants, les polluants organiques sont nombreux (plus de millions) avec différents groupes fonctionnels, caractéristiques et applications. Ils sont principalement divisés en produits pharmaceutiques, cosmétiques, perturbateurs endocriniens, détergents, pesticides, colorants organiques, et ainsi

de suite. Dans cette étude, nous mettons en évidence les colorants organiques en raison de leurs applications potentielles, de leurs rejets non contrôlés et de leurs effets cancérigènes. Par conséquent, nous trouvons dans la littérature de nombreuses classifications telles que (acide, basique, réactif, dispersé, direct). (Tableau.I.2) montre les classifications et certaines caractéristiques des colorants⁷⁴⁻⁷⁶.

Classe de teinture	caractéristiques	Polluants couramment associés à différents Colorants
Acide	Anionique; soluble dans l'eau	Couleur; colorants non fixés; acides organiques.
Basique	Brillant; soluble dans l'eau	/
Direct	Anionique; soluble dans l'eau	Couleur; colorant non fixé; agents fixateurs cationiques; sel; surfactant; agents de nivellement et retardateurs; diluants; antimousse.
Disperser	insoluble dans l'eau	Couleur; vecteurs; acides organiques; agents de nivellement; antimousses; phosphates; lubrifiants; diluants; dispersants.
Réactif	Soluble dans l'eau; anionique	Couleur; alcali; sel; colorant non fixé; diluants; surfactants; antimousse
Soufre	contenant du sulfure de sodium	Couleur; agent oxydant; alcali; colorant non fixé; agent réducteur.

Tableau. I. 2. Les différents types des colorants.

I.4.3 Les colorants

Un colorant est une substance utilisée pour apporter une couleur à un objet à teinter. En chimie, un groupement d'atomes dont l'absorption lumineuse cause la couleur s'appelle un chromophore. Un colorant soluble se désigne comme teinture, sinon c'est un pigment.

I.4.3.1 Les colorants azoïques

C'est en 1863 que Mitscherlich a découvert l'azobenzène $C_6H_5-N=N-C_6H_5$, mais c'est Peter Griess qui a effectué les premiers travaux systématiques à partir de 1858 en décrivant la méthode de préparation très générale de ces produits. Les colorants azoïques constituent la

famille la plus importante tant sur le plan des applications qui représentent plus de 50 % de la production mondiale de matières colorantes, soit 800 000 tonnes (BAUER et al. 2001; GANECH et al., 1994; O'Neill et al., 1999; PANDEY et al., 2007), que sur celui de la multiplicité des structures étudiées, soit 60 à 70 % des colorants synthétiques (ZOLLINGER, 1987)⁷⁷. Les colorants azotés sont les colorants les plus couramment utilisés dans l'industrie textile, ils sont des composés organiques contenant un groupe azoté (Figure I.7) qui s'avère être stable comme colorants de textile⁷⁸. Les colorants azotés sont résistants à la lumière, aux acides, aux bases et à l'oxygène qui font que leur utilisation dans l'industrie textile soit très répandue⁷⁹.

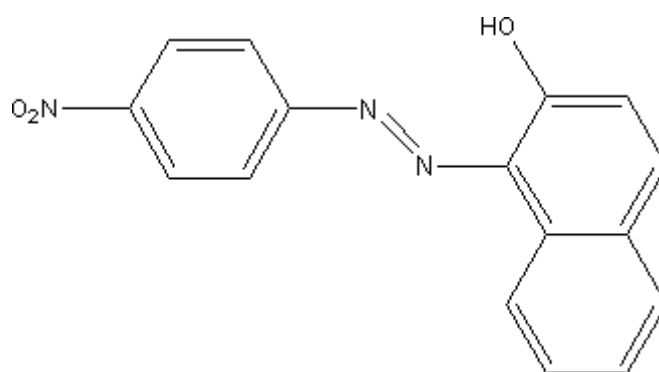


Figure I.7. Squelette azoïque.

I.4.3.2 Bleu de méthylène

Le bleu de méthylène, ou chlorure de méthylthioninium, est un dérivé de la phénothiazine à la fois médicament et colorant dont l'action repose sur les propriétés redox. Il a été préparé pour la première fois par Heinrich Caro en 1876. C'est un solide cristallisé inodore soluble dans l'eau et, dans une moindre mesure, dans l'éthanol. À l'état pur, il se présente sous la forme d'une poudre vert foncé ; on le trouve commercialement également sous forme d'un sel double avec le chlorure de zinc, de couleur brune (figure I.8).

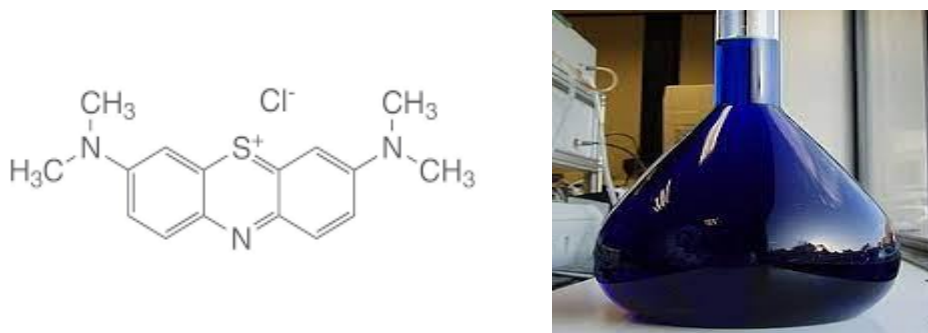


Figure I.8. La structure de bleu de méthylène.

I.5 Photocatalyse hétérogène

La photocatalyse hétérogène est universellement reconnue comme une technique « verte » et peu coûteuse parce qu'elle peut être réalisée dans des conditions expérimentales douces (température ambiante et pression en présence de semi-conducteurs bon marché et non toxiques comme photo catalyseurs), souvent en utilisant l'eau comme solvant, l' O_2 comme agent oxydant et la lumière solaire ou la lumière artificielle avec une faible consommation d'énergie comme sources d'irradiation⁸⁰.

I.5.1 Principe de photocatalyse hétérogène

La photo-catalyse hétérogène (figure I.9), il est appelé à un procédé électronique qui se produit à la surface du photocatalyseur exposé à la lumière. Ce processus électronique produit par un transfert d'une énergie électromagnétique en énergie électronique⁸¹, génère un cycle de réaction photocatalytiques sous forme de réaction redox en phase liquide ou gazeuse⁸².

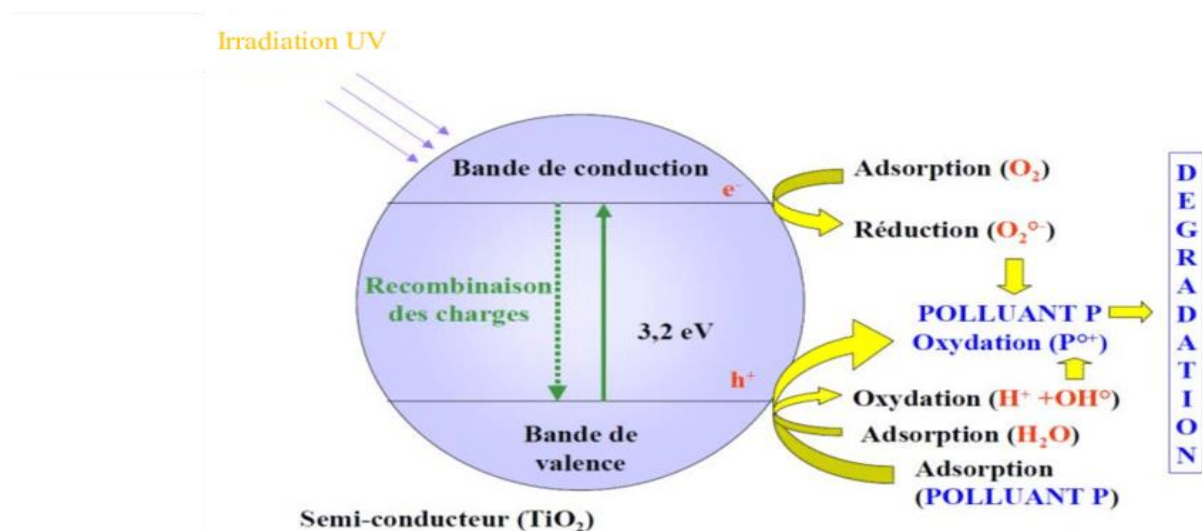


Figure I.9. Schéma du Principe de la photocatalyse.

I.5.2 Les domaines d'application de la photocatalyse

En 1972, Fujishima et Honda ont démontré la dégradation de l'eau par photocatalyse à la surface d'électrode de TiO_2 .⁸³ En 1983, Fox et Chen ont étudié l'oxydation photocatalytique des amines aliphatiques en utilisant le TiO_2 en suspension⁸⁴. Par la suite, la photocatalyse au TiO_2 a été appliquée pour la dégradation des divers polluants comme les pesticides⁸⁵⁻⁸⁷, les insecticides, les composés azotés, les colorants^{88,89} qui sont susceptibles d'être complètement oxydés en CO_2 et H_2O . La photo-catalyse est également utilisée pour l'élimination des bactéries, des virus et des champignons^{90,91}. Outre son utilisation pour le traitement des eaux, la photocatalyse a trouvé plusieurs applications dans le domaine de l'environnement : la

purification de l'air intérieur et extérieur, comme par exemple l'élimination des oxydes d'azote atmosphériques qui provoque des pluies acides^{92,93}, l'élimination des odeurs, l'application dans les revêtements autonettoyant de surfaces (verre, métaux, bétons, ciments, etc.)^{94,95}. La photocatalyse est aussi utilisée pour le traitement du cancer⁹⁶, la production d'hydrogène⁹⁷ et la synthèse de composés organiques⁹⁸.

I.5.3 Les paramètres influençant l'activité photocatalytique

Il y a beaucoup de paramètres qui affectent l'activité de photocatalytique à partir de laquelle nous mentionnons.

I.5.3.1 Effet de la surface spécifique

Dans de nombreuses réactions photocatalytiques il est aussi le de trouver une relation linéaire entre la vitesse de dégradation et la quantité de substance adsorbée la surface du photocatalyseur. Quand on augmente la surface spécifique (aire de développement par unité de masse de solide photocatalytique), sans en changer les propriétés de surface la vitesse de réaction entre les e⁻ et les h⁺ avec le substrat deviennent plus rapides du fait du nombre plus important de molécules adsorbées entourant les aires e⁻h⁺. Ainsi une surface spécifique plus grande permet d'envisager une activité photocatalytique plus importante^{99,100}

I.5.3.2 Influence de la température

Le système photocatalytique ne requiert pas de chaleur car il s'agit d'un processus d'activation photonique. L'énergie d'activation vraie est nulle, bien que l'énergie d'activation apparente soit très faible (quelques J.mol⁻¹) pour une gamme de températures comprises entre 20°C et 50°C. Cependant, à très faible température (entre -40°C et 0°C), l'activité diminue et l'énergie d'activation devient positive. A l'inverse, à plus haute température, entre 70°C et 80°C, pour différents types de réactions photocatalytiques, l'activité diminue et l'énergie d'activation devient négative. Ce comportement peut être expliqué à partir des mécanismes de Langmuir-Hinshelwood. La diminution de la température favorise l'adsorption, qui est un phénomène spontanément exothermique (variation de l'enthalpie négative). De plus, la faible température favorise également l'adsorption des produits de réaction. Au contraire, quand la température augmente au-dessus de 80°C, l'adsorption exothermique des polluants est défavorisée. Cette absence d'apport de chaleur est très attractive pour le traitement de l'eau car il n'est pas nécessaire de la refroidir après le traitement photocatalytique⁹⁹.

I.5.3.3 Influence de la structure cristalline

Le rendement photocatalytique du catalyseur varie considérablement en fonction de sa structure cristalline qui existe sous trois principales formes: anatase, rutile, et brookite. La brookite n'est pas suffisamment stable pour être utilisé en photocatalyse. La structure cristalline du rutile est plus dense, sa bande interdite a une largeur de 3,0 eV, tandis que celle de l'anatase est de 3,2 eV. Les photons absorbés ont donc une longueur d'onde inférieure à 414 nm pour le rutile et 388 nm pour l'anatase. Des travaux comparant l'activité photocatalytique de l'anatase et du rutile ont montré. Que la vitesse de recombinaison des paires (e^-/h^+) est plus importante pour le rutile que pour l'anatase ce qui limite la formation des radicaux et ralentit par la suite la dégradation des polluants¹⁰¹.

I.5.3.4 Influence de la concentration du catalyseur

La vitesse de réaction initiale est directement proportionnelle à la concentration de catalyseur engagée; cela indique que le système catalytique est vraiment hétérogène. Cependant, à partir d'une certaine valeur de concentration en catalyseur, la vitesse de réaction devient indépendante de la quantité de catalyseur Dans tous les cas, un effet d'écran se produit quand la quantité de catalyseur est très grande. La vitesse de réaction diminue à cause d'une opacité de la solution qui empêche le catalyseur d'être illuminé, de plus, la taille des particules a aussi une influence sur l'opacité de la solution^{102,103}.

I.5.3.5 Influence de lumineuse

L'irradiation lumineuse joue un rôle important dans les réactions photocatalytiques et détermine le nombre des paires électrons-trous (e^-/h^+) créés. En conséquence, l'augmentation de l'intensité lumineuse se traduirait par une augmentation de la vitesse de la réaction photocatalytique. Les paires électron-trou sont consommées plus rapidement par des réactions chimiques que par des réactions de recombinaison. Pour un flux photonique élevé, la probabilité de collision augmente entre les photons et les sites actifs sur la surface du photocatalyseur, ce qui améliore la vitesse de réaction photocatalytique, la vitesse de dégradation est proportionnelle à la racine carrée de l'intensité lumineuse¹⁰⁴. Ceci s'explique par une augmentation de la recombinaison de la paire ($e^- h^+$) au sein des particules du catalyseur¹⁰⁵.

I.5.4 Avantages et inconvénients de la photocatalyse

Comme toute technique de traitement, la photocatalyse a des avantages et des inconvénients (Tableau I.3)^{106,107}

Les avantages de la photocatalyse.	Les Inconvénients de la photocatalyse.
Installation simple, Pas d'additifs chimiques.	Eventuelle formation de sous-produits.
Production in-situ de radicaux.	Nécessité d'utiliser des procédés de séparation (filtration ou centrifugation) du catalyseur en suspension pouvant augmenter le coût de traitement.
Possibilité d'exécution à température ambiante.	/
Catalyseurs synthétisés à de réactifs disponibles, sans nuisance écologique.	/
Effet bactéricide fort.	/
Pas de production de boues.	/
Aucun post-traitement n'est nécessaire puisque les polluants organiques seront minéralisés.	/

Tableau I.3.représentes les avantages et inconvénient de la photocatalyse.

I.6 Généralités sur les oxydes des semi-conducteurs

Les oxydes métalliques ré ressentent une grande Artie des semi-conducteurs utilisés pour leurs propriétés hot-catalytiques. La liste des principaux solides étudiés est présentée dans le (Tableau I.4), avec les valeurs des potentiels de leur bande de valence (B.V), bande de conduction (B.C), l'énergie du gap et la longueur d'onde remettant d'activer le catalyseur. Pour franchir ce gap, la radiation doit très égale ou inférieure l'énergie du gap¹⁰⁸.

semi-conducteur	B .V (V)	B .C(V)	Gap (eV)	λ (nm)
TiO ₂ anatase	+3,1	-0,1	3,2	387
SnO ₂	+4,1	+0,3	3,9	318
ZnO	+3,0	- 0,2	3,2	387
ZnS	+1,4	-2,3	3,7	335
WO ₃	+3,0	+0,2	2,8	443
CdS	+2,1	-0,4	2,5	496
CdSe	+1,6	-0,1	1,7	729
GaAs	+1,0	-0,4	1,4	886
GaP	+1,3	-1,0	2,3	539

Tableau I.4 Positions des bandes de différents semi-conducteurs aux Propriétés photo-catalytiques en solution aqueuse à pH = 1.

I.6.1 Le photocatalyseur TiO₂

TiO₂ est le photocatalyseur le plus populaire en raison de son haut rendement et de sa polyvalence dans différents milieux de réaction, la stabilité chimique, la non-toxicité et le faible coût. Les trois polymorphes TiO₂ les plus utilisés sont l'anatase, la brookite et le rutile. Le rutile est la forme la plus thermodynamiquement stable, tandis que l'anatase et la brookite sont des phases métastables qui se transforment en rutile à haute température. Du point de vue photo-catalytique, l'anatase est considéré comme la plus active, on croit que le rutile est à peine actif alors que, jusqu'à il y a quelques années, l'activité photo-catalytique de la brookite n'était pas connue en raison de sa préparation difficile comme phase pure. Generali, rutile et brookite sont moins actifs que l'anatase dans les réactions d'oxydation totale Les structures du rutile, brookite et de l'anatase sont présentées sur (Figure I.10).¹⁰⁹

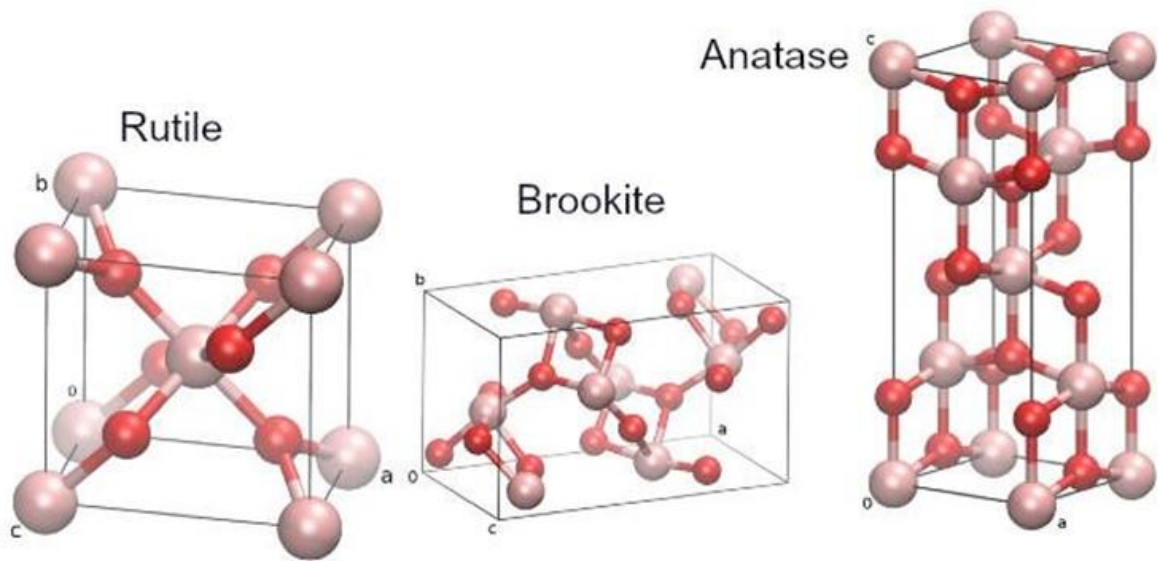
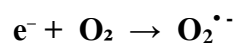
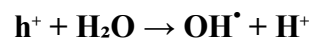


Figure I.10. Les formes cristallines du TiO_2 .

I.6.2 Mode d'action de TiO_2

Parmi les oxydes semi-conducteurs utilisés, TiO_2 est unanimement reconnu comme le plus prometteur en raison de son activité, stabilité et faible coût¹¹⁰⁻¹¹⁴. Cet oxyde présente un gap d'énergie de 3,20 eV pour la forme anatase et 3,02 eV pour la variété rutile et absorbe par conséquent dans le domaine des UV (≈ 380 nm) (Figure 03). Le potentiel redox des photo-trous (h^+) engendrés est de l'ordre de +2.53 V par rapport à l'ENH dans une solution à pH = 7^{110,112-114}. Suite à leur réaction avec l'eau, ces photo-trous peuvent produire des radicaux libres d'hydroxyles OH^\bullet extrêmement réactifs à la surface de l'oxyde TiO_2 comme le montrent les réactions (a) et (b) ci-dessous^{110,111,115}. Ainsi, l'oxyde TiO_2 est capable d'éliminer un grand nombre de polluants organiques (réaction (d))¹¹⁵, la (figure I.11) montre le processus photocatalytique.



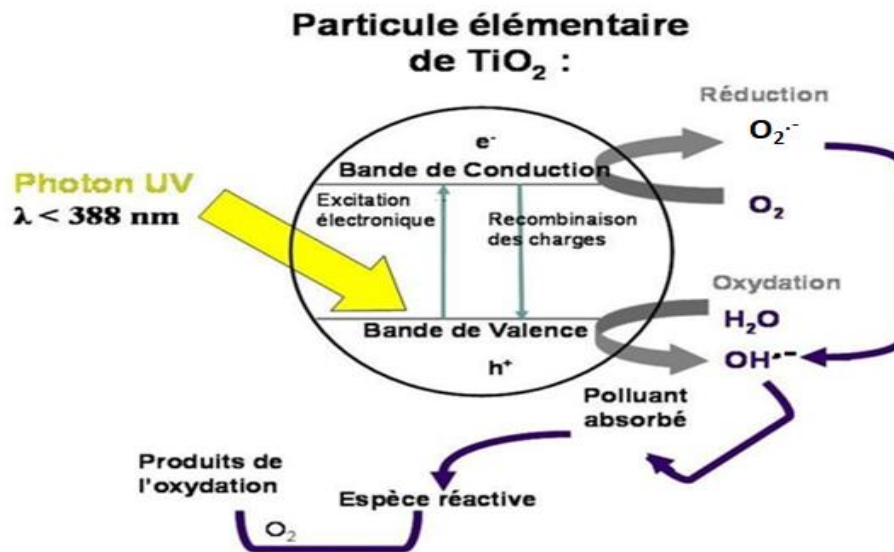


Figure I.11. Schéma du processus photocatalytique dans une particule de TiO₂.

I.6.3 Les domaines applications de TiO₂

Le dioxyde de titane (TiO₂) est un excellent système-modèle présentant de nombreuses propriétés d'oxydes plus complexes, facilement disponibles et bien caractérisés expérimentalement, avec un large éventail d'application.¹¹⁶ Ses applications industrielles les plus courantes sont nombreuses et variées, allant de la peinture, la gazéification à l'électronique¹¹⁷ ou l'optique.¹¹⁸ Récemment, ce matériau a suscité un grand intérêt dans des domaines plus récents tels que l'homogénéité ou la catalyse hétérogène (avec la division photocatalytique de l'eau¹¹⁹ ou, de loin, la dégradation des molécules organiques dans l'air ou l'eau pollués) et les cellules solaires (avec les cellules solaires prometteuses sensibilisées au colorant^{120,121}).

I.7 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons les caractéristiques que l'oxyde de graphène, la ferrite et du TiO₂ leur rôle dans la photocatalyse hétérogène et ont dans la purification de l'eau. Nous voyons la pollution de l'eau et les problèmes environnementaux, en particulier les pigments organiques. Dans le chapitre II, nous abordons la façon d'améliorer les propriétés photocatalytique et magnétiques, et ce, en préparant un matériau composites.

Chapitre II

Synthèse et caractérisation

II.1 Introduction

Récemment, une grande attention a été accordée à la fabrication de photocatalyseurs pour l'élimination des polluants organiques. Par conséquent, il est souhaitable de mettre au point un photocatalyseur de lumière visible hautement dispersible par une méthode simple impliquant des matériaux de départ peu coûteux et facilement disponibles. Dans ce chapitre nous allons présenter la Synthèse d'un photocatalyseur magnétique $\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4\text{-TiO}_2/\text{GO}$ (CMFT/GO). Ainsi que leur caractérisation par Diffraction des rayons X (DRX), Spectroscopie Infrarouge (IRFT) et la Spectroscopie Raman.

II.2 Synthèse du composite CMFT/GO

II.2.1 Préparation d'oxyde de graphène (GO)

L'oxyde de graphène a été synthétisé selon la méthode modifiée de Hummers en utilisant la poudre du graphite. 300 ml de H_2SO_4 concentré et 34 ml de H_3PO_4 ont été ajoutés à un erlenmeyer de 500 ml placé dans un bain de glace contenant 2.5 g de poudre de graphite $< 100 \mu\text{m}$. Ensuite, 15 g de KMnO_4 a été ajouté doucement et sous agitation à la solution précédente. Après l'homogénéité de la solution nous mettons l'erlenmeyer dans un bain d'huile à $50 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 6 h. Des périodes d'ultrasonication intermittentes (15 min) ont été appliquées au mélange réactionnel à chaque heure afin de favoriser la formation de monocouches de GO. Ensuite le mélange a été refroidi à la température ambiante et sous agitation constante. Une fois refroidi, le mélange a été neutralisé lentement avec un mélange de glace (600 mL) et de peroxyde d'hydrogène (8 mL H_2O_2 30%). Les impuretés métalliques contenues dans le matériel ont été éliminées par lavages successifs avec 500 mL d'eau, 200 mL d'une solution de HCl 10% et 200 mL d'éthanol. Après le dernier nettoyage à l'alcool éthylique, le matériel a été récupéré par centrifugation sous la forme d'un hydrogel à l'aide d'une spatule, ensuite, le solide a été récupéré à l'aide de la filtration sous vide sur une membrane de téflon ($0,45\mu\text{m}$). Finalement, le solide obtenue est séché à l'air puis dans l'étuve à $45 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 7 h (figure II.1) ¹²².

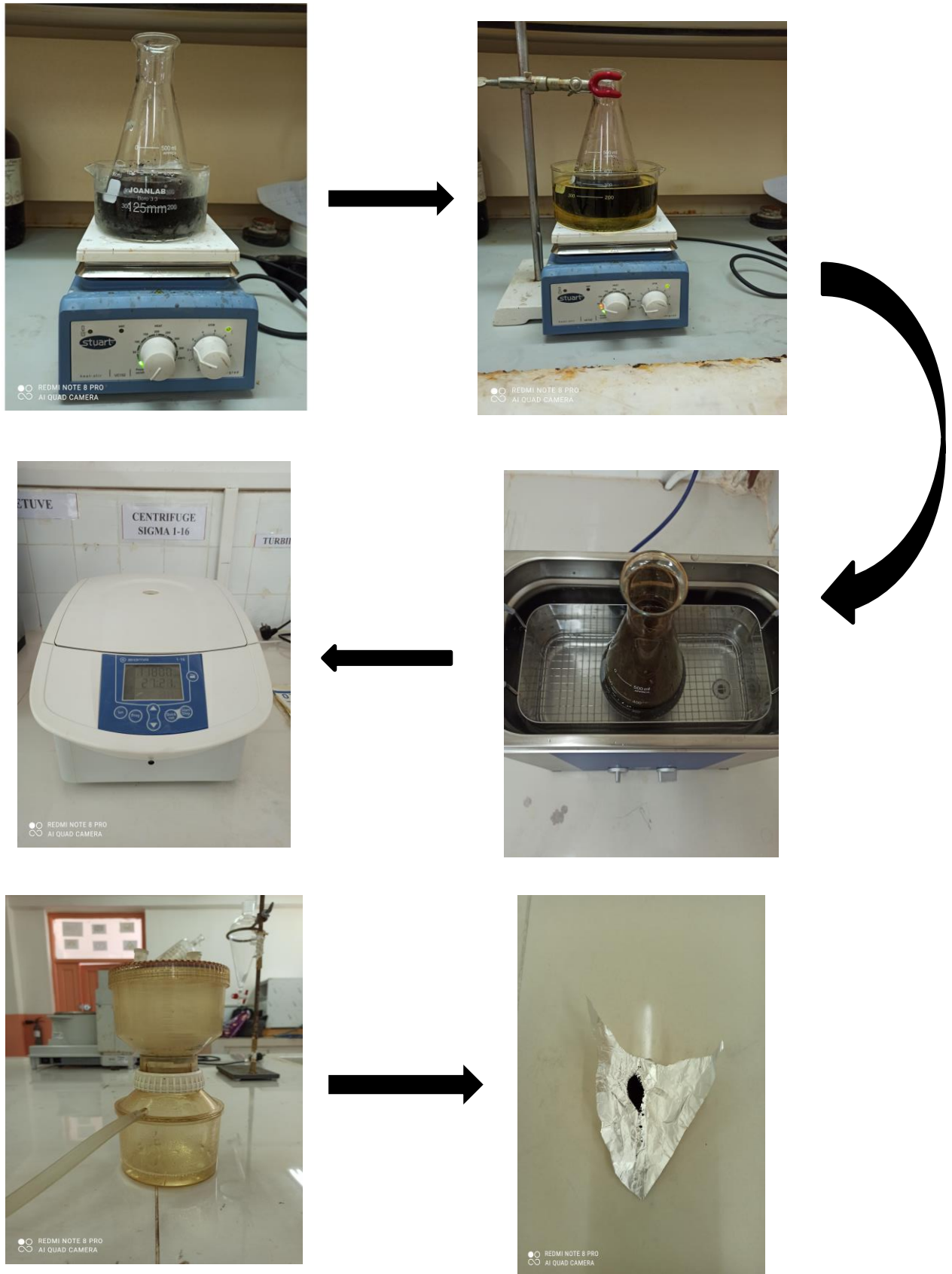


Figure II.1. Montage de préparation l'oxyde du graphène (GO).

II.2.2 Préparation du GO-TiO₂

On prends deux bécher de 250 ml, le premier qu'on y met 500 mg TiO₂ avec 100 ml d'eau, et la seconde ou nous y mettons 10 mg de GO avec 100 ml d'eau et 100 ml d'éthanol, nous mettons les deux bécher dans l'ultrason pendant une heure à température ambiante, les deux solutions sont mélangées dans un erlenmeyer de 500 ml, nous mettons l'erlenmeyer dans un bain de huile à une température 70-80 °C (figure II.2), pendant 2 heures, enfin le solide est lavé sous vide sur une membrane de téflon (0.45 µm) et séché à l'air puis dans étuve pendant 7 h à 45 °C.

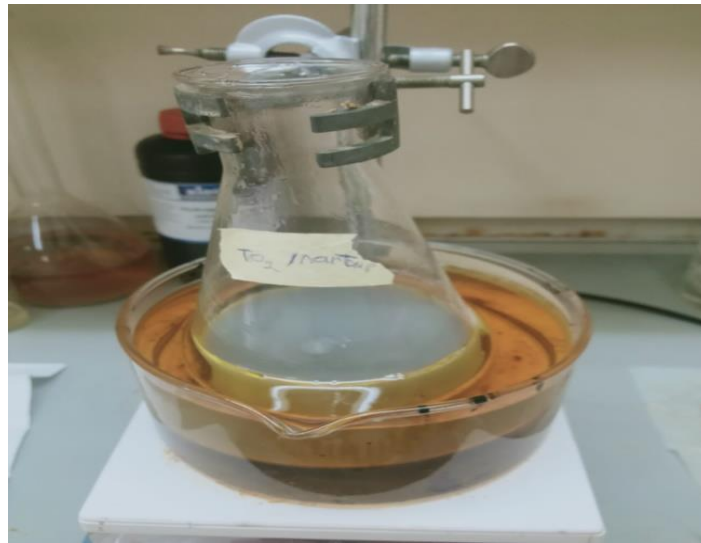


Figure II.2. Montage de préparation GO-TiO₂.

II.2.3 Synthèse de la ferrite CMF par auto-combustion

CMF a été préparé par la méthode de l'auto-combustion, cette méthode a été éprouvée s'est avérée simple et moyen économique de préparer la poudre de ferrite à l'échelle nanométrique. Le nitrate ferrique de qualité analytique Fe(NO₃)₂ 9H₂O, (2.32g) le nitrate de cobalt Co(NO₃)₂ 6H₂O (0.62 g) le nitrate de manganèse Mn(NO₃)₂ 4H₂O (0.53g) l'acide citrique C₆H₈O₇ (2.5-3g) dans (50 ml d'eau) et l'ammoniac ont été utilisés comme matières de départ. Le nitrate ferrique, le nitrate de cobalt et le nitrate de manganèse dans les rapports molaires 2 : 0.5 : 0.5 ont été dissous dans de l'eau distillée : La solution mélangée est neutralisée à un pH de 7 en ajoutant de l'ammoniac liquide. Puis la solution neutralisée a été évaporée à une température de 80°C. Une fois l'eau est évaporée, la solution est devenue visqueuse et finalement gelée. En augmentant la température jusqu'à 250°C, le gel s'est auto-infligé. Le gel séché a brûlé dans une réaction de combustion auto-amorçage jusqu'à ce que tous les gels soient complètement

brûlés pour former une poudre volumineuse et moelleuse avec une grande surface. Enfin, la poudre telle qu'elle a été calcinée aux températures (600°C) pendant 6 h. Expérimentalement, on observe que tous les échantillons ont montré un comportement combustible et ont toujours brûlé complètement pour former une poudre libre.

II.2.4 Synthèse du composite CMFT/GO

Le composite CMFT/GO a été préparé par la méthode d'imprégnation humide assistée par ultrason dans 3 béchers, on introduit 500 mg de TiO₂/GO dans 20 ml d'éthanol. Dans autres 3 béchers introduit une certaine quantité de ferrite (10 et 20 et 30 % en poids par rapport à quantité de TiO₂/GO) avec 5 à 10 ml d'eau distillée. Ensuite on met les 6 solutions aux ultrasons pendant 30 min. Par la suite, on ajoute la solution de la ferrite goutte à goutte, à la solution de TiO₂/GO sous ultrason toujours, jusqu'à la dispersion uniforme. Ensuite le précipité est lavé plusieurs fois à l'eau distillée sous vide sur une membrane de téflon (0.45 µm) et séché le à l'étuve 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 technique très utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés (cristaux, minéraux, argiles...) du fait que leurs atomes sont arrangés selon des plans cristallins spécifiques. Le principe de la méthode repose sur la diffraction des rayons X par une famille de plans réticulaires (hkl) favorablement orientée sous un angle θ par rapport au faisceau incident¹²³ (figure II.3).

- **Principe**

Les rayons X sont diffusés sans perte d'énergie par des particules de la matière chargée électriquement et principalement, par les électrons. Dans les solides cristallins, où les particules sont disposées de façon périodique, la quantité de rayonnement diffusé n'est importante que dans les directions pour lesquelles les rayons diffusés sont en phase. On dit alors qu'il y a diffraction. L'observation d'un rayonnement diffracté est donc soumise à des conditions relatives à l'existence d'interférences constructives ou cohérentes. La loi de Bragg établit la condition essentielle à la diffraction, à savoir: deux rayons diffusés par un cristal sont en phase et s'additionnent si la différence entre leurs chemins parcourus au sein du cristal est égale à n fois (n = nombre entier) leur longueur d'onde¹²⁴: $2d \sin\theta = n\lambda$ Avec :

λ : La longueur d'onde du rayonnement utilisé ;

θ : L'angle de réflexion;

d : La distance réticulaire entre deux plans atomiques adjacents d'une même famille ;

n : L'ordre de réflexion.

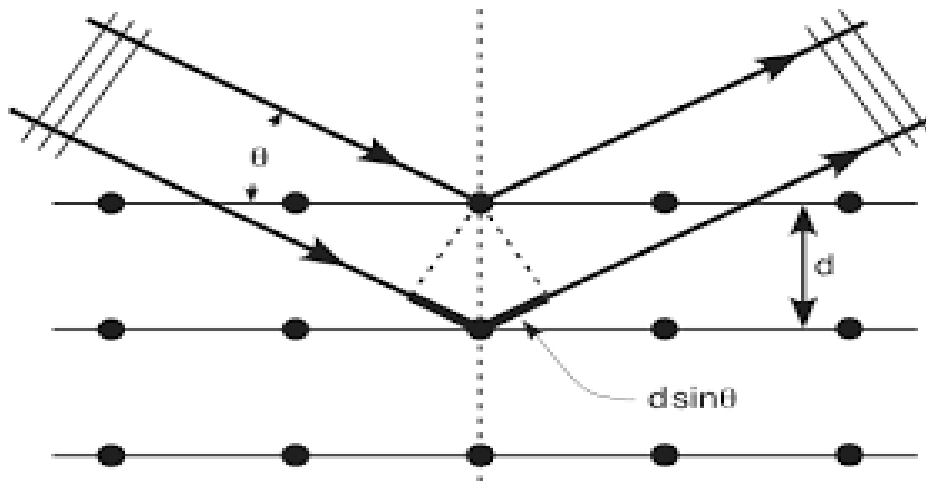


Figure II.3. Diffraction des Rayons X (DRX).

II.3.2 Spectroscopie infrarouge (FTIR)

La spectroscopie infrarouge est une méthode analytique qui permet d'identifier la nature des liaisons chimiques d'une molécule ou bien de quantifier les composants d'un produit. Cette spectroscopie repose sur l'étude de spectres d'absorption créés lors de l'interaction de rayonnements infrarouges avec les molécules de l'échantillon étudié. Celui-ci est soumis à un rayonnement électromagnétique qui correspond à la partie du spectre de la lumière comprise entre 800 et 25 000 nm, où nous pouvons distinguer le « proche » (800 à 2 500 nm) et le « moyen » infrarouge (2 500 à 25 000 nm)¹²⁵. Le domaine infrarouge, dans lequel se trouvent, les énergies de vibration des liaisons moléculaires, est divisé en trois zones¹²⁶(figure II.4).

- Proche infrarouge : $\lambda = 0,8$ à $2,5$ mm (ou $\nu = 4000$ à 12500 cm^{-1}) ;
- Moyen infrarouge : $\lambda = 2,5$ à 25 mm (ou $\nu = 400$ à 4000 cm^{-1}) ;
- Lointain infrarouge : $\lambda = 25$ à 1000 mm (ou $\nu = 10$ à 400 cm^{-1}).

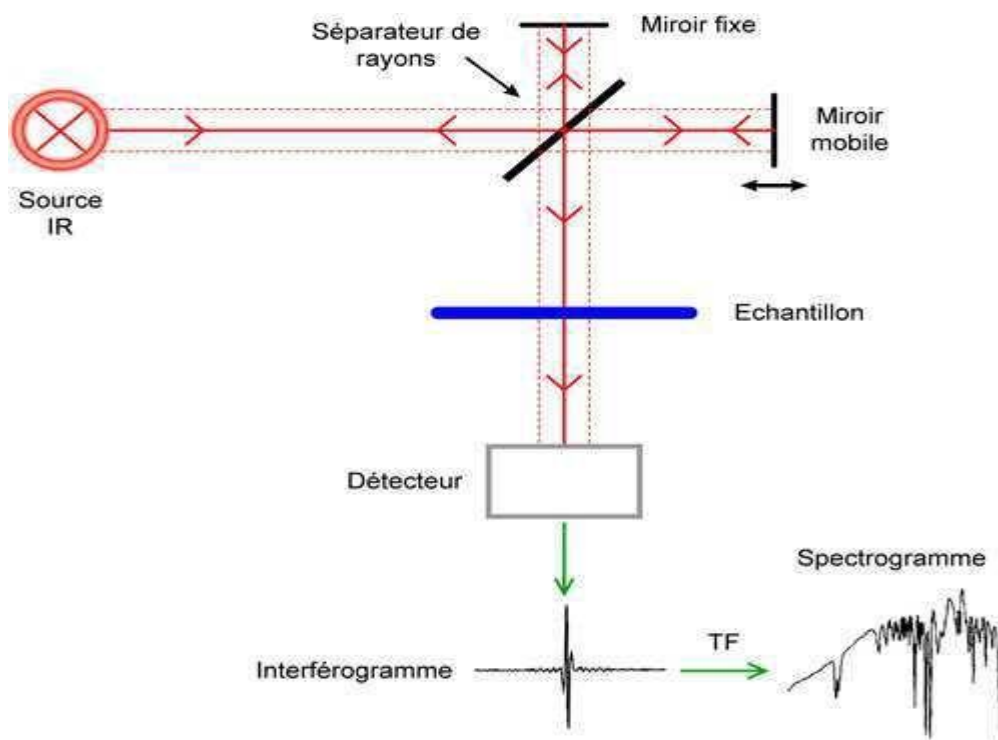


Figure II.4. Principe de la spectroscopie infrarouge (FTIR).

II.3.3 Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une méthode non destructive permettant de caractériser la composition moléculaire et la structure d'un matériau. La diffusion Raman résulte de l'interaction lumière-matière et permet d'accéder aux vibrations moléculaires et cristallines (phonons). Cette technique est complémentaire de la spectroscopie infrarouge¹²⁷ qui permet également d'étudier les modes vibrationnels d'un matériau. La technique « Raman » consiste à focaliser (avec une lentille) un faisceau de lumière monochromatique sur l'échantillon à étudier et à analyser la lumière diffusée. Cette lumière est recueillie à l'aide d'une autre lentille (ou la même lentille, dans le cas d'une rétrodiffusion) et analysée par un spectromètre. Les intensités sont mesurées avec un détecteur (monocanal type photomultiplicateur ou multicanal type CCD). Les applications très diverses concernent la physique et la chimie des matériaux, la biologie, etc. (Figure II.5).¹²⁸⁻¹³⁰

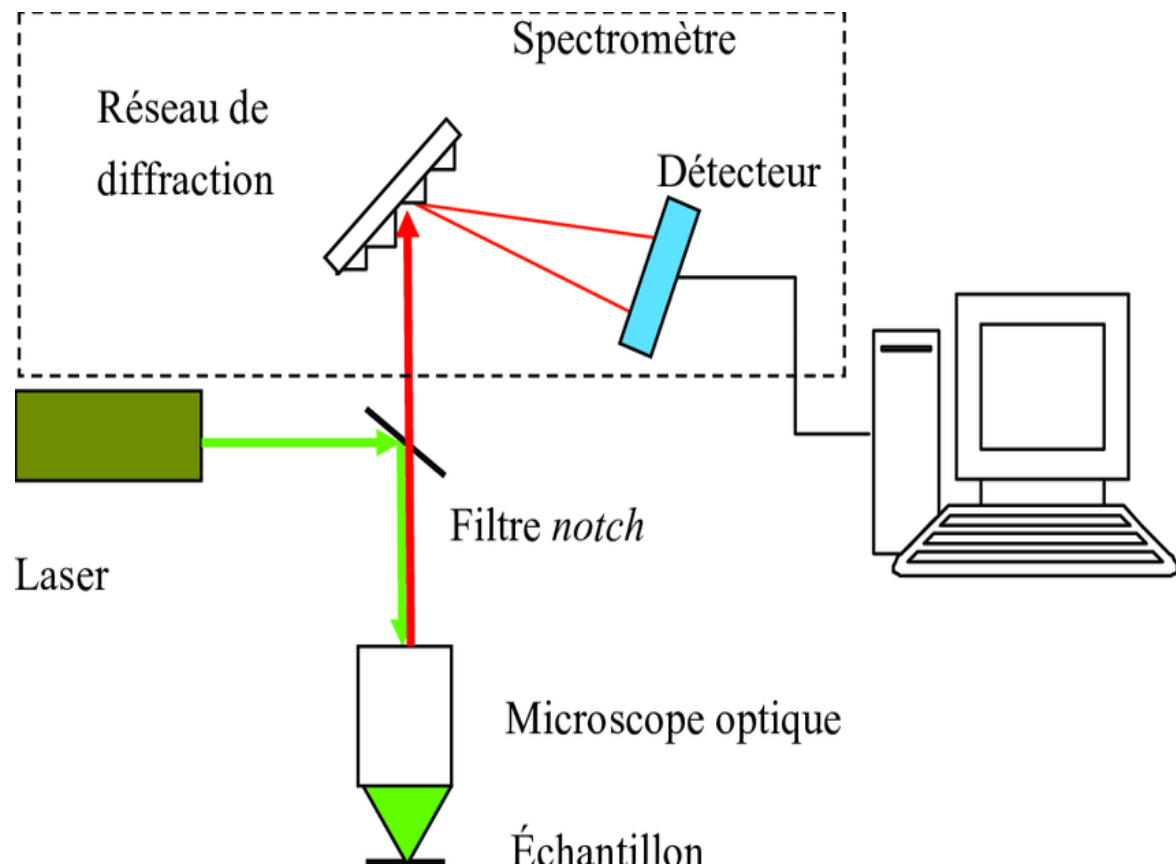


Figure II.5. Principe de la spectroscopie Raman.

II.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons préparé le matériau composite et cela a suivi de nombreux protocoles tout en mettant en évidence sa structure et cela en utilisant les techniques de caractérisation sur le matériau composite et aussi nous avons fait un côté application avec les résultats montrés dans le chapitre suivant.

Chapitre III

Résultats et discussions

III.1 Introduction

Nous exposerons, dans ce chapitre, la synthèse et les résultats obtenus après la caractérisation des composés synthétisés par diffraction des rayons X (DRX), analyse par spectroscopie infrarouge (IRFT) et spectroscopie Raman. Finalement une étude de l'activité photocatalytique de ces composés. Pour conclure, une discussion brève des résultats obtenus a été faite.

III.2 La Diffraction des rayons X (DRX)

Les échantillons ont 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° à 80° avec un pas de $0,013^\circ$ 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 PanalyticalX'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.2.1 L'oxyde de graphène (GO)

La (figure III.1) montre le spectre de diffraction des rayons X de l'oxyde de Graphène (GO). Le pic à la position $2\theta = 10,57$ confirme la réussite de la synthèse et la formation du GO^{131} . 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.

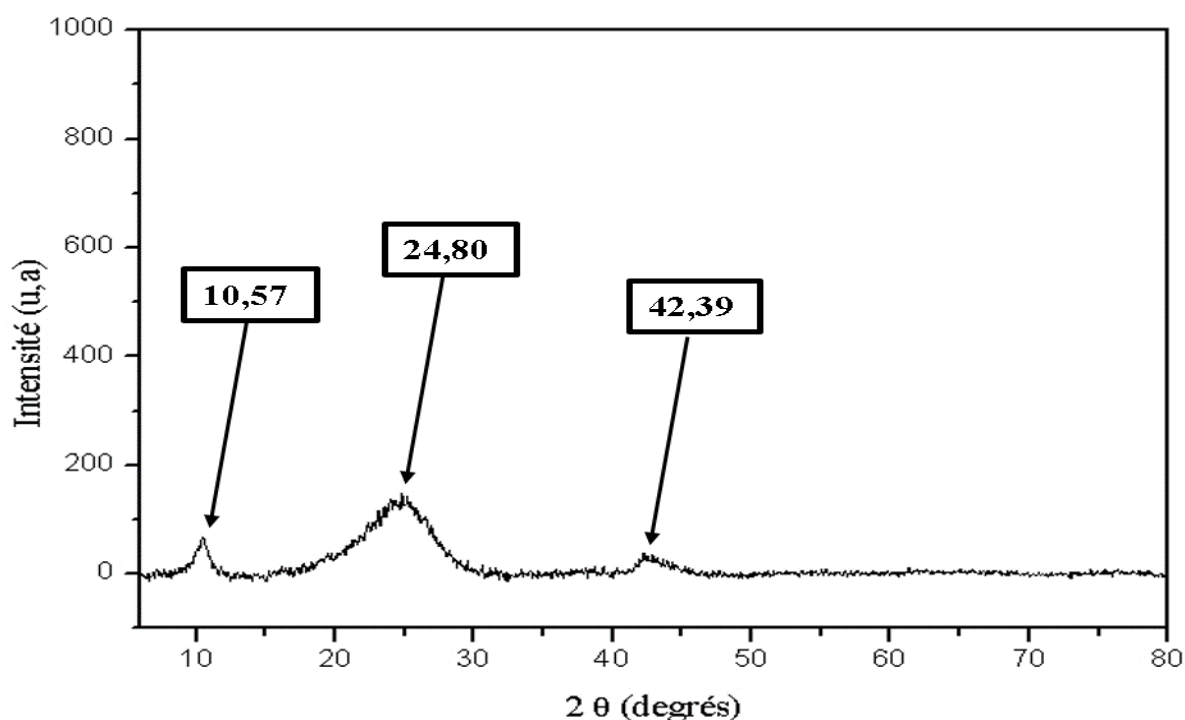


Figure III.1. Montre le spectre de diffraction des rayons X de l'oxyde de Graphène (GO).

III.2.2 La ferrite CMF

La (figure III.2) représente le diagramme de diffraction de la ferrite CMF. Le diagramme de diffraction montre la formation de la phase spinelle inverse, qui est indiquée par les pics de réflexion aux positions $2\theta = 30.19, 35.60, 43.17, 54.18, 57.12$ et 62.65 correspondants aux plans de diffraction (220), (311), (400), (442), (511) et (440) respectivement¹³²⁻¹³⁴.

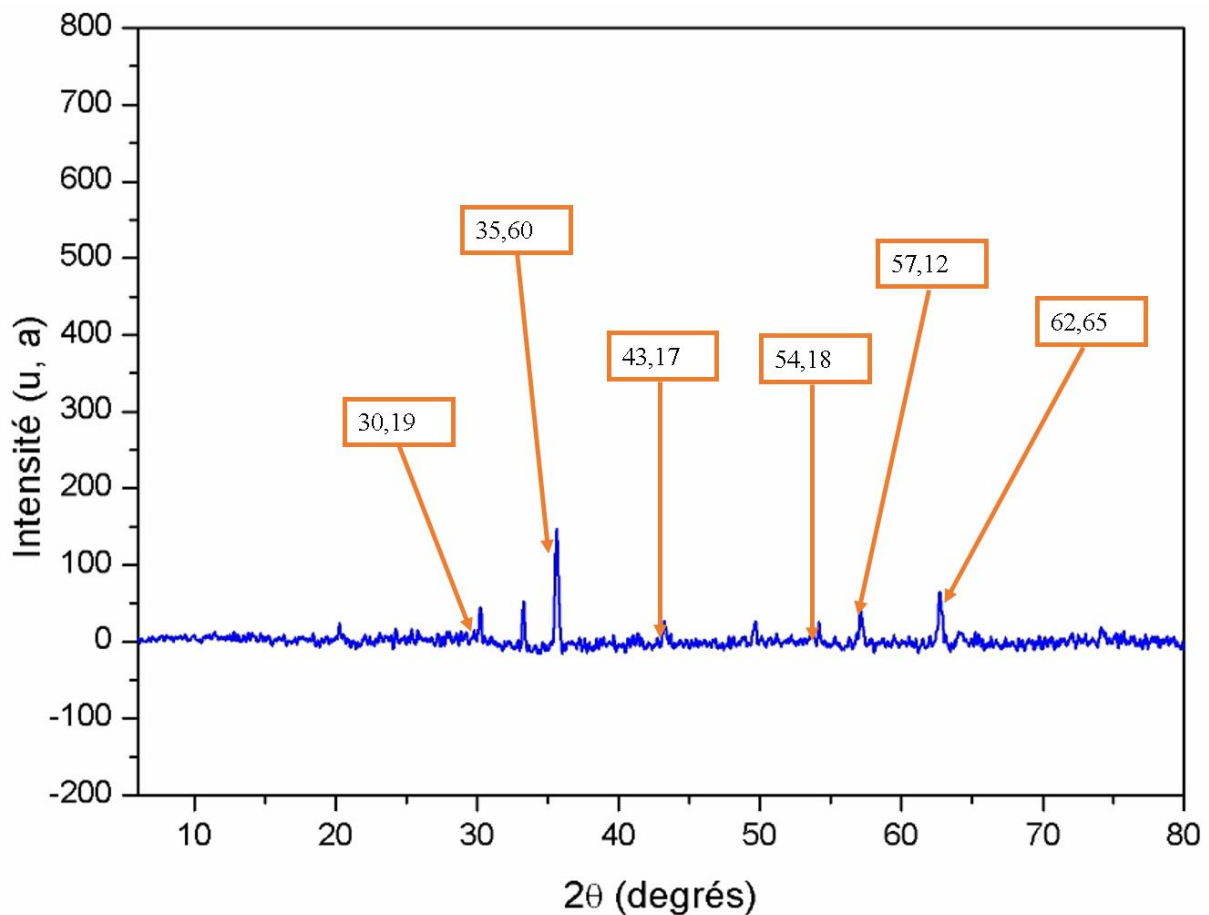


Figure III.2. Représente le diagramme de diffraction de la ferrite CMF.

III.2.3 Le composite CMFT/GO

La (figure III.3) représente le diagramme de diffraction du composite CMFT/GO. Nous remarquons l'apparition que des pics de diffractions de TiO_2 . L'absence des pics des autres constituant et dû à la haute cristallinité de la phase cristalline de TiO_2 et aussi au pourcentage faible du GO et CMF dans le composite. Les pics de TiO_2 sont situés aux positions $2\theta = 31.74, 34.41, 36.32, 47.59, 56.61, 62.90, 66.49, 68.00$ et 69.09 correspondants aux plans de diffraction (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112) et (201) de la structure anatase respectivement (PDF 03-065-3411).

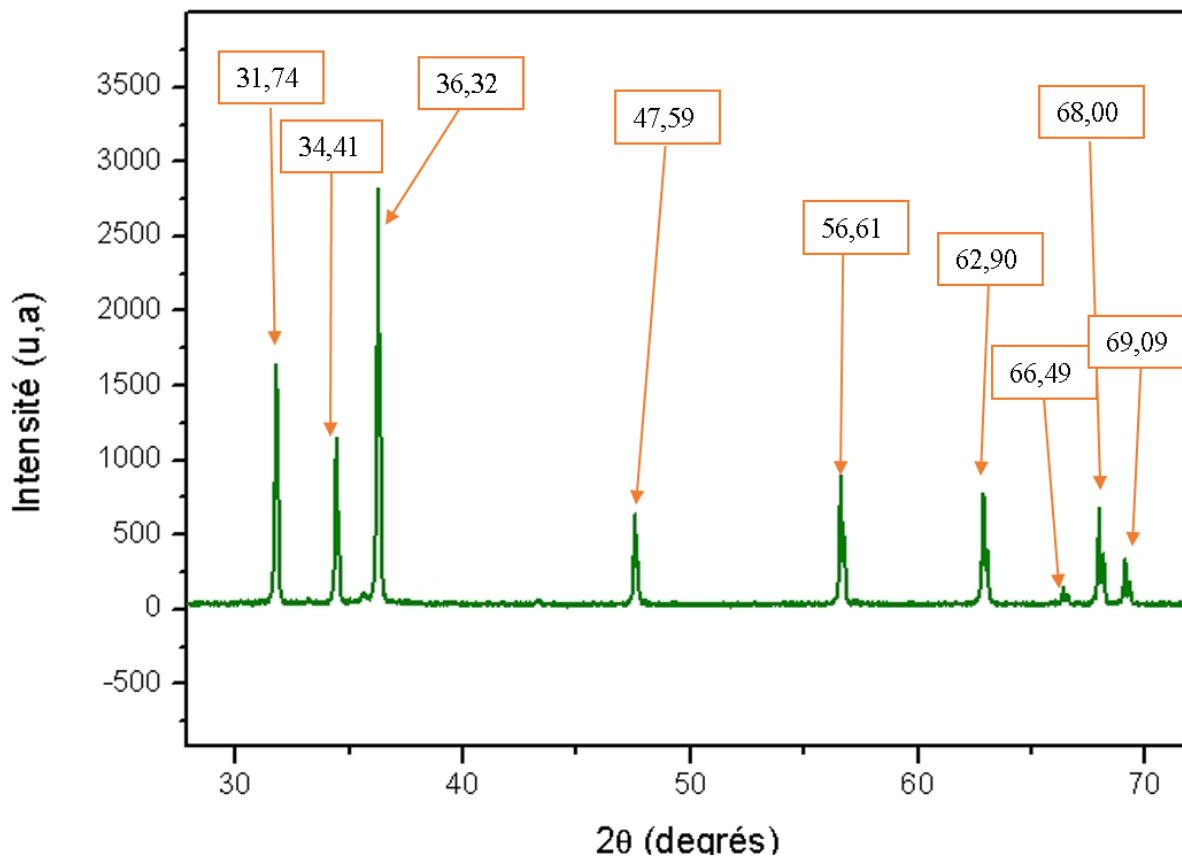


Figure III.3. Représente le diagramme de diffraction du composite CMFT/GO.

III.3 Spectroscopie Infrarouge (IRTF)

La (figure III.4) montre le spectre IRTF du composite synthétisé CMFT/GO, la présence de TiO_2 est caractérisé par une large bande vibrationnelle entre $400\text{-}750\text{ cm}^{-1}$ attribuée aux vibrations d'étirement de la liaison Ti-O^{135} . 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 547.14 cm^{-1} et 420.37 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 la vibration à 1067.43 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 1542 cm^{-1} .¹³⁶ Les autres pics à 2359.4 et 3742 cm^{-1} correspondent à la présence des impuretés et d'humidité dans l'échantillon.

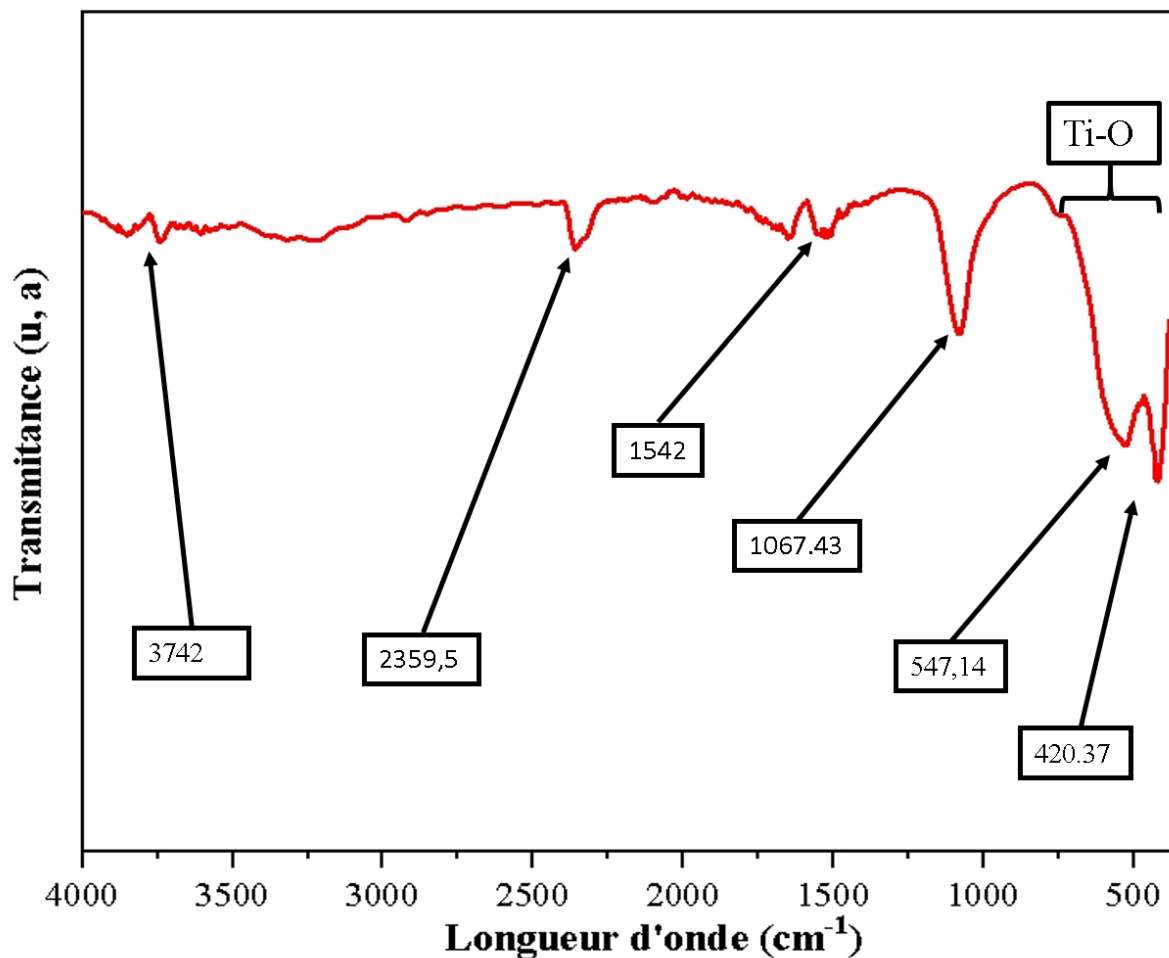


Figure III.4. Montre le spectre IRTF du composite synthétisé CMFT/GO.

III.4 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 cm^{-1} . (La figure III.5) montre les spectres Raman de tous les échantillons. Pour l'oxyde de Graphène nous remarquons la présence des deux principaux pics significatifs. Le premier pic, à 1329 cm^{-1} attribué à la bande D des vibrations d'étirement des carbones non graphitiques. Le deuxième pic est observé à 1590 cm^{-1} représente la bande G des vibrations d'étirement des carbones graphitiques¹³⁷. Le spectre de TiO_2 est caractérisé par trois bandes vers 396, 515 et 640 cm^{-1} qui représente l'empreinte de la structure anatase de TiO_2 . Les bandes de vibrations des spinelles inverses sont toujours situées entre 200 et 800 cm^{-1} , ces bandes caractéristiques sont présentes dans le quatrième spectre du CMF aux positions 227, 291, 412 et 612 cm^{-1} qui correspond aux vibrations d'étirements symétrique et asymétrique des liaisons M-O tétraédriques et octaédriques¹³⁸. Les bandes de vibration du composite TiO_2 -GO10CMF sont

représentées dans le dernier spectre, les bandes de vibration du GO dominant le spectre, les autres bandes de vibration des autres constituants apparais comme un bruit de fond à l'exception de la bande principale de vibration de TiO_2 .

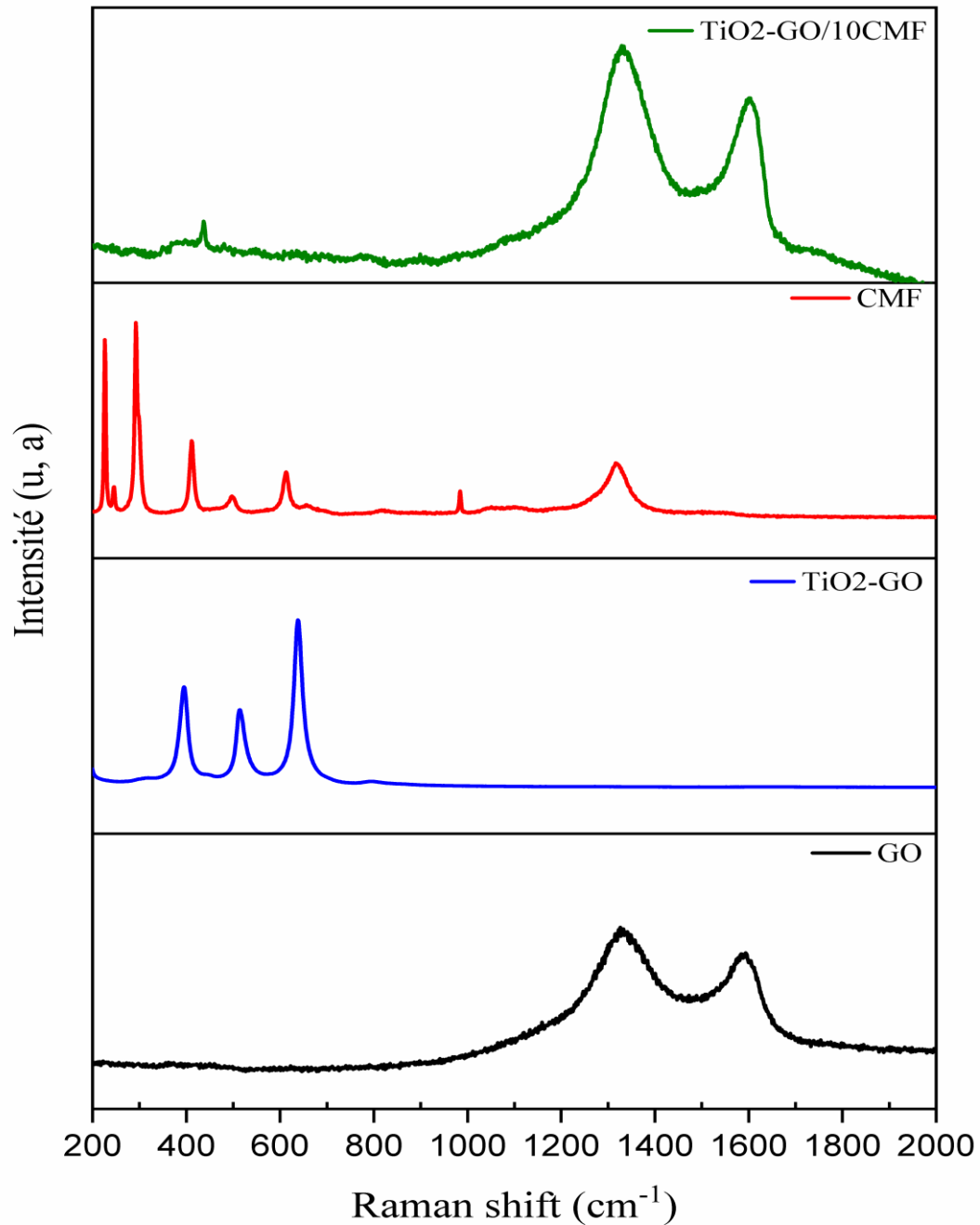


Figure III.5. Montre les spectres Raman de tous les échantillons.

III.5 Analyse spectrophotométrique du bleu de méthylène (BM)

III.5.1 Détermination de la longueur d'onde d'absorption maximale

Avant de commencer l'étude cinétique de dégradation du colorant BM en présence du composite CMFT/GO, il est nécessaire de déterminer λ_{\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).

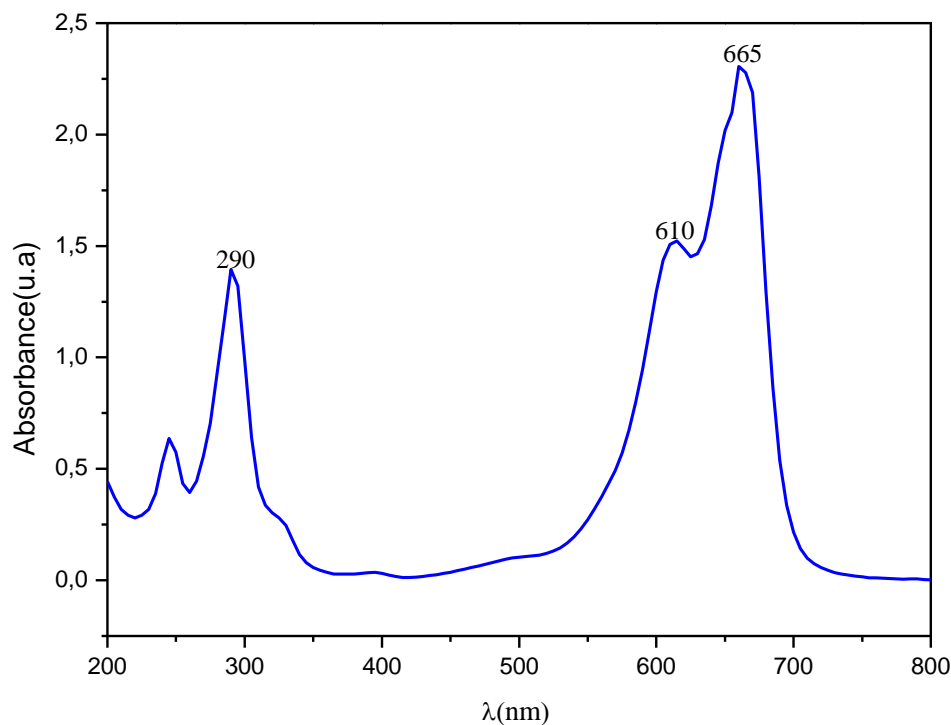


Figure III.6. Le spectre d'absorption UV-visible d'une solution de BM (15ppm).

III.5.2 Courbe d'étalonnage

Les solutions standards pour l'établissement de la courbe d'étalonnage ont été obtenues par des dilutions successives des concentrations désirées. Les analyses ont été effectuées 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.7).

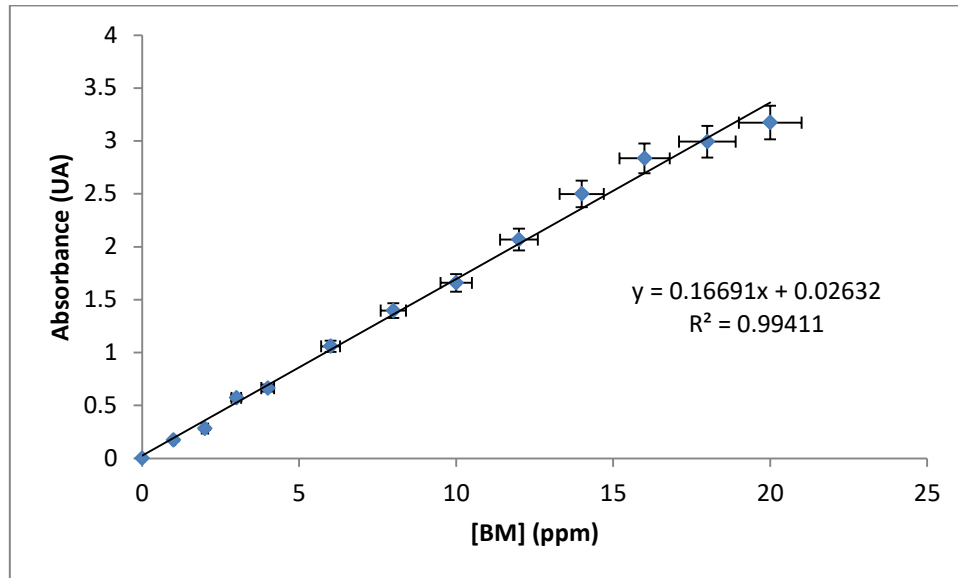


Figure III.7. Courbe d'étalonnage de bleu de méthylène.

III.5.3 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 réalisé dans un réacteur en pyrex.

III.5.4 Suivi UV-visible de la photodégradation

La dégradation photocatalytiques du BM de concentration initiale égale à 15 mg/l, a eu lieu en présence de 0.125 mg de CMFT/GO, Après une étape d'adsorption à l'obscurité durant 30 minutes, le mélange BM/ CMFT/GO de volume égale à 250 ml est soumis sous rayonnement polychromatique, la dégradation photocatalytique du colorant bleu de méthylène est représenter sur (la figure III.8).

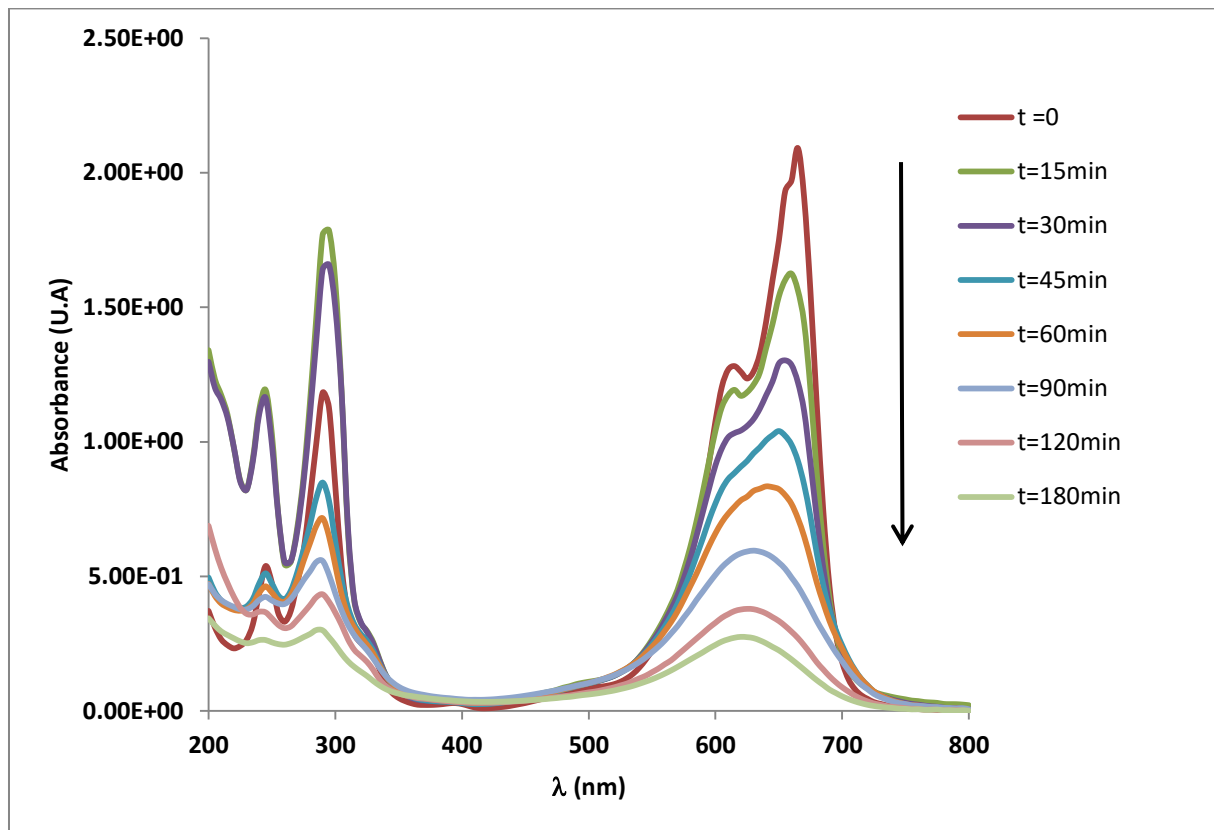


Figure III.8. Spectres d'absorption UV d'une solution de bleu de méthylène.

La (figure III.8) montre les spectres d'absorption UV-vis d'une solution de bleu de méthylène irradié sous lumière UV à 365 nm et à différentes périodes en présence de photocatalyseurs CMFT/GO à 10 %. L'absorbance principale du BM (665 nm) diminue fortement au cours des 30 premières minutes et légèrement plus tard, ce qui suggère que la capacité des photocatalyseurs à dégrader le BM pourrait être inhibée par l'adsorption des molécules de BM sur les sites de surface.

III.6 Cinétique de dégradation du BM sur les différents catalyseurs

Dans cette partie du travail, on va étudier la dégradation du polluant organique BM. L'étude a été réalisée par différents catalyseurs (TiO_2 , CMF, CMFT/GO (10%), CMFT/GO (20%), CMFT/GO (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.9).

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.

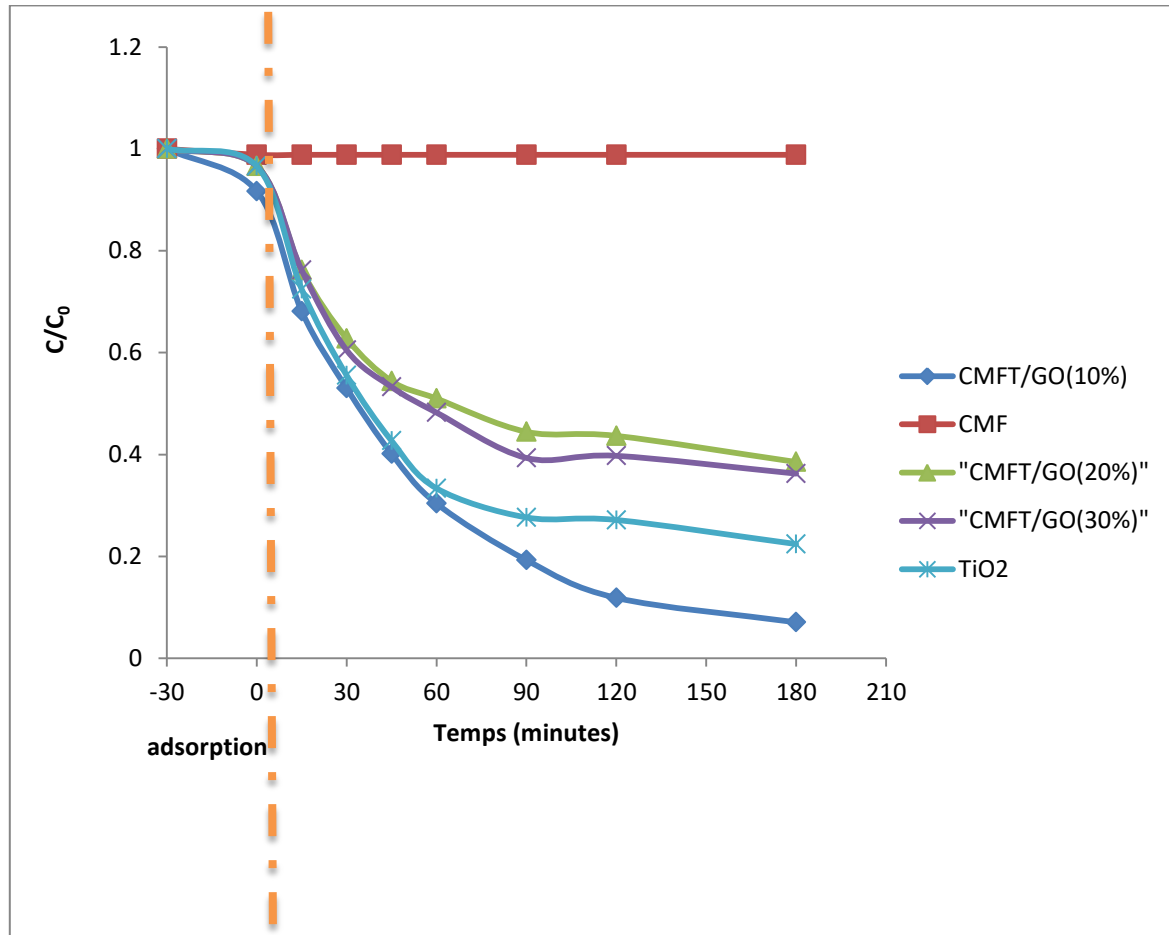


Figure III.9. Cinétique de dégradation du BM sur les différents catalyseurs.

L'efficacité d'élimination du BM par les différents catalyseurs sous lumière UV est présentée sur la figure III.9. La comparaison entre les différents catalyseurs montre que la meilleure dégradation a été obtenue par le composite CMFT/GO (10%). On observe aussi que le TiO₂ présente une activité catalytique meilleure par rapport aux deux autres composites CMFT/GO (20%) et CMFT/GO (30%), cela peut être dû à l'agglomération de la ferrite à la surface du TiO₂. La ferrite n'a presque pas d'efficacité photocatalytique lors de l'élimination du BM. Ce résultat indique que la dégradation photocatalytique du MB ne s'est produite pas sans TiO₂ dans la matrice CMFT/GO.

Conclusion générale

Conclusion générale

L'objectif de notre travail été la synthèse et la caractérisation d'un matériau composite ternaire à base de : dioxyde de titane, ferrite et l'oxyde de graphène (CMFT/GO) pour l'application dans la dégradation du bleu de méthylène.

- ❖ Les nanocomposites CMFT/GO ont été préparés par l'imprégnation du dioxyde de titane et l'oxyde de graphène avec la ferrite de cobalt-manganèse (CMF).
- ❖ La technique de caractérisation DRX des différentes étapes de synthèse du nanocomposite confirme la réussite de la synthèse et la formation du GO et la ferrite CMF.
- ❖ L'absence des pics de la ferrite et le GO dans le composite et dû à la haute cristallinité de la phase cristalline de TiO_2 et aussi au faible pourcentage du GO et CMF dans le composite.
- ❖ La technique de caractérisation IR et Raman confirme la présence du TiO_2 , GO et la ferrite dans le composite.
- ❖ La dégradation du colorant bleu de méthylène via le processus de la photocatalyse hétérogène par le composite CMFT/GO montre une efficacité élevée de ce dernier
- ❖ La comparaisant entre les différents catalyseurs montrent que la meilleure dégradation a été obtenue par le composite CMFT/GO (10%).
- ❖ L'activité catalytique diminue avec l'augmentation du pourcentage de la ferrite (20 et 30%.) ceci peut être expliquer par une agglomération de la ferrite a la surface du TiO_2 .

Il reste encore du travail à faire pour évaluer la capacité catalytique optique et la possibilité de récupérer le composé par magnétisation et sa réutilisabilité.

Résumé

Dans ce travail un nanocomposite à base de la ferrite, de nanoparticules de TiO_2 et d'oxyde de graphène (GO) CMFT/GO a été synthétisé avec succès, pour la dégradation photocatalytique du colorant bleue de méthylène(BM). Le TiO_2 est d'abord été incorporé aux GO pour former le composite TiO_2/GO , suivi de l'ajout de la ferrite. Les différentes étapes de préparation de ce composites ont été caractérisés par les techniques de diffraction des rayons X (DRX), infrarouge(IRTF) et Raman. Les résultats de ces analyses confirment la réussite de la synthèse et la formation du GO, la ferrite CMF et le composite CMFT/GO. La dégradation du colorant bleue de méthylène via le processus de la photocatalyse hétérogène par le composite CMFT/GO montre une efficacité élevée de ce dernier et la meilleure dégradation est obtenue avec le composite CMFT/GO (10%), Les résultats du composé indiquent son potentiel d'utilisation plus large.

Mots clés : TiO_2 – l'oxyde de graphène – la ferrite – photocatalyse – polluant. DRX.

Abstract

In this work, a nanocomposite based on ferrite, TiO₂ nanoparticles and graphene oxide (GO) CMFT/GO was successfully synthesized for application in the photocatalytic degradation of methylene bleu dye (MB). TiO₂ was first incorporated into GO to form the TiO₂/GO composite, followed by the addition of ferrite. The different stages of preparation of those composites were characterized by :X-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy (FTIR) and Raman spectroscopy. The results of these analyses confirm the success of the synthesis and formation of GO, ferrite CMF and the composite CMFT/GO. Degradation of MB through the process of heterogeneous photocatalysis by the CMFT/GO composite shows a high efficiency of the latter and the best degradation is obtained with the CMFT/GO composite (10%), The results of the compound indicate its wider potential for use.

Keywords: TiO₂ – graphene oxide – ferrite – photocatalysis – pollutant. XRD.

المخلص

في هذا العمل، تم تصنيع مركب نانوي يعتمد على الفيريت وجسيمات TiO_2 النانوية وأكسيد الجرافين (GO) CMFT/GO بنجاح من أجل التحلل الضوئي لصبغة الميثيلين الزرقاء (BM). تم دمج TiO_2 لأول مرة في GO لتشكيل المركب TiO_2/GO ، تليها إضافة الفيريت. وقد اتسمت مراحل التحضير المختلفة لهذه المركبات بتقنيات حيود الأشعة السينية (DRX) وحيود الأشعة تحت الحمراء (IRTF) ورامان. تؤكد نتائج هذه التحليلات نجاح توليف وتشكيل GO و ferrite CMF و CMFT/GO المركب. يُظهر تحلل صبغة الميثيلين الأزرق من خلال عملية التحفيز الضوئي غير المتجانس بواسطة مركب CMFT/GO كفاءة عالية لهذا الأخير ويتم الحصول على أفضل تحلل باستخدام مركب CMFT/GO (10%)، تشير نتائج المركب إلى قدرته الأوسع على الاستخدام.

الكلمات المفتاحية: ثاني أكسيد التيتانيوم- أكسيد الجرافين - الفيريت - التحفيز الضوئي - الملوث-DRX.

- (1) Eckert, H.; Bobeth, M.; Teixeira, S.; Kühn, K.; Cuniberti, G. Modeling of Photocatalytic Degradation of Organic Components in Water by Nanoparticle Suspension. *Chemical Engineering Journal* **2015**, *261*, 67–75. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.05.147>.
- (2) Martins, P. M.; Ferreira, C. G.; Silva, A. R.; Magalhães, B.; Alves, M. M.; Pereira, L.; Marques, P. A. A. P.; Melle-Franco, M.; Lanceros-Méndez, S. TiO₂/Graphene and TiO₂/Graphene Oxide Nanocomposites for Photocatalytic Applications: A Computer Modeling and Experimental Study. *Composites Part B: Engineering* **2018**, *145*, 39–46. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.03.015>.
- (3) *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>.
- (4) Anandan, S.; Ikuma, Y.; Niwa, K. An Overview of Semi-Conductor Photocatalysis: Modification of TiO₂ Nanomaterials. *SSP* **2010**, *162*, 239–260. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.162.239>.
- (5) Coelho, L. L.; Hotza, D.; Estrella, A. S.; de Amorim, S. M.; Li Puma, G.; Moreira, R. de F. P. M. Modulating the Photocatalytic Activity of TiO₂ (P25) with Lanthanum and Graphene Oxide. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2019**, *372*, 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2018.11.048>.
- (6) Martins, P. M.; Gomez, V.; Lopes, A. C.; Tavares, C. J.; Botelho, G.; Irusta, S.; Lanceros-Mendez, S. Improving Photocatalytic Performance and Recyclability by Development of Er-Doped and Er/Pr-Codoped TiO₂/Poly(Vinylidene Difluoride)–Trifluoroethylene Composite Membranes. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118* (48), 27944–27953. <https://doi.org/10.1021/jp509294v>.
- (7) Šutka, A.; Gross, K. A. Spinel Ferrite Oxide Semiconductor Gas Sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2016**, *222*, 95–105. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.08.027>.
- (8) Routray, K. L.; Saha, S.; Behera, D. Green Synthesis Approach for Nano Sized CoFe₂O₄ through Aloe Vera Mediated Sol-Gel Auto Combustion Method for High Frequency Devices. *Materials Chemistry and Physics* **2019**, *224*, 29–35. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.11.073>.
- (9) Domínguez-Arvizu, J. L.; Jiménez-Miramontes, J. A.; Salinas-Gutiérrez, J. M.; Meléndez-Zaragoza, M. J.; López-Ortiz, A.; Collins-Martínez, V. Study of NiFe₂O₄ Nanoparticles Optical Properties by a Six-Flux Radiation Model towards the

- Photocatalytic Hydrogen Production. *International Journal of Hydrogen Energy* **2019**, *44* (24), 12455–12462. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.08.148>.
- (10) Pendergast, M. T. M.; Nygaard, J. M.; Ghosh, A. K.; Hoek, E. M. V. Using Nanocomposite Materials Technology to Understand and Control Reverse Osmosis Membrane Compaction. *Desalination* **2010**, *261* (3), 255–263. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.06.008>.
- (11) Ng, Q. H.; Lim, J. K.; Ahmad, A. L.; Ooi, B. S.; Low, S. C. Magnetic Nanoparticles Augmented Composite Membranes in Removal of Organic Foulant through Magnetic Actuation. *Journal of Membrane Science* **2015**, *493*, 134–146. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.06.045>.
- (12) Liang, Y.; He, X.; Chen, L.; Zhang, Y. Preparation and Characterization of TiO₂ – Graphene@Fe₃O₄ Magnetic Composite and Its Application in the Removal of Trace Amounts of Microcystin-LR. *RSC Adv.* **2014**, *4* (100), 56883–56891. <https://doi.org/10.1039/C4RA08258C>.
- (13) Šutka, A.; Gross, K. A. Spinel Ferrite Oxide Semiconductor Gas Sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2016**, *222*, 95–105. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.08.027>.
- (14) Fu, C.-F.; Wu, X.; Yang, J. Theoretical Design of Two-Dimensional Visible Light-Driven Photocatalysts for Overall Water Splitting. *Chem. Phys. Rev.* **2022**, *3* (1), 011310. <https://doi.org/10.1063/5.0079803>.
- (15) The Structure of Graphite. *Proc. R. Soc. Lond. A* **1924**, *106* (740), 749–773. <https://doi.org/10.1098/rspa.1924.0101>.
- (16) Garrido, E. Fonctionnalisation de nanotubes de carbone pour leur incorporation dans des matrices métalliques. 202.
- (17) Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S. V.; Grigorieva, I. V.; Firsov, A. A. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science* **2004**, *306* (5696), 666–669. <https://doi.org/10.1126/science.1102896>.
- (18) Novoselov, K. S.; Jiang, D.; Schedin, F.; Booth, T. J.; Khotkevich, V. V.; Morozov, S. V.; Geim, A. K. Two-Dimensional Atomic Crystals. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2005**, *102* (30), 10451–10453. <https://doi.org/10.1073/pnas.0502848102>.
- (19) Geim, A. K.; Novoselov, K. S. The Rise of Graphene. In *Nanoscience and Technology*; Co-Published with Macmillan Publishers Ltd, UK, 2009; pp 11–19. https://doi.org/10.1142/9789814287005_0002.
- (20) Bourourou, M. Conception des bioélectrodes enzymatiques à base de nanomatériaux dans des piles à combustible et des capteurs. 162.

Référence

- (21) Ambrosi, A.; Chua, C. K.; Bonanni, A.; Pumera, M. Electrochemistry of Graphene and Related Materials. *Chem. Rev.* **2014**, *114* (14), 7150–7188. <https://doi.org/10.1021/cr500023c>.
- (22) Ren, H.; Kulkarni, D. D.; Kodiyath, R.; Xu, W.; Choi, I.; Tsukruk, V. V. Competitive Adsorption of Dopamine and Rhodamine 6G on the Surface of Graphene Oxide. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6* (4), 2459–2470. <https://doi.org/10.1021/am404881p>.
- (23) Wang, X.-Y.; Narita, A.; Müllen, K. Precision Synthesis versus Bulk-Scale Fabrication of Graphenes. *Nat Rev Chem* **2018**, *2* (1), 0100. <https://doi.org/10.1038/s41570-017-0100>.
- (24) Rollings, E.; Gweon, G.-H.; Zhou, S. Y.; Mun, B. S.; McChesney, J. L.; Hussain, B. S.; Fedorov, A. V.; First, P. N.; de Heer, W. A.; Lanzara, A. Synthesis and Characterization of Atomically Thin Graphite Films on a Silicon Carbide Substrate. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **2006**, *67* (9–10), 2172–2177. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2006.05.010>.
- (25) Shin, D. S.; Kim, H. G.; Ahn, H. S.; Jeong, H. Y.; Kim, Y.-J.; Odkhuu, D.; Tsogbadrakh, N.; Lee, H.-B.-R.; Kim, B. H. Distribution of Oxygen Functional Groups of Graphene Oxide Obtained from Low-Temperature Atomic Layer Deposition of Titanium Oxide. *RSC Adv.* **2017**, *7* (23), 13979–13984. <https://doi.org/10.1039/C7RA00114B>.
- (26) Kumar, V.; Kumar, A.; Lee, D.-J.; Park, S.-S. Estimation of Number of Graphene Layers Using Different Methods: A Focused Review. *Materials* **2021**, *14* (16), 4590. <https://doi.org/10.3390/ma14164590>.
- (27) Hofmann, U.; Holst, R. Über Die Säurenatur Und Die Methylierung von Graphitoxyd. *Ber. dtsh. Chem. Ges. A/B* **1939**, *72* (4), 754–771. <https://doi.org/10.1002/cber.19390720417>.
- (28) Lerf, A.; He, H.; Forster, M.; Klinowski, J. Structure of Graphite Oxide Revisited. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102* (23), 4477–4482. <https://doi.org/10.1021/jp9731821>.
- (29) Chua, C. K.; Pumera, M. Chemical Reduction of Graphene Oxide: A Synthetic Chemistry Viewpoint. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43* (1), 291–312. <https://doi.org/10.1039/C3CS60303B>.
- (30) Wang, Z.; Liu, J.; Wang, W.; Chen, H.; Liu, Z.; Yu, Q.; Zeng, H.; Sun, L. Aqueous Phase Preparation of Graphene with Low Defect Density and Adjustable Layers. *Chem. Commun.* **2013**, *49* (92), 10835. <https://doi.org/10.1039/c3cc46809g>.

Référence

- (31) XIII. On the Atomic Weight of Graphite. *Phil. Trans. R. Soc.* **1859**, 149, 249–259. <https://doi.org/10.1098/rstl.1859.0013>.
- (32) Hummers, W. S.; Offeman, R. E. Preparation of Graphitic Oxide. *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, 80 (6), 1339–1339. <https://doi.org/10.1021/ja01539a017>.
- (33) Pendolino, F.; Armata, N. Synthesis, Characterization and Models of Graphene Oxide. In *Graphene Oxide in Environmental Remediation Process*; SpringerBriefs in Applied Sciences and Technology; Springer International Publishing: Cham, 2017; pp 5–21. https://doi.org/10.1007/978-3-319-60429-9_2.
- (34) Novoselov, K. S.; Fal'ko, V. I.; Colombo, L.; Gellert, P. R.; Schwab, M. G.; Kim, K. A Roadmap for Graphene. *Nature* **2012**, 490 (7419), 192–200. <https://doi.org/10.1038/nature11458>.
- (35) Renteria, J. D.; Ramirez, S.; Malekpour, H.; Alonso, B.; Centeno, A.; Zurutuza, A.; Cocemasov, A. I.; Nika, D. L.; Balandin, A. A. Strongly Anisotropic Thermal Conductivity of Free-Standing Reduced Graphene Oxide Films Annealed at High Temperature. *Adv. Funct. Mater.* **2015**, 25 (29), 4664–4672. <https://doi.org/10.1002/adfm.201501429>.
- (36) Li, F.; Jiang, X.; Zhao, J.; Zhang, S. Graphene Oxide: A Promising Nanomaterial for Energy and Environmental Applications. *Nano Energy* **2015**, 16, 488–515. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2015.07.014>.
- (37) Hu, M.; Mi, B. Enabling Graphene Oxide Nanosheets as Water Separation Membranes. *Environ. Sci. Technol.* **2013**, 47 (8), 3715–3723. <https://doi.org/10.1021/es400571g>.
- (38) Nair, R. R.; Wu, H. A.; Jayaram, P. N.; Grigorieva, I. V.; Geim, A. K. Unimpeded Permeation of Water Through Helium-Leak-Tight Graphene-Based Membranes. *Science* **2012**, 335 (6067), 442–444. <https://doi.org/10.1126/science.1211694>.
- (39) Huang, H.; Song, Z.; Wei, N.; Shi, L.; Mao, Y.; Ying, Y.; Sun, L.; Xu, Z.; Peng, X. Ultrafast Viscous Water Flow through Nanostrand-Channelled Graphene Oxide Membranes. *Nat Commun* **2013**, 4 (1), 2979. <https://doi.org/10.1038/ncomms3979>.
- (40) Yeh, C.-N.; Raidongia, K.; Shao, J.; Yang, Q.-H.; Huang, J. On the Origin of the Stability of Graphene Oxide Membranes in Water. *Nature Chem* **2015**, 7 (2), 166–170. <https://doi.org/10.1038/nchem.2145>.
- (41) Lu, C.-H.; Yang, H.-H.; Zhu, C.-L.; Chen, X.; Chen, G.-N. A Graphene Platform for Sensing Biomolecules. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48 (26), 4785–4787. <https://doi.org/10.1002/anie.200901479>.

Référence

- (42) He, S.; Song, B.; Li, D.; Zhu, C.; Qi, W.; Wen, Y.; Wang, L.; Song, S.; Fang, H.; Fan, C. A Graphene Nanoprobe for Rapid, Sensitive, and Multicolor Fluorescent DNA Analysis. *Adv. Funct. Mater.* **2010**, *20* (3), 453–459. <https://doi.org/10.1002/adfm.200901639>.
- (43) Feng, L.; Zhang, S.; Liu, Z. Graphene Based Gene Transfection. *Nanoscale* **2011**, *3* (3), 1252. <https://doi.org/10.1039/c0nr00680g>.
- (44) Yang, X.; Zhang, X.; Liu, Z.; Ma, Y.; Huang, Y.; Chen, Y. High-Efficiency Loading and Controlled Release of Doxorubicin Hydrochloride on Graphene Oxide. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112* (45), 17554–17558. <https://doi.org/10.1021/jp806751k>.
- (45) Nair, R. R.; Wu, H. A.; Jayaram, P. N.; Grigorieva, I. V.; Geim, A. K. Unimpeded Permeation of Water Through Helium-Leak-Tight Graphene-Based Membranes. *Science* **2012**, *335* (6067), 442–444. <https://doi.org/10.1126/science.1211694>.
- (46) Chuah, S.; Pan, Z.; Sanjayan, J. G.; Wang, C. M.; Duan, W. H. Nano Reinforced Cement and Concrete Composites and New Perspective from Graphene Oxide. *Construction and Building Materials* **2014**, *73*, 113–124. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.09.040>.
- (47) Vogel, W. R. W. Cahn, P. Haasen, E. J. Kramer. Materials Science and Technology- Eine Umfassende Behandlung-. Band 9: Gläser Und Amorphe Materialien Verantwortlich J. Zarzycki. Verlag Chemie, Weinheim, New York, Basel, Cambridge 1991 ISBN-3-527-26822-7 Weinheim 0-89573-697-7 New York. *Cryst. Res. Technol.* **1992**, *27* (6), 882–882. <https://doi.org/10.1002/crat.2170270626>.
- (48) Megaw, H. Crystal Structures. *A working approach, Studies in physics and chemistry* **1973**, *10*.
- (49) Jouenne, C. *Traité de Céramiques et Matériaux Céramiques Minéraux (Ceramics Treaty and Mineral Ceramic Materials)*. Ed. *Septima, Paris, France* **1990**, 58–250.
- (50) Richerson, D. W.; Lee, W. E. *Modern Ceramic Engineering: Properties, Processing, and Use in Design*, 4th ed.; CRC Press, 2018. <https://doi.org/10.1201/9780429488245>.
- (51) Kingery, W.; Bowen, H.; Uhlmann, D. *Introduction To Ceramics-2 End Ed Cambridge*. **1975**.
- (52) Aliprandi, G.; Porfirione, M.; Jouenne, C.; Beruto, D. *Matériaux Réfractaires et Céramiques Techniques: Éléments de Céramurgie et de Technologie*; Septima, 1996.
- (53) Zerr, A.; Miehe, G.; Serghiou, G.; Schwarz, M.; Kroke, E.; Riedel, R.; Fueß, H.; Kroll, P.; Boehler, R. Synthesis of Cubic Silicon Nitride. *Nature* **1999**, *400* (6742), 340–342. <https://doi.org/10.1038/22493>.

Référence

- (54) Lima, E.; Costa, L.; Sampaio, G.; Oliveira, E.; Silva, E.; Nascimento, H.; Nascimento, R.; Moura, K.; Bastos-Neto, M.; Loiola, A.; Sasaki, J. Zinc Ferrite Nanoparticles via Coprecipitation Modified Method: Glycerol as Structure Directing and Stabilizing Agent. *J. Braz. Chem. Soc.* **2018**. <https://doi.org/10.21577/0103-5053.20180225>.
- (55) International Union of Crystallography. *International Tables for X-Ray Crystallography: Symmetry Groups*, Ed. by NFM Henry and K. Lonsdale; Kynoch Press, 1952; Vol. 1.
- (56) Rectio, D.; Ea, D. U. C. ~~~APPLICATION A"LA TRANSMUTATION DES ~~~~~DÉCHETS NUCLÉAIRES. 182.
- (57) Ringwood, A.; Ried, A. High Pressure Synthesis of Some Compounds of Cadmium. *Earth and Planetary Sciences Letter* **1969**, 6, 245.
- (58) Levy, D.; Pavese, A.; Hanfland, M. Phase Transition of Synthetic Zinc Ferrite Spinel (ZnFe₂O₄) at High Pressure, from Synchrotron X-Ray Powder Diffraction. *Physics and Chemistry of Minerals* **2000**, 27 (9), 638–644. <https://doi.org/10.1007/s002690000117>.
- (59) Ajroudi, L. Ferrites de Cobalt Nanostructurés; Élaboration, Caractérisation, Propriétés Catalytiques, Électriques et Magnétiques. **2011**.
- (60) Ebrahimi, M.; Raeisi Shahraki, R.; Seyyed Ebrahimi, S. A.; Masoudpanah, S. M. Magnetic Properties of Zinc Ferrite Nanoparticles Synthesized by Coprecipitation Method. *J Supercond Nov Magn* **2014**, 27 (6), 1587–1592. <https://doi.org/10.1007/s10948-014-2485-4>.
- (61) Majidi, S.; Zeinali Sehrig, F.; Farkhani, S. M.; Soleymani Goloujeh, M.; Akbarzadeh, A. Current Methods for Synthesis of Magnetic Nanoparticles. *Artificial Cells, Nanomedicine, and Biotechnology* **2016**, 44 (2), 722–734. <https://doi.org/10.3109/21691401.2014.982802>.
- (62) García, M. A.; Paje, S. E.; Llopis, J.; Villegas, M. A.; Navarro, J. M. F. Optical Spectroscopy of Arsenic- and Silver-Containing Sol-Gel Coatings. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **1999**, 32 (9), 975–980. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/32/9/305>.
- (63) Mitrikas, G.; Trapalis, C. C.; Kordas, G. Tailoring the Particle Size of Sol–Gel Derived Silver Nanoparticles in SiO₂. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2001**, 286 (1–2), 41–50. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(01\)00490-2](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(01)00490-2).
- (64) Benjamin, J. S. Dispersion Strengthened Superalloys by Mechanical Alloying. *Metall Mater Trans B* **1970**, 1 (10), 2943–2951. <https://doi.org/10.1007/BF03037835>.
- (65) Hamzaoui, R. Mécanosynthèse et Propriétés Magnétiques d'alliages Fe-Ni. **2004**.

Référence

- (66) Schäfer, J.; Sigmund, W.; Roy, S.; Aldinger, F. Low Temperature Synthesis of Ultrafine Pb(Zr, Ti)O₃ Powder by Sol-Gel Combustion. *J. Mater. Res.* **1997**, *12* (10), 2518–2521. <https://doi.org/10.1557/JMR.1997.0333>.
- (67) Chakraborty, A.; Devi, P. S.; Maiti, H. S. Preparation of La_{1-x}Sr_xMnO₃ (0 ≤ x ≤ 0.6) Powder by Autoignition of Carboxylate-Nitrate Gels. *Materials Letters* **1994**, *20* (1–2), 63–69. [https://doi.org/10.1016/0167-577X\(94\)90149-X](https://doi.org/10.1016/0167-577X(94)90149-X).
- (68) Oh, I.-H.; Hong, S.-A.; Sun, Y.-K. [No Title Found]. *Journal of Materials Science* **1997**, *32* (12), 3177–3182. <https://doi.org/10.1023/A:1018650717723>.
- (69) Chakrabarti, N.; Maiti, H. S. Chemical Synthesis of PZT Powder by Auto-Combustion of Citrate-Nitrate Gel. *Materials Letters* **1997**, *30* (2–3), 169–173. [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(96\)00191-7](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(96)00191-7).
- (70) Fontijn, W. F. J.; van der Zaag, P. J.; Feiner, L. F.; Metselaar, R.; Devillers, M. A. C. A Consistent Interpretation of the Magneto-Optical Spectra of Spinel Type Ferrites (Invited). *Journal of Applied Physics* **1999**, *85* (8), 5100–5105. <https://doi.org/10.1063/1.369091>.
- (71) S, H.; Sambhudevan, S. Ferrite-Based Polymer Nanocomposites as Shielding Materials: A Review. *Chem. Pap.* **2021**, *75* (8), 3697–3710. <https://doi.org/10.1007/s11696-021-01664-1>.
- (72) Schwarzenbach, R. P.; Egli, T.; Hofstetter, T. B.; von Gunten, U.; Wehrli, B. Global Water Pollution and Human Health. *Annu. Rev. Environ. Resour.* **2010**, *35* (1), 109–136. <https://doi.org/10.1146/annurev-environ-100809-125342>.
- (73) Fu, Z.; Xi, S. The Effects of Heavy Metals on Human Metabolism. *Toxicology Mechanisms and Methods* **2020**, *30* (3), 167–176. <https://doi.org/10.1080/15376516.2019.1701594>.
- (74) Lu, F.; Astruc, D. Nanocatalysts and Other Nanomaterials for Water Remediation from Organic Pollutants. *Coordination Chemistry Reviews* **2020**, *408*, 213180. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213180>.
- (75) Tang, L.; Wang, J.; Wang, L.; Jia, C.; Lv, G.; Liu, N.; Wu, M. Facile Synthesis of Silver Bromide-Based Nanomaterials and Their Efficient and Rapid Selective Adsorption Mechanisms Toward Anionic Dyes. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2016**, *4* (9), 4617–4625. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b00743>.
- (76) *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>.

Référence

- (77) Mansour, H. B.; Boughzala, O.; Dridi, dorra; Barillier, D.; Chekir-Ghedira, L.; Mosrati, R. Les Colorants Textiles Sources de Contamination de l'eau : CRIBLAGE de La Toxicité et Des Méthodes de Traitement. *rseau* **2011**, *24* (3), 209–238. <https://doi.org/10.7202/1006453ar>.
- (78) Karagoz, S.; Tay, T.; Ucar, S.; Erdem, M. Activated Carbons from Waste Biomass by Sulfuric Acid Activation and Their Use on Methylene Blue Adsorption. *Bioresource Technology* **2008**, *99* (14), 6214–6222. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.12.019>.
- (79) Tertre, E. ADSORPTION DE Cs⁺, Ni²⁺ ET DES LANTHANIDES SUR UNE KAOLINITE ET UNE SMECTITE JUSQU'À 150°C: ETUDE EXPERIMENTALE ET MODELISATION. 260.
- (80) Herrmann, J.-M. Fundamentals and Misconceptions in Photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2010**, *216* (2–3), 85–93. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2010.05.015>.
- (81) Suib, S. L. *New and Future Developments in Catalysis: Catalysis for Remediation and Environmental Concerns*; Newnes, 2013.
- (82) Simon, J. C.; Dauby, B.; Nonet, S. Evaluation de l'efficacité de l'oxydation avancée par photocatalyse hétérogène UV/TiO₂ sur un effluent industriel contaminé par des composés organiques non biodégradables (colorants). 25.
- (83) Fujishima, A.; Honda, K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature* **1972**, *238* (5358), 37–38. <https://doi.org/10.1038/238037a0>.
- (84) Fox, M. A.; Chen, M. J. Photocatalytic Formylation of Primary and Secondary Amines on Irradiated Semiconductor Powders. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105* (13), 4497–4499. <https://doi.org/10.1021/ja00351a073>.
- (85) Herrmann, J. M.; Guillard, C.; Arguello, M.; Agüera, A.; Tejedor, A.; Piedra, L.; Fernández-Alba, A. Photocatalytic Degradation of Pesticide Pirimiphos-Methyl. *Catalysis Today* **1999**, *54* (2–3), 353–367. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(99\)00196-0](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(99)00196-0).
- (86) Herrmann, J.-M.; Guillard, C. Photocatalytic Degradation of Pesticides in Agricultural Used Waters. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences-Series IIC-Chemistry* **2000**, *3* (6), 417–422.
- (87) Devipriya, S.; Yesodharan, S. Photocatalytic Degradation of Pesticide Contaminants in Water. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2005**, *86* (3), 309–348. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2004.07.013>.

Référence

- (88) Karkmaz, M.; Puzenat, E.; Guillard, C.; Herrmann, J. M. Photocatalytic Degradation of the Alimentary Azo Dye Amaranth. *Applied Catalysis B: Environmental* **2004**, *51* (3), 183–194. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2004.02.009>.
- (89) Guillard, C.; Lachheb, H.; Houas, A.; Ksibi, M.; Elaloui, E.; Herrmann, J.-M. Influence of Chemical Structure of Dyes, of PH and of Inorganic Salts on Their Photocatalytic Degradation by TiO₂ Comparison of the Efficiency of Powder and Supported TiO₂. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2003**, *158* (1), 27–36. [https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(03\)00016-9](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(03)00016-9).
- (90) Saito, T.; Iwase, T.; Horie, J.; Morioka, T. Mode of Photocatalytic Bactericidal Action of Powdered Semiconductor TiO₂ on Mutans Streptococci. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology* **1992**, *14* (4), 369–379. [https://doi.org/10.1016/1011-1344\(92\)85115-B](https://doi.org/10.1016/1011-1344(92)85115-B).
- (91) Pigeot-Rémy, S.; Simonet, F.; Errazuriz-Cerda, E.; Lazzaroni, J. C.; Atlan, D.; Guillard, C. Photocatalysis and Disinfection of Water: Identification of Potential Bacterial Targets. *Applied Catalysis B: Environmental* **2011**, *104* (3–4), 390–398. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.03.001>.
- (92) Ibusuki, T.; Takeuchi, K. Removal of Low Concentration Nitrogen Oxides through Photoassisted Heterogeneous Catalysis. *Journal of Molecular Catalysis* **1994**, *88* (1), 93–102. [https://doi.org/10.1016/0304-5102\(93\)E0247-E](https://doi.org/10.1016/0304-5102(93)E0247-E).
- (93) Negishi, N.; Takeuchi, K.; Ibusuki, T. [No Title Found]. *Journal of Materials Science* **1998**, *33* (24), 5789–5794. <https://doi.org/10.1023/A:1004441829285>.
- (94) Yuranova, T.; Mosteo, R.; Bandara, J.; Laub, D.; Kiwi, J. Self-Cleaning Cotton Textiles Surfaces Modified by Photoactive SiO₂/TiO₂ Coating. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2006**, *244* (1–2), 160–167. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2005.08.059>.
- (95) Hung, H.-M.; Ariya, P. Oxidation of Oleic Acid and Oleic Acid/Sodium Chloride(Aq) Mixture Droplets with Ozone: Changes of Hygroscopicity and Role of Secondary Reactions. *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111* (4), 620–632. <https://doi.org/10.1021/jp0654563>.
- (96) Blake, D. M.; Maness, P.-C.; Huang, Z.; Wolfrum, E. J.; Huang, J.; Jacoby, W. A. Application of the Photocatalytic Chemistry of Titanium Dioxide to Disinfection and the Killing of Cancer Cells. *Separation and Purification Methods* **1999**, *28* (1), 1–50. <https://doi.org/10.1080/03602549909351643>.

Référence

- (97) Kudo, A. Photocatalysis and Solar Hydrogen Production. *Pure and Applied Chemistry* **2007**, 79 (11), 1917–1927. <https://doi.org/10.1351/pac200779111917>.
- (98) Hubbard, J. S.; Hardy, J. P.; Voecks, G. E.; Golub, E. E. Photocatalytic Synthesis of Organic Compounds from CO and Water: Involvement of Surfaces in the Formation and Stabilization of Products. *J Mol Evol* **1973**, 2 (2–3), 149–166. <https://doi.org/10.1007/BF01653995>.
- (99) Boissière, C. Elaboration de Silices Mésoporeuses MSU-X: Applications En Chromatographie HPLC et Membranes d’ultrafiltration. **2001**.
- (100) Wanka, G.; Hoffmann, H.; Ulbricht, W. Phase Diagrams and Aggregation Behavior of Poly (Oxyethylene)-Poly (Oxypropylene)-Poly (Oxyethylene) Triblock Copolymers in Aqueous Solutions. *Macromolecules* **1994**, 27 (15), 4145–4159.
- (101) Schindler, K. Michael.; Kunst, Marinus. Charge-Carrier Dynamics in Titania Powders. *J. Phys. Chem.* **1990**, 94 (21), 8222–8226. <https://doi.org/10.1021/j100384a045>.
- (102) Mohamed, M. B. Spécialité : Chimie Option : Chimie des Matériaux Intitulée. 129.
- (103) Muruganandham, M.; Swaminathan, M. Photocatalytic Decolourisation and Degradation of Reactive Orange 4 by TiO₂-UV Process. *Dyes and pigments* **2006**, 68 (2–3), 133–142.
- (104) Carp, O. Photoinduced Reactivity of Titanium Dioxide. *Progress in Solid State Chemistry* **2004**, 32 (1–2), 33–177. <https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2004.08.001>.
- (105) Kormann, C.; Bahnemann, D. W.; Hoffmann, M. R. Photolysis of Chloroform and Other Organic Molecules in Aqueous Titanium Dioxide Suspensions. *Environ. Sci. Technol.* **1991**, 25 (3), 494–500. <https://doi.org/10.1021/es00015a018>.
- (106) 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>.
- (107) Mahmoodi, N. M.; Arami, M.; Limaee, N. Y.; Tabrizi, N. S. Decolorization and Aromatic Ring Degradation Kinetics of Direct Red 80 by UV Oxidation in the Presence of Hydrogen Peroxide Utilizing TiO₂ as a Photocatalyst. *Chemical Engineering Journal* **2005**, 112 (1–3), 191–196. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2005.07.008>.
- (108) Parra Cardona, S. P. *Coupling of Photocatalytic and Biological Processes as a Contribution to the Detoxification of Water*; EPFL, 2001.
- (109) Parrino, F.; Bellardita, M.; García-López, E. I.; Marci, G.; Loddo, V.; Palmisano, L. Heterogeneous Photocatalysis for Selective Formation of High-Value-Added

- Molecules: Some Chemical and Engineering Aspects. *ACS Catal.* **2018**, 8 (12), 11191–11225. <https://doi.org/10.1021/acscatal.8b03093>.
- (110) Carp, O. Photoinduced Reactivity of Titanium Dioxide. *Progress in Solid State Chemistry* **2004**, 32 (1–2), 33–177. <https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2004.08.001>.
- (111) Robertson, P. K. J. Semiconductor Photocatalysis: An Environmentally Acceptable Alternative Production Technique and Effluent Treatment Process. *Journal of Cleaner Production* **1996**, 4 (3–4), 203–212. [https://doi.org/10.1016/S0959-6526\(96\)00044-3](https://doi.org/10.1016/S0959-6526(96)00044-3).
- (112) Fujishima, A.; Rao, T. N.; Tryk, D. A. Titanium Dioxide Photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* **2000**, 1 (1), 1–21. [https://doi.org/10.1016/S1389-5567\(00\)00002-2](https://doi.org/10.1016/S1389-5567(00)00002-2).
- (113) Fujishima, A.; Zhang, X. Titanium Dioxide Photocatalysis: Present Situation and Future Approaches. *Comptes Rendus Chimie* **2006**, 9 (5–6), 750–760. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2005.02.055>.
- (114) Paz, Y. Preferential Photodegradation – Why and How? *Comptes Rendus Chimie* **2006**, 9 (5–6), 774–787. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2005.03.032>.
- (115) Herrmann, J.-M. Heterogeneous Photocatalysis: Fundamentals and Applications to the Removal of Various Types of Aqueous Pollutants. *Catalysis Today* **1999**, 53 (1), 115–129. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(99\)00107-8](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(99)00107-8).
- (116) Diebold, U. The Surface Science of Titanium Dioxide. *Surface Science Reports* **2003**, 48 (5–8), 53–229. [https://doi.org/10.1016/S0167-5729\(02\)00100-0](https://doi.org/10.1016/S0167-5729(02)00100-0).
- (117) Wu, J.-M.; Chen, C.-J. Effect of Powder Characteristics on Microstructures and Dielectric Properties of (Ba,Nb)-Doped Titania Ceramics. *J American Ceramic Society* **1990**, 73 (2), 420–424. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1990.tb06528.x>.
- (118) Siefering, K. L.; Griffin, G. L. Growth Kinetics of CVD TiO₂: Influence of Carrier Gas. *J. Electrochem. Soc.* **1990**, 137 (4), 1206–1208. <https://doi.org/10.1149/1.2086632>.
- (119) Fujishima, A.; Honda, K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature* **1972**, 238 (5358), 37–38. <https://doi.org/10.1038/238037a0>.
- (120) Hagfeldt, A.; Graetzel, M. Light-Induced Redox Reactions in Nanocrystalline Systems. *Chem. Rev.* **1995**, 95 (1), 49–68. <https://doi.org/10.1021/cr00033a003>.
- (121) Kalyanasundaram, K. Applications of Functionalized Transition Metal Complexes in Photonic and Optoelectronic Devices. *Coordination Chemistry Reviews* **1998**, 177 (1), 347–414. [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(98\)00189-1](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(98)00189-1).

- (122) Dasari Shareena, T. P.; McShan, D.; Dasmahapatra, A. K.; Tchounwou, P. B. A Review on Graphene-Based Nanomaterials in Biomedical Applications and Risks in Environment and Health. *Nano-Micro Lett.* **2018**, *10* (3), 53. <https://doi.org/10.1007/s40820-018-0206-4>.
- (123) Ouahes, R. J. P. Eberhart Analyse Structurale et Chimique Des Materiaux. Dunod, Paris, 1989 (in French), Xiv + 614 Pp. Price FF 400. ISBN: 2.04.018797.9. *Clay miner.* **1990**, *25* (2), 245–245. <https://doi.org/10.1180/claymin.1990.025.2.11>.
- (124) Silvanus, S. K. FABRICATION AND CHARACTERIZATION OF MAGNETORESPONSIVE CARBON NANOTUBE-INFUSED POLYSULFONE (CNT-IPSF) NANOCOMPOSITES FOR WATER PURIFICATION. 170.
- (125) Levasseur-Garcia, C.; Kleiber, D.; Surel, O. Infrared Spectroscopy Used as a Decision-Making Support for the Determination of Fungal and Mycotoxic Risk. *Cahiers Agricultures* **2013**, *22* (3), 216–227. <https://doi.org/10.1684/agr.2013.0622>.
- (126) Trchová, M.; Prokeš, J.; Sapurina, I.; Stejskal, J. FTIR Spectroscopy of Ordered Polyaniline Films. *Synthetic metals* **2003**, *135*, 305–306.
- (127) Schuller, E.; Claus, R.; Falge, H. J.; Borstel, G. Comparative FTR- and Ramanspectroscopic Studies of Fundamental Mode Frequencies in LiNbO₂ and the Present Limit of Oblique Phonon Dispersion Analysis. *Zeitschrift für Naturforschung A* **1977**, *32* (1), 47–53. <https://doi.org/10.1515/zna-1977-0111>.
- (128) Caspers, P.; Lucassen, G.; Wolthuis, R.; Bruining, H.; Puppels, G. In Vitro and in Vivo Raman Spectroscopy of Human Skin. *Biospectroscopy* **1998**, *4* (S5), S31–S39.
- (129) Cvetkovic, A.; Straathof, A. J. J.; Hanlon, D. N.; van der Zwaag, S.; Krishna, R.; van der Wielen, L. A. M. Quantifying Anisotropic Solute Transport in Protein Crystals Using 3-D Laser Scanning Confocal Microscopy Visualization. *Biotechnol. Bioeng.* **2004**, *86* (4), 389–398. <https://doi.org/10.1002/bit.20067>.
- (130) Базаев, Н.; Маслобоев, Ю.; Селищев, С. Оптические Методы Неинвазивного Определения Уровня Глюкозы в Крови. *Медицинская техника* **2011**, *6*, 29–33.
- (131) Johra, F. T.; Lee, J.-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>.
- (132) Vinosha, P. A.; Xavier, B.; Anceila, D.; Das, S. J. Nanocrystalline Ferrite (MFe₂O₄, 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>.

Référence

- (133) Hussain, A.; Abbas, T.; Niazi, S. B. Preparation of Ni₁-Mn Fe₂O₄ 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>.
- (134) Naik, A. B.; Naik, P. P.; Hasolkar, S. S.; Naik, D. Structural, Magnetic and Electrical Properties along with Antifungal Activity & Adsorption Ability of Cobalt Doped Manganese Ferrite Nanoparticles Synthesized Using Combustion Route. *Ceramics International* **2020**, *46* (13), 21046–21055. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.05.177>.
- (135) Othman, S. H.; Abdul Rashid, S.; Mohd Ghazi, T. I.; Abdullah, N. Dispersion and Stabilization of Photocatalytic TiO₂ Nanoparticles in Aqueous Suspension for Coatings Applications. *Journal of Nanomaterials* **2012**, *2012*, 1–10. <https://doi.org/10.1155/2012/718214>.
- (136) 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>.
- (137) Üstün Odabaşı, S.; Boudraà, İ.; Aydın, R.; Büyükgüngör, H. Photocatalytic Removal of Pharmaceuticals by Immobilization of TiO₂ 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>.
- (138) Perevedentseva, E.; Lin, Y.-C.; Karmenyan, A.; Wu, K.-T.; Lugovtsov, A.; Shirshin, E.; Priezzhev, A.; Cheng, C.-L. Raman Spectroscopic Study of TiO₂ Nanoparticles' Effects on the Hemoglobin State in Individual Red Blood Cells. *Materials* **2021**, *14* (20), 5920. <https://doi.org/10.3390/ma14205920>.