

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



Université du 20 août 1955 – SKIKDA

Faculté des Sciences

Département de Chimie

Mémoire de Master

Filière : Chimie - Spécialité : Chimie des matériaux

Présenté par :

Boukrouma Romaiça

Préparation et caractérisation d'un composite MnO-ZnO / NTC pour la dégradation D'un polluant organique

Soutenu le : 02/07/2023

Devant le jury :

| | | | |
|-----------------------|-----|--|--------------|
| Dr .H. Ayadi | MCA | Université du 20 août 1955, Skikda | Président |
| Dr. I. Boudraa | MCA | Ecole nationale polytechnique, Constantine | Rapporteur |
| Dr. H. Bouhali | MCB | Université du 20 août 1955, Skikda | Examinatrice |

Année Universitaire : 2022/2023

Remerciements

Je tiens 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 en collaboration avec l'unité de recherche de chimie de l'environnement et moléculaire structurale « CHEMS ».

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

Je tiens à remercier infiniment aussi Dr. Ayadi Hassan Docteur de l'Université 20 août 1955 de Skikda, pour l'intérêt qu'il a porté à notre travail et pour avoir accepté de présider ce jury, mais aussi pour son aide, ses conseils scientifiques.

Je tiens à remercier infiniment aussi Madame Bouhali Hasna 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.

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

Je tiens à remercier l'ingénieur de laboratoire de hall technologie Melle Nora Abdennour à l'Université du 20 août 1955 -Skikda.

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

Dédicaces

Au nom de DIEU Clément et Miséricordieux, Louange à ALLAH le Toutpuissant. 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 :

*A l'homme de ma vie, mon exemple éternel, mon soutien moral et source de joie et de bonheur, celui qui s'est toujours sacrifié pour me voir réussir, ma réussite est la tienne ! Qu'Allah t'accorde une longue vie et de la santé ! Que dieu te garde, à toi **mon père***

*A la lumière de mes jours, la source de mes efforts, la flamme de mon coeur, Pour les inestimables sacrifices que tu as consentis pour moi, tu as tant souhaité que je parviens à ce but. Je te serai reconnaissante toute ma vie, qu'Allah t'accorde une longue vie et de la santé ! ma vie et **mon bonheur**
maman*

*À mes frères **Aymen, Seifeddine**, et à mes sœurs **Samira, Chaima** qui ont partagé avec moi tous les moments d'émotions lors de la réalisation de ce travail, qui m'ont encouragé et supporté tout au long de mon parcours.*

*À toute ma famille, **Boukrouma**.*

À toute la promotion de chimie des matériaux 2022-2023.

À ma chère amie : Rayane en souvenir de notre sincère et profonde amitié et les moments agréables que nous avons passés ensemble.

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

Romaïssa.

Liste de figures

| N° | Figure | Page |
|--|---|------|
| Chapitre I : Recherche bibliographique | | |
| Figure I.1 | Structure d'un colorant azoïque (1,2-Diphenyldiazene). | 7 |
| Figure I.2 | La solution de bleu de méthylène. | 8 |
| Figure I.3 | Schéma du principe de la photocatalyse. | 9 |
| Figure I.4 | Les différentes formes cristallines de ZnO. | 12 |
| Figure I.5 | Structure hexagonale compact de type würtzite. | 12 |
| Figure I.6 | Principe de la photocatalyse sur l'oxyde de zinc. | 15 |
| Figure I.7 | Les formes allotropiques de carbone. | 18 |
| Figure I.8 | Les différentes structure Nanotube de carbone à paroi simple. | 19 |
| Figure I.9 | Nanotube de carbone à paroi multiple. | 20 |
| Chapitre II : Synthèse et caractérisation | | |
| Figure II.1 | Représentation de l'oxydation des NTC par l'acide nitrique. | 38 |

Liste de figures

| | | |
|--|---|----|
| Figure II.2 | Montage de l'oxydation de nanotube de carbone (MWNTC). | 39 |
| Figure II.3 | Montage de préparation du MnO-ZnO. | 40 |
| Figure II.4 | Diffraction des rayons X (DRX). | 41 |
| Figure II.5 | Principe de la fluorescence (FX). | 42 |
| Chapitre III : Résultats et discussions | | |
| Figure III.1 | Diffractomètre Empyrean Panalytical. | 45 |
| Figure III.2 | Diagramme de diffraction des composites MnO-ZnO /x%MWNTC (x=1%,2%,5%,10%). | 46 |
| Figure III.3 | Taille de grain des composites MnO-ZnO /x%MWNTC (x=1%,2%,5%,10%). | 48 |
| Figure III.4 | La spectrométrie de la fluorescence X Horiba. | 49 |
| Figure III.5 | Spectre de fluorescence X du ZnO. | 50 |
| Figure III.6 | Spectre de fluorescence X du MnO-ZnO. | 51 |
| Figure III.7 | Le spectre d'absorption UV-visible d'une solution de ([BM] =8 ppm, T=ambiante et pH libre). | 52 |
| Figure III.8 | Courbe d'étalonnage de bleu de méthylène. | 53 |

Liste de figures

| | | |
|----------------------|--|----|
| Figure III.9 | Spectre d'absorption UV-vis de la dégradation photocatalytique du BM ([BM]=8ppm, T= ambiante, MnO-ZnO/MWNTC 10%). | 54 |
| Figure III.10 | Cinétique de dégradation du BM sur les différents catalyseurs. | 55 |
| Figure III.11 | Évolution des constantes de vitesse de différents catalyseurs. | 57 |

Liste de tableau

| N° | Tableau | Page |
|--|--|------|
| Chapitre I : Recherche bibliographique | | |
| Tableau I.1 | Propriétés des différents semi-conducteurs. | 11 |
| Chapitre II : Synthèse et caractérisation | | |
| Tableau II.1 | Produits chimiques utilisés. | 36 |
| Tableau II.2 | Les propriétés physico-chimiques du bleu de méthylène. | 37 |
| Chapitre III : Résultats et discussions | | |
| Tableau III.1 | La taille moyenne des cristallites des composites. | 47 |
| Tableau III.2 | Paramètres de maille de composite MnO-ZnO. | 48 |
| Tableau III.3 | Les concentrations de différents éléments du ZnO. | 50 |
| Tableau III.4 | Les concentrations de différents éléments MnO-ZnO. | 51 |
| Tableau III.5 | Les différentes constantes de vitesse des réactions de différent catalyseur. | 56 |

Abréviation

0D : Zéro dimension

1D : Unidimensionnels

2D : bidimensionnel

A : Absorbance

Ads : Adsorbé

AC : Décharge d'arc

A° : Angström

BM : Blue de Méthylène

B.C : Bande de valence

B.V : Bande de conduction

C₀ : Concentration initiale du colorante à t=0min

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

CVD : Dépôt chimique en phase vapeur

DRX : Diffraction des Rayons X

DWNTC : Nanotube de carbone à double paroi

E_g : Énergie de bande interdite

ev : Electronvolt

Fx : Spectroscopie de la fluorescence

Gpa : Giga pascalle

h⁺ : Trou

hν : Énergie photonique

LA : Ablation laser

MWCNT : Nanotube de carbone à paroi multiple

NTC : Nanotube de carbone

NEC : Nippon electric company

nm : Nanomètre

POA : Procédés d'oxydations Avancée

SWCNT : Nanotube de carbone à paroi simple

SP² : Orbitale hybride

SP³ : Orbitale hybride

T : Température

Abréviation

t : Temps (s)

UV : Ultraviolet

Wm⁻¹ K⁻¹ : Watt par mètre -kelvin

ZnO : Oxyde de zinc

λ : La longueur d'onde

Liste de figure

Liste de tableau

Abréviation

Introduction Générale 1
Références 3

Chapitre I : Recherche bibliographique

I.1. Introduction..... 6
I.2. Polluants de l'eau 6
 I.2.1. Métaux lourds..... 6
 I.2.2. Pollution organique 6
 I.2.3. Les colorants 7
 I.2.3.2. Bleu de méthylène..... 7
I.3. Procédée d'oxydation avancée (POA)..... 8
 I.3.1. Classification des procédées d'oxydation avancée 8
 I.3.2. La photocatalyse hétérogène..... 8
 I.3.3. Principe de la photocatalyse hétérogène 9
 I.3.4. Facteurs influençant l'activité photocatalytique 9
 I.3.4.1. Effet de la surface d'un photocatalyseur..... 10
 I.3.4.2. Influence du pH..... 10
 I.3.4.3. Influence de la concentration du photocatalyseur 10
 I.3.4.4. Influence de la température..... 11
I.4. Généralités sur les semi-conducteurs..... 11
 I.4.1. L'Oxyde de Zinc (ZnO)..... 11
 I.4.2. Structure cristalline du ZnO..... 12
 I.4.3 Propriétés de ZnO..... 12
 I.4.3.1 Propriétés électriques 12
 I.4.3.2. Propriétés mécaniques..... 13
 I.4.3.3. Propriétés chimiques 13
 I.4.4. Le ZnO dans la photocatalyse..... 13
 I.4.5. Principe de la photocatalyse sur l'oxyde de zinc 14

| | |
|--|----|
| I.4.5.1. Production de paires électron / trou..... | 14 |
| I.4.5.2. Recombinaison paires électron / trou..... | 14 |
| I.4.5.3. Réactions d'oxydation et de réduction..... | 14 |
| I.4.5.4. Dégradation des molécules organiques..... | 15 |
| I.4.6. Méthode de synthèse de nanoparticule de ZnO | 15 |
| I.4.6.1. Méthode de Coprécipitation..... | 15 |
| I.4.6.2. Méthode de sol-gel..... | 15 |
| I.4.6.3. Méthode hydrothermale | 16 |
| I.4.7. Modification de ZnO | 16 |
| I.4.7.1. Dopage non-métallique..... | 16 |
| I.4.7.2. Dopage métallique | 17 |
| I.5 Généralités sur les nanotubes de carbone (NTCs)..... | 17 |
| I.5.1. Nanotube de carbone | 18 |
| I.5.2. Les types de nanotubes de carbone et les structures connexes..... | 18 |
| I.5.2.1. Nanotube de carbone à paroi simple (SWCNT) | 18 |
| I.5.2.2. Nanotubes de carbone à parois multiples (MWCNT) | 19 |
| I.5.4. Propriétés des nanotubes de carbone..... | 20 |
| I.5.4.2. Propriétés électriques..... | 21 |
| I.5.4.3. Propriétés mécaniques..... | 21 |
| I.5.4.4. Propriétés thermiques..... | 21 |
| I.5.4.5. Les nanotubes de carbone dans la photocatalyse..... | 21 |
| I.5.5. Dispersion des nanotubes de carbone | 22 |
| I.5.5.1. Fonctionnalisation non covalente | 22 |
| I.5.5.2. Fonctionnalisation covalente | 22 |
| I.5.5.3. Fonctionnalisation avec surfactants..... | 22 |
| I.5.6. Les Avantages de nanotube de carbone | 23 |
| I.5.7. Domaines d'application des NTCs nanotube de carbone..... | 23 |
| I.5.7.1. Application des NTCs à la dépollution de l'environnement..... | 23 |
| I.5.7.2. Applications médicales des NTCs..... | 23 |
| I.5.7.3. Applications électriques/électroniques de NTCS..... | 24 |
| References | 25 |

Chapitre II : Synthèse et caractérisation

| | |
|--|----|
| II.1. Introduction | 36 |
| II.2. Produits chimiques utilisés..... | 36 |
| II.3. Synthèse du composite MnO-ZnO/NTC..... | 37 |
| II.3.1. Oxydation de nanotube de carbone..... | 37 |
| II.3.2. Préparation du MnO-ZnO..... | 39 |
| II.3.3. Synthèse du composite MnO-ZnO /MWNTC..... | 40 |
| II.4. Techniques de caractérisation | 40 |
| II.4.1. Diffraction des rayons X (DRX) | 40 |
| II.4.2. Spectroscopie de la fluorescence (FX)..... | 41 |
| Références | 44 |

Chapitre III : Résultats et discussions

| | |
|--|----|
| III.1. Introduction..... | 45 |
| III.2. La Diffraction des rayons X (DRX)..... | 45 |
| III.2.1 Le composite MnO-ZnO /MWCNT..... | 45 |
| III.2.2. Calcul de la taille des cristallites..... | 46 |
| III.2.3. Calcul de paramètres de maille..... | 48 |
| III.3. Le spectromètre de fluorescence (FX)..... | 48 |
| III.3.1. Analyse par fluorescence X du ZnO..... | 49 |
| III.3.2. Analyse par fluorescence X du MnO-ZnO | 50 |
| III.4. Analyse spectrophotométrique du bleu de méthylène (BM)..... | 51 |
| III.4.1 Détermination de la longueur d'onde d'absorption maximale..... | 51 |
| III.4.2. Courbe d'étalonnage..... | 52 |
| III.4.3. Irradiation en lumière polychromatique (300 - 450) | 53 |
| III.4.4. Suivi UV-visible de la photodégradation | 53 |
| III.4.5. Cinétique de dégradation du BM sur les différents catalyseurs | 54 |
| III.5. Conclusion..... | 57 |
| Conclusion Générale | 58 |

Introduction générale

Introduction Générale

La pollution de l'environnement et ses effets connexes ont posé des problèmes importants auxquels sont de plus en plus confrontées les sociétés humaines¹. Ces changements peuvent affecter l'homme directement ou à travers les ressources agricoles, l'eau et les produits biologiques.

Au cours des dernières décennies, la plupart des sources d'eau notamment les lacs, les rivières et les eaux souterraines ont été polluées par diverses sources de pollutions tels que les hydrocarbures aromatiques, halogénures, dioxines, pesticides et colorants synthétiques utilisés dans les industries textile, alimentaire, papier et cosmétique. Les colorants organiques synthétiques peuvent causer la pollution de l'environnement².

Cependant, une élimination efficace des contaminants organiques persistants utilisant des techniques traditionnelles est généralement difficile, Ainsi, la dégradation des polluants devient un défi majeur pour les sciences environnementales. Parmi les différents traitements biologiques, physiques et chimiques disponibles³, Une application photocatalytique utilisant des semi-conducteurs fait l'objet d'une grande attention pour résoudre ce type des problèmes environnementaux.⁴⁻⁷. Il existe plusieurs types de semi-conducteurs prometteurs, tels que TiO_2 , ZnO , ZrO_2 , oxyde de vanadium et WO_3 . Parmi ces semi-conducteurs, ZnO est un candidats excellents et prometteurs pour la dégradation photocatalytique^{1,8}.

Le ZnO , est un semi-conducteur très stable thermiquement et chimiquement, non toxique et non dangereux pour l'environnement. Toutefois, l'inconvénient de sa grande énergie de bande interdite (3,37 eV)⁸, lui empêche de pouvoir être efficace dans des longueurs d'onde autres que celles du domaine UV, qui ne représente que 5% de la lumière solaire⁹⁻¹². Il est donc nécessaire de penser à des techniques pour améliorer les propriétés du ZnO , et le rendre plus efficace en lumière solaire. Le dopage métallique est l'une des techniques efficaces qui permet de diminuer l'énergie de bande interdite, et donc d'élargir la gamme de longueurs d'onde absorbable. Étant donné que Les ions dopants créent généralement des sites de défauts qui augmentent le taux de recombinaison des paires d'électrons et réduisent l'activité

photocatalytiques^{13,14}, le degré élevé de recombinaison d'électron et de trous photogénérés est un facteur limitant majeur contrôlant son efficacité photocatalytique¹⁵, pour cela l'ajout des matériaux non métalliques tels que les nanotubes de carbone multi-parois (MWCNT), le fullerène (C60), etc. apparaît comme une solution très efficace qui a été étudiée pour surmonter ces inconvénients^{16,17}.

Dans la présente étude, nous avons synthétisé des composites à base de ZnO dopés par le Mn comme ion métallique et les nanotubes de carbone (NTC) comme ajout non métallique par la méthode de coprécipitation. La caractérisation de ces matériaux a été effectuée par la diffraction des rayons X par poudre (DRX) et la fluorescence des rayons X (FX). La capacité photocatalytique des matériaux synthétisés a été testée dans la dégradation du bleu de méthylène sous irradiation de lumière UV.

Dans cette perspective, le manuscrit du travail ainsi présenté sera structuré en trois chapitres :

Le premier chapitre représente une recherche bibliographique sur les nanotubes de carbone, l'oxyde de zinc, 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 dédié 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 qui résume les principaux résultats de ce travail.

Références

- (1) Feng, Q.; Li, S.; Ma, W.; Fan, H.-J.; Wan, X.; Lei, Y.; Chen, Z.; Yang, J.; Qin, B. Synthesis and Characterization of Fe₃O₄/ZnO-GO Nanocomposites with Improved Photocatalytic Degradation Methyl Orange under Visible Light Irradiation. *J. Alloys Compd.* **2018**, 737, 197–206. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.12.070>.
- (2) Chung, K.-T. Azo Dyes and Human Health: A Review. *J. Environ. Sci. Health Part C* **2016**, 34 (4), 233–261. <https://doi.org/10.1080/10590501.2016.1236602>.
- (3) Legrini, O.; Oliveros, E.; Braun, A. M. Photochemical Processes for Water Treatment. *Chem. Rev.* **1993**, 93 (2), 671–698. <https://doi.org/10.1021/cr00018a003>.
- (4) Shi, Z.; Yang, X.; Yao, S. Photocatalytic Activity of Cerium-Doped Mesoporous TiO₂ Coated Fe₃O₄ Magnetic Composite under UV and Visible Light. *J. Rare Earths* **2012**, 30 (4), 355–360. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(12\)60051-9](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(12)60051-9).
- (5) Jiang, F.; Zheng, S.; An, L.; Chen, H. Effect of Calcination Temperature on the Adsorption and Photocatalytic Activity of Hydrothermally Synthesized TiO₂ Nanotubes. *Appl. Surf. Sci.* **2012**, 258 (18), 7188–7194. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.04.032>.
- (6) Davis, A. P.; Green, D. L. Photocatalytic Oxidation of Cadmium-EDTA with Titanium Dioxide. *Environ. Sci. Technol.* **1999**, 33 (4), 609–617. <https://doi.org/10.1021/es9710619>.
- (7) Topalov, A.; Molnár-Gábor, D.; Csanádi, J. Photocatalytic Oxidation of the Fungicide Metalaxyl Dissolved in Water over TiO₂. *Water Res.* **1999**, 33 (6), 1371–1376. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(98\)00351-0](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(98)00351-0).
- (8) Hayat, K.; Gondal, M. A.; Khaled, M. M.; Ahmed, S.; Shemsi, A. M. Nano ZnO Synthesis by Modified Sol Gel Method and Its Application in Heterogeneous Photocatalytic Removal of Phenol from Water. *Appl. Catal. Gen.* **2011**, 393 (1–2), 122–129. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.11.032>.
- (9) Pant, B.; Pant, H. R.; Barakat, N. A. M.; Park, M.; Jeon, K.; Choi, Y.; Kim, H.-Y. Carbon Nanofibers Decorated with Binary Semiconductor (TiO₂/ZnO)

- Nanocomposites for the Effective Removal of Organic Pollutants and the Enhancement of Antibacterial Activities. *Ceram. Int.* **2013**, 39 (6), 7029–7035. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.02.041>.
- (10) Pant, B.; Park, M.; Kim, H.-Y.; Park, S.-J. Ag-ZnO Photocatalyst Anchored on Carbon Nanofibers: Synthesis, Characterization, and Photocatalytic Activities. *Synth. Met.* **2016**, 220, 533–537. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2016.07.027>.
- (11) Liu, L.; Ou, H.; Hong, K.; Wang, L. Evidence of a Strong Electron–Hole Separation Effect in ZnO@TiO₂ Core/Shell Nanowires. *J. Alloys Compd.* **2018**, 749, 217–220. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.03.184>.
- (12) Sakthivel, S.; Neppolian, B.; Shankar, M. V.; Arabindoo, B.; Palanichamy, M.; Murugesan, V. Solar Photocatalytic Degradation of Azo Dye: Comparison of Photocatalytic Efficiency of ZnO and TiO₂. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2003**, 77 (1), 65–82. [https://doi.org/10.1016/S0927-0248\(02\)00255-6](https://doi.org/10.1016/S0927-0248(02)00255-6).
- (13) Choi, W.Y., A. Termin, and M.R. Hoffmann,. The Role of Metal Ion Dopants in Quantum-Sized TiO₂: Correlation between Photoreactivity and Charge Carrier Recombination Dynamics. 1994, pp 13669-13679.
- (14) Zhao, L.; Chen, X.; Wang, X.; Zhang, Y.; Wei, W.; Sun, Y.; Antonietti, M.; Titirici, M.-M. One-Step Solvothermal Synthesis of a Carbon@TiO₂ Dyade Structure Effectively Promoting Visible-Light Photocatalysis. *Adv. Mater.* **2010**, 22 (30), 3317–3321. <https://doi.org/10.1002/adma.201000660>.
- (15) Hidaka, H.; Asai, Y.; Zhao, J.; Nohara, K.; Pelizzetti, E.; Serpone, N. Photoelectrochemical Decomposition of Surfactants on a TiO₂/TCO Particulate Film Electrode Assembly. *J. Phys. Chem.* **1995**, 99 (20), 8244–8248. <https://doi.org/10.1021/j100020a056>.
- (16) Zhang, P.; Shao, C.; Zhang, Z.; Zhang, M.; Mu, J.; Guo, Z.; Liu, Y. TiO₂@carbon Core/Shell Nanofibers: Controllable Preparation and Enhanced Visible Photocatalytic Properties. *Nanoscale* **2011**, 3 (7), 2943. <https://doi.org/10.1039/c1nr10269a>.
- (17) Singh, P.; Shandilya, P.; Raizada, P.; Sudhaik, A.; Rahmani-Sani, A.; Hosseini-Bandegharai, A. Review on Various Strategies for Enhancing Photocatalytic

Activity of Graphene Based Nanocomposites for Water Purification. *Arab. J. Chem.* **2020**, *13* (1), 3498–3520. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2018.12.001>.

Chapitre I

Recherche bibliographique

I.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous allons présenter les informations les plus importantes relatives au nanotube de carbone, la pollution de l'eau, ainsi qu'au photocatalyseur ZnO et ces propriétés. En outre, le processus utilisé dans ce travail, à savoir la photocatalyse hétérogène, est également abordé.

I.2. Polluants de l'eau

Selon des études publiées, la pollution de l'eau, causée par des produits chimiques rejetés par diverses sources humaines ou naturelles, peut affecter environ 33 % de la population mondiale. Il existe différentes catégories de contaminants de l'eau, y compris des micropolluants organiques et inorganiques tels que les métaux lourds et les composés organiques synthétiques, qui peuvent nuire à l'environnement et à la santé humaine ¹.

I.2.1. Métaux lourds

Les métaux lourds sont un terme général qui s'applique au groupe des métaux et des métalloïdes et leur densité atomique est supérieure à 4000 kg/m³ ^{2,3}. Ils sont tous toxiques, ont une durée de vie très longue et une conductivité électrique élevée. Ces derniers contribuent non seulement à la pollution de l'air, mais aussi à la pollution de l'eau et du sol⁴. Parmi les exemples de métaux lourds, citons le cuivre, le cadmium, le zinc, le chrome, l'arsenic, le bore, le cobalt, le titane, le strontium, l'étain, le vanadium, le nickel, le molybdène, le mercure, le plomb, etc.

I.2.2. Pollution organique

Actuellement, les polluants organiques, y compris les phénols, les pesticides, les engrais, les détergents, les colorants synthétiques, les colorants organiques et leurs déchets sont devenus la principale cause de pollution de l'eau en raison d'une forte demande dans les industries du textile, du papier, de l'alimentation, des cosmétiques et du plastique⁵⁻⁷.

I.2.3. Les colorants

Un colorant est généralement décrit comme une substance capable de donner une couleur par liaison physique/chimique à un substrat sur lequel il est appliqué. La présence de chromophores dans le colorant explique le développement de la couleur, à laquelle les auxochromes sont attachés.⁸

I.2.3.1. Les colorants azoïques

Les colorants azoïques sont des substances organiques dotées du groupe fonctionnel $RN=NR'$, R et R' étant généralement des aryles. Ils font partie de la famille des substances chimiques connues sous le nom de composés azoïques, ou de ceux dont la formule est $C-N=N-C^9$ (Figure I.1). Les aliments, les produits en cuir et les textiles sont souvent teints avec des colorants azoïques.

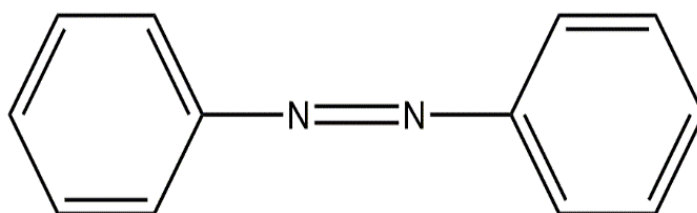


Figure I.1: Structure d'un colorant azoïque (1,2-Diphenyldiazène).

I.2.3.2. Bleu de méthylène

Le bleu de méthylène (BM) est l'un des colorants basiques/cationiques les plus utilisés dans les industries de la laine, de la soie, du coton et des produits pharmaceutiques¹⁰. Ce colorant, également connu sous le nom de chlorure de méthylthioninium, est un colorant cationique basique dont la formule moléculaire est $C_{16}H_{18}N_3SCl$. À température ambiante, le BM est une poudre vert foncé qui donne une solution bleue (Figure I.2) lorsqu'elle est dissoute dans l'eau¹¹.



Figure I.2 : La solution de bleu de méthylène.

I.3. Procédée d'oxydation avancée (POA)

Les POA se réfèrent principalement aux techniques qui impliquent la génération des radicaux hydroxyles (OH) par catalyse, qui pourraient oxyder de manière non sélective les substances organiques. OH, un oxydant puissant qui agit comme la principale espèce réactive de l'oxygène, pourrait se comporter comme un électrophile très réactif et décomposer les substances organiques en petites molécules stables, qui pourraient même être minéralisées en H_2O et CO_2 , en brisant les cycles aromatiques et les hydrocarbures via l'abstraction d'hydrogène et certains processus supplémentaires¹².

I.3.1. Classification des procédées d'oxydation avancée

Il existe de nombreux procédés d'oxydation avancés tels que l'ozonation, l'ozonation couplée à H_2O_2 et/ou au rayonnement ultraviolet (UV), la réaction de Fenton et les réactions similaires, la photocatalyse activée par des semi-conducteurs, la sonolyse, l'oxydation électrochimique, et diverses combinaisons d'entre elles¹³⁻¹⁵.

I.3.2. La photocatalyse hétérogène

La photocatalyse hétérogène s'est avérée être un outil efficace pour dégrader les contaminants organiques atmosphériques et aquatiques tels que les colorants, les pesticides et les molécules organiques toxiques¹⁶. Elle utilise la lumière du soleil en présence d'un photocatalyseur semi-conducteur pour accélérer l'assainissement des

contaminants environnementaux et la destruction des molécules hautement toxiques^{17,18}.

I.3.3. Principe de la photocatalyse hétérogène

Les électrons passent de la bande de valence (BV) à la bande de conduction lorsque la surface d'un photocatalyseur est exposée à une énergie photonique ($h\nu$) suffisante, équivalente ou supérieure à l'énergie de la bande interdite du photocatalyseur. Le résultat de cette excitation conduit à la formation d'une paire électron-trous dans la bande de valence et la bande de conduction, respectivement. Généralement, ces trous produits générés dans la bande de valence ont une grande capacité d'oxydation qui peut agir comme oxydant et réagir facilement avec les molécules d'eau pour produire des ions hydrogène et des radicaux hydroxyles (OH) ou oxyder les contaminants organiques. Les électrons de la bande de conduction ont une forte capacité de réduction, ils peuvent agir comme un réducteur et réagir avec l'oxygène moléculaire dissous dans l'eau ou l' O_2 adsorbé à la surface du photocatalyseur pour produire un anion radical superoxyde ($O_2^{\bullet-}$) ou des radicaux hydroperoxydes (H_2O_2) (Figure I.3)^{19,20}.

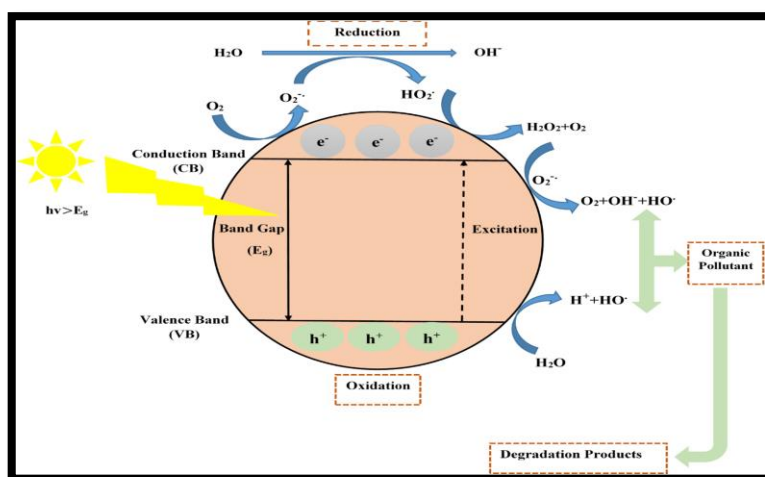


Figure I.3: Schéma du principe de la photocatalyse.

I.3.4. Facteurs influençant l'activité photocatalytique

La photocatalyse est un processus qui utilise l'énergie lumineuse pour déclencher des réactions chimiques. Plusieurs facteurs peuvent influencer la photocatalyse :

I.3.4.1. Effet de la surface d'un photocatalyseur

La surface d'un catalyseur solide affecte directement la concentration des sites actifs d'adsorption et de réaction. Étant donné que l'adsorption de grandes quantités de substrat et d'oxygène accélère certaines réactions de photodégradation, une grande surface peut être un facteur déterminant dans ces réactions. Néanmoins, les poudres à grande surface sont généralement associées à des quantités importantes de défauts du réseau cristallin, qui favorisent la recombinaison des paires électron/trou photogénérés et entraînent une faible activité photocatalytique²¹. Par conséquent, pour atteindre le plus haut niveau de photoactivité, il faut trouver un équilibre entre la surface et la cristallinité²².

I.3.4.2. Influence du pH

Un facteur clé dans les processus photocatalytiques en phase aqueuse est le pH. Le potentiel d'oxydation de la bande de valence, la charge de surface du catalyseur et d'autres caractéristiques physicochimiques du système sont tous influencés par le pH d'une solution²³. L'énergie des bandes de valence et de conduction change conformément à la loi de Nerst lorsque le pH de la solution est modifié²⁴. Ainsi, les trous de la bande de valence sont moins efficaces à des niveaux de pH plus élevés et les électrons de la bande de conduction sont plus efficaces. Non seulement le pH a un impact significatif sur l'activité des photocatalyseurs, mais il modifie également la structure des polluants.

I.3.4.3. Influence de la concentration du photocatalyseur

La concentration du photocatalyseur a un impact significatif sur la rapidité de la réaction. Il est bien connu que la quantité de photodégradation dans les réactions photocatalytiques hétérogènes augmente proportionnellement à la charge du catalyseur²⁵. Afin de minimiser l'excès de catalyseur et de garantir l'absorption complète des photons efficaces, la concentration idéale de catalyseur doit généralement être calculée pour chaque application photocatalytique individuelle²⁶. En effet, une charge excessive de photocatalyseur entraîne une diffusion indésirable de la lumière et une réduction de la pénétration de la lumière dans la solution²⁷.

I.3.4.4. Influence de la température

Des températures de réaction supérieures à 80 °C favorisent la recombinaison des porteurs de charge et découragent l'adsorption des composés organiques sur les surfaces des semi-conducteurs, ce qui augmente généralement l'activité photocatalytique²⁸. L'adsorption est encouragée lorsque la température de réaction est inférieure à 80 °C, mais lorsque la température de réaction est réduite jusqu'à 0 °C, l'énergie d'activation apparente augmente²⁹. Par conséquent, il a été déterminé qu'une plage de température de 20 à 80 °C est idéale pour une photo minéralisation efficace du contenu organique.³⁰

I.4. Généralités sur les semi-conducteurs

De nombreux oxydes métalliques, comme Ag₂O, TiO₂, ZnO, MoO₃, ZrO₂, WO₃, - Fe₂O₃, SnO₂ et SrTiO₃, ont été utilisés comme photocatalyseur³⁹ (tableau I.1) pour éliminer les substances toxiques, notamment les colorants, qui constituent le groupe le plus important de composés organiques toxiques et représentent une menace croissante pour l'environnement⁴⁰.

Tableau I.1: Propriétés des différents semi-conducteurs.

| Semi-conducteur | B. V (V) | B .C (V) | Gap (eV) | λ (nm) |
|-----------------|----------|----------|----------|--------|
| TiO2 anatase | +3,1 | -0,1 | 3,2 | 387 |
| SnO2 | +4,1 | +0,3 | 3,9 | 318 |
| ZnO | +3,0 | -0,2 | 3,2 | 387 |
| ZnS | +1,4 | -2,3 | 3,7 | 335 |
| WO3 | +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 |

I.4.1. L'Oxyde de Zinc (ZnO)

Le ZnO est un composé inorganique naturellement présent sous la forme d'un minéral rare⁴¹.

I.4.2. Structure cristalline du ZnO

ZnO peut adopter trois formes cristallines différentes en fonction des conditions de synthèse : la structure hexagonale würtzite, la structure cubique blende et la structure cubique rocksalt ⁴² (figure I.4).

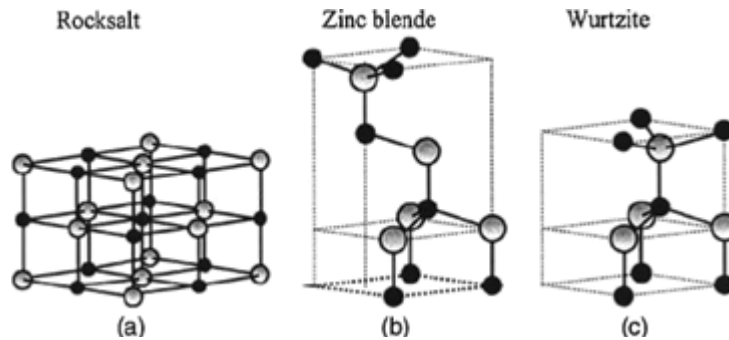


Figure I.4 : Les différentes formes cristallines de ZnO.

La structure hexagonale würtzite (figure I.5) est la plus typique car elle est stable dans des conditions ambiantes; le rocksalt peut se développer à une pression très élevée d'environ 10 GPa ⁴³, tandis que la blende ne peut être produite qu'à partir de substrats cubiques⁴⁴. Le rapport c/a du ZnO würtzite et hexagonal est de 1,60, et les paramètres du réseau cristallin sont $a = 3,2495\text{Å}$ et $c = 5,2069\text{Å}$.

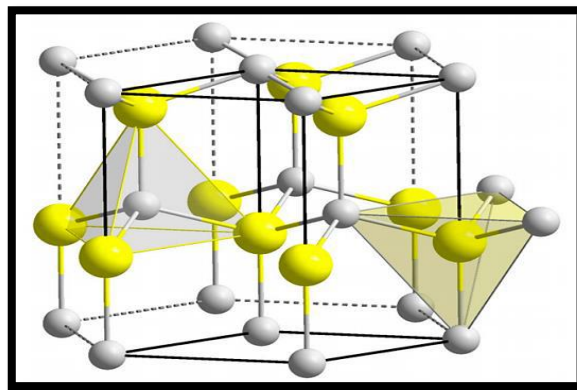


Figure I.5 : Structure hexagonale compact de type würtzite.

I.4.3 Propriétés de ZnO

I.4.3.1 Propriétés électriques

Les fortes propriétés électriques du ZnO sont dues à l'empilement des ions Zn^{+2} et O^{2-} , chargés de manière opposée, le long des plans polaires, qui peuvent être facilement réglés. Le ZnO est capable de tolérer des températures élevées et des champs

électriques plus importants, des tensions de claquage plus élevées et un fonctionnement à haute puissance grâce à son semi-conducteur direct et à large bande interdite⁴⁵. Les interstitiels de zinc et les lacunes d'oxygène dans le ZnO (les deux niveaux sont occupés par des paires d'électrons) sont les sources de la conductivité ⁴⁶.

I.4.3.2. Propriétés mécaniques

Le ZnO est une substance relativement fragile ⁴⁷. En outre, le ZnO a un point de fusion élevé, une limite de dilatation thermique élevée, ainsi qu'une conductivité et une capacité thermique élevées. Le ZnO est donc utile pour les applications céramiques. En outre, la piézoélectricité est une propriété mécanique cruciale du ZnO, ce qui le rend approprié pour le couplage électromécanique, les capteurs, les convertisseurs, les générateurs d'énergie et les photocatalyseur pour la production d'hydrogène ⁴⁸.

I.4 .3.3. Propriétés chimiques

Le ZnO se présente sous la forme d'une poudre blanche appelée zinc en poudre ou zincite minérale. L'oxyde de zinc cristallisé est thermochrome ; lorsqu'il est chauffé à l'air, il passe du blanc au jaune, puis redevient blanc lorsqu'il est refroidi. Le ZnO ne se décompose en vapeur de zinc et d'oxygène qu'à des températures avoisinant les 1975°C, ce qui démontre sa remarquable stabilité ⁴⁹.

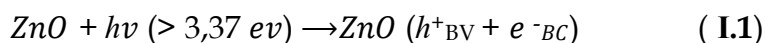
I.4.4. Le ZnO dans la photocatalyse

L'oxyde de zinc (ZnO) possède une large bande interdite de 3,7 eV, est peu coûteux, non toxique et possède un bon pouvoir oxydant, ce qui en fait un photocatalyseur semi-conducteur prometteur ⁵⁰. D'un autre côté, la recombinaison électron-trou entrave considérablement l'utilisation à grande échelle de son activité photocatalytique.

I.4.5. Principe de la photocatalyse sur l'oxyde de zinc

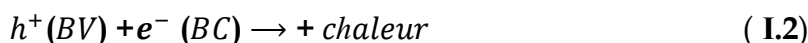
I.4.5.1. Production de paires électron / trou

Lorsque le ZnO est exposé avec des photons d'énergie appropriée, les électrons présents dans la bande de valence (BV) sont excités dans la bande de conduction. (BC) et génèrent des paires électron-trou (e^-h^+).



I.4.5.2. Recombinaison paires électron / trou

La recombinaison des porteurs de charge photo induits peut avoir lieu à l'intérieur ou à la surface des photocatalyseur et évolue sous forme de chaleur



I.4.5.3. Réactions d'oxydation et de réduction

✓ Oxydation

Le trou du BV réagit avec l'eau ou l'ion hydroxyle , et les produits organiques pour générer le radical hydroxyle (OH^\bullet), qui est un oxydant extrêmement puissant et non sélectif conduisant à la dégradation partielle ou complète des composés organiques. (I.3, I.4, I.5)



✓ Réduction

Simultanément, l'électron excité du BC se combine avec O_2 (l'oxygène moléculaire) pour former un anion radicalaire superoxyde réactif ($\text{O}_2^{\bullet-}$) ainsi que des radicaux peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) comme indiqué dans les réactions suivantes (I.6, I.7, I.8)^{7,51}.





I.4.5.4. Dégradation des molécules organiques

Les espèces d'oxygène hautement réactives telles que les radicaux OH^{\bullet} , HO_2^{\bullet} et $O_2^{\bullet-}$ réagiront ensuite avec les polluants et entraîneront leur dégradation ⁷ (figure I.6).

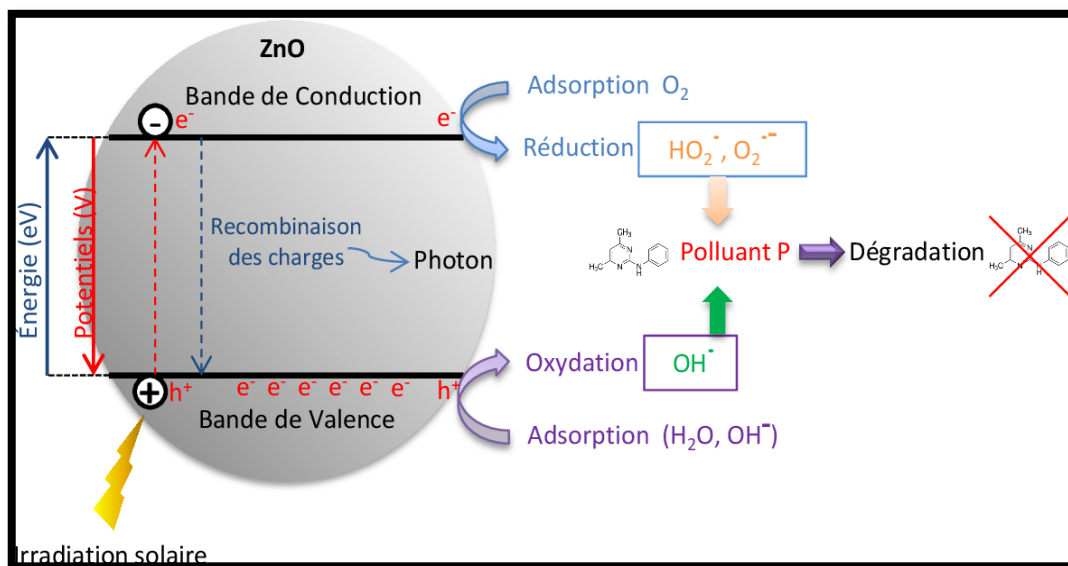


Figure I.6 : Principe de la photocatalyse sur l'oxyde de zinc.

I.4.6. Méthode de synthèse de nanoparticule de ZnO

I.4.6.1. Méthode de Coprécipitation

La méthode de coprécipitation permet de produire des oxydes métalliques grâce à un processus en deux étapes qui consiste à précipiter d'abord les hydroxydes métalliques, puis à cristalliser l'hydroxyde à chaud. La libération contrôlée d'anions et de cations dans la phase liquide homogène détermine la cinétique de nucléation et de croissance des particules, et des paramètres tels que le pH et la concentration en réactifs/ions peuvent être modifiés pour changer la forme et la distribution des tailles ⁵². L'approche de la coprécipitation présente certains avantages par rapport à d'autres procédés chimiques, notamment un coût abordable, des exigences minimales en termes d'énergie et de temps, et la possibilité d'une production à grande échelle ^{53,54}.

I.4.6.2. Méthode de sol-gel

La chimie colloïdale est à la base du processus sol-gel. La solution colloïdale de particules solides en suspension dans une phase liquide est appelée sol. Les

procédures normales de production de gels comprennent la polycondensation ou la poly estérification, suivies d'un vieillissement pour obtenir des transitions de phase. Dans le processus de formation des particules, cette transformation est une étape cruciale ⁵⁵. Comparée à d'autres méthodes, celle-ci présente un niveau élevé de fiabilité, un faible coût de production, une bonne répétabilité, une faible température de traitement, une facilité de contrôle de la morphologie des nanoparticules et une bonne homogénéité ^{56,57}.

I.4.6.3. Méthode hydrothermale

La méthode hydrothermale est une technique simple qui ne nécessite pas de traitement supplémentaire ni l'utilisation de solvants organiques. Elle consiste à chauffer progressivement un mélange de réactifs dans un autoclave à une température comprise entre 100 et 300 °, puis à la laisse reposer pendant plusieurs jours. Les grains cristallins se forme et se développent pendant le refroidissement. Cette méthode de synthèse utilise des solutions aqueuses pour dissoudre des substances (sulfure ou oxydes) pratiquement insolubles dans des conditions normales, à haute température et à haute pressions. Le produit synthétisé possède un haut degré de cristallinité et est pur.^{58,59}

I.4.7. Modification de ZnO

Il existe de nombreuses techniques pour modifier le ZnO, notamment la modification de la surface ⁶⁰, le chargement de matériaux semi-conducteurs composites ^{61,62}, la modification du dopage par des éléments métalliques ⁶³, la modification du dopage par des éléments non métalliques⁶⁴, etc.

I.4.7.1. Dopage non-métallique

Des recherches récentes ont montré que les non-métaux dopés dans le ZnO, tels que S, N, F et C (anionique), peuvent déplacer la bande interdite du ZnO en remplaçant VO, ce qui entraîne davantage de défauts de vacances d'oxygène à la surface des nanostructures. C, F, O et N peuvent diffuser à travers les interstices du réseau et se lier aux atomes via le processus d'oxydation, ce qui renforce leur activité photocatalytique dans la lumière visible. ⁶⁵

I.4.7.2. Dopage métallique

Plusieurs métaux ont été utilisés pour améliorer l'efficacité du ZnO tels que Co, Cu, Ni, Fe et Mn, Al, Cr, L'un des principaux avantages du dopage de ces dopants métalliques est qu'ils réduisent la bande interdite entre BV et BC et transforment un absorbeur de lumière peu efficace en un matériau absorbant très efficacement la lumière UV et visible ⁶⁵ ; ils affectent également la morphologie et la surface de l'oxyde métallique inactif global ⁶⁶. La diminution de la bande interdite génère efficacement des porteurs de charge photo-induits.

I.5 Généralités sur les nanotubes de carbone (NTCs)

Le Carbone est un élément unique qui peut exister sous plusieurs formes allotropiques différentes (figure I.7). Le diamant et le graphite sont considérés comme les allotropies naturels du carbone, le diamant présentant une hybridation sp^3 avec une longueur de liaison de 1,56 Å. À l'inverse, le graphite s'hybride en sp^2 avec un réseau hexagonal (en nid d'abeille), une longueur de liaison de 1,42 Å et un espacement entre les couches de carbone de 3,35 Å ⁶⁸. Récemment, des études ont révélé de nouveaux allotropies de dimensions : les fullerènes à zéro dimension (0-D), les nanotubes de carbone unidimensionnels (1-D) et les nanomatériaux de graphène bidimensionnels (2-D). Les fullerènes (régulièrement appelés carbone moléculaire) sont des feuilles asymétriques de graphite d'un seul atome d'épaisseur, enroulées pour former une sphère composée de pentagones et d'hexagones. Les NTCs sont des tubes cylindriques sans soudure d'un diamètre compris entre 1 et 100 nm, qui peuvent être regroupés en deux catégories : les NTCs à paroi unique (SWCNT) et les NTCs à parois multiples (MWCNT)^{69,70}.

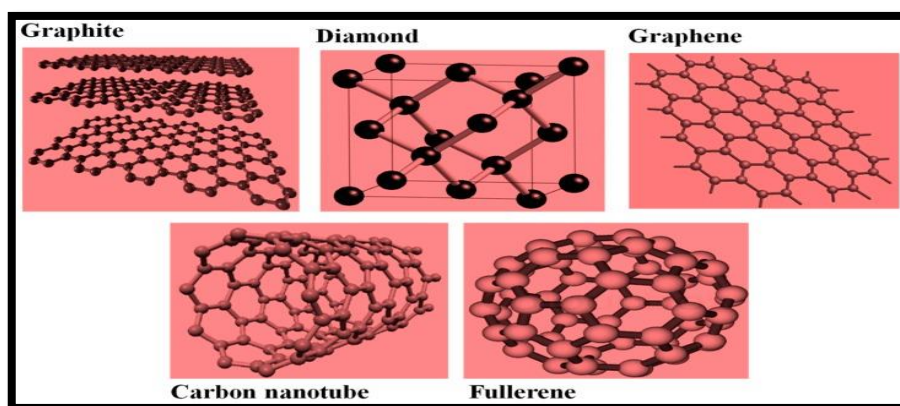


Figure I .7 : Les forme allotropique de carbone.

I.5.1. Nanotube de carbone

Au début des années 1990, Sumio Iijima a découvert les nanotubes de carbone (NTCS) chez NEC au Japon ⁷¹. Un nanotube de carbone est un cylindre continu de graphite (également appelé graphène) d'un diamètre de l'ordre du nanomètre et d'une épaisseur d'un atome. Cela conduit à une nanostructure dont le rapport longueur/ diamètre est plus important 10,000. Ces nouveaux composés de carbone de forme cylindrique possèdent des caractéristiques qui pourraient être utiles dans divers domaines. Mécanique, structurelle, thermique, optique, biologique, électrique et électronique, et autres. domaines de l'ingénierie, de la science et des soins de santé.^{72,73}.

I.5.2. Les types de nanotubes de carbone et les structures connexes

Il existe deux types de nanotube de carbone : les nanotubes à paroi simple (SWCNT) et les nanotubes à parois multiples (MWCNT).

I.5.2.1. Nanotube de carbone à paroi simple (SWCNT)

La majorité des nanotubes monoparois (SWCNT) ont des tubes qui sont des millions de fois plus longs que leur diamètre, qui est proche de 1 nm. Un cylindre de graphène sans soudure, une couche de graphite d'un atome d'épaisseur, peut être utilisé pour visualiser la structure d'un SWCNT. Le vecteur chiral, une paire d'indices (n, m) , décrit la façon dont la feuille de graphène est enveloppée. Les nombres n et m représentent la quantité de vecteurs unitaires le long de deux directions dans le réseau cristallin en nid d'abeille du graphène. Si $m = 0$, les nanotubes sont dits "zigzag", en référence au

motif hexagonal qui apparaît lorsque l'on se promène sur la circonférence du tube. Le terme "fauteuil" est utilisé pour caractériser l'un des deux confirmateurs du cyclohexane, un composé hexagonal composé d'atomes de carbone, si $n = m$. Dans le cas contraire, ils sont dits "chiraux", lorsque la valeur de m se situe entre les formes zigzag et fauteuil. Le terme "chiral" fait référence à la main et indique la possibilité de torsion des tubes dans l'une ou l'autre direction^{74,75} (Figure I.8).

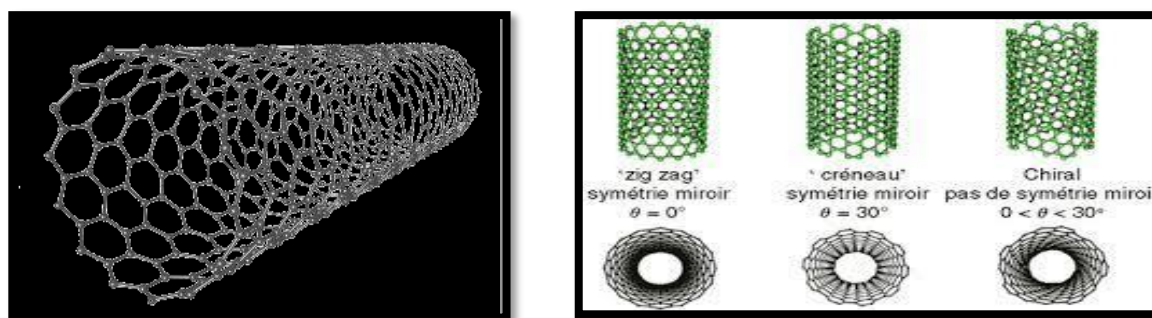


Figure I.8 : Les différentes structures de nanotubes de carbone à paroi simple.

I.5.2.2. Nanotubes de carbone à parois multiples (MWCNT)

Deux modèles peuvent être utilisés pour décrire les architectures du nanotube multiparois. Dans le modèle de la poupée russe, les feuilles de graphite sont empilées en cylindres concentriques, comme un nanotube à paroi simple (SWCNT) à l'intérieur d'un nanotube à paroi simple plus grand (figure I.9). Dans l'approche parchemin, une feuille de graphite est étroitement enroulée sur elle-même pour ressembler à un rouleau de parchemin ou à un journal roulé. La distance entre les couches des nanotubes multiparois est d'environ 3,3 (330 pm), ce qui est similaire à l'espacement entre les couches de graphène dans le graphite. Les nanotubes de carbone à double paroi (DWCNT) occupent une position unique dans ce contexte car, bien qu'ayant une forme et des qualités identiques à celles des SWCNT, ils présentent une résistance chimique beaucoup plus élevée.⁷⁵

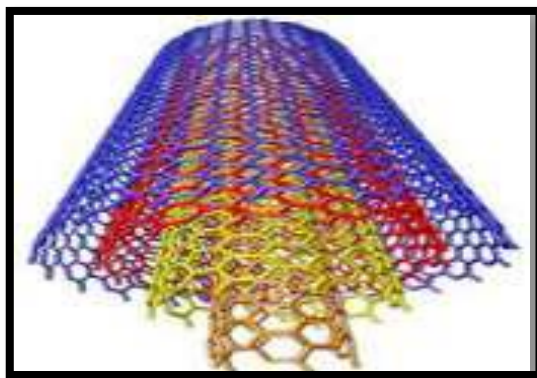


Figure I.9 : Nanotube de carbone à paroi multiple.

I.5.3. Méthodes de synthèse des nanotubes de carbone

En général, la décharge à l'arc (AC), l'ablation laser (LA) et le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) sont les trois techniques les plus utilisées pour créer des nanotubes de carbone (CVD). Les chercheurs sont également constamment à la recherche de moyens moins coûteux pour les produire. Il convient de noter que pratiquement toutes ces méthodes utilisent des variables expérimentales standard telles que la matière première de carbone, la température et les catalyseurs métalliques. Certaines de ces techniques, comme l'AL et la synthèse par modèle/par le bas, conviennent mieux à la fabrication de MWCNT, tandis que d'autres, comme la CVD, la synthèse hydrothermale et l'électrolyse, sont destinées à la fabrication de SWCNT. Bien que la DA soit considérée comme une technique désuète qui peut être utilisée avec les deux variétés de nanotubes de carbone. En outre, certaines recherches ont confirmé l'efficacité du four à micro-ondes domestique en tant qu'approche rapide et abordable permettant de produire des nanotubes de carbone à l'aide de diverses techniques, notamment un mélange, un complexe métallique, des nanoparticules de nickel et des nanofibres ⁷⁶.

I.5.4. Propriétés des nanotubes de carbone

Les nanotubes de carbone plusieurs propriétés e qui les rendent intéressants pour diverse applications dans les domaines de l'électronique, de la science des matériaux et de la nanotechnologie.

I.5.4.2. Propriétés électriques

Les nanotubes de carbone ne sont pas seulement extrêmement résistants, ils ont aussi des propriétés électriques très intéressantes. Une simple feuille de graphite possède les propriétés d'un semi-métal, ce qui signifie qu'elle possède des propriétés qui se situent entre celles des semi-conducteurs. Par exemple, il peut se comporter soit comme un métal, soit comme un non-métal ⁷⁷.

I.5.4.3. Propriétés mécaniques

En termes de résistance ductile et de nature élastique, les NTCS comptent parmi les matériaux les plus solides et les plus rigides actuellement connus. Ces atomes de carbone uniques créent des connexions covalentes sp^2 entre eux, ce qui leur confère cette puissance⁷⁸. On pense que les NTCS sont particulièrement résistants le long de leurs axes et qu'ils ont un module de Young très élevé dans leur direction axiale en raison de la présence de liaisons C-C.

I.5.4.4. Propriétés thermiques

Les nanotubes de carbone sont des excellents conducteurs thermiques le long du tube, présentant une caractéristique connue sous le nom de "conduction balistique". Ils sont aussi des excellents isolants latéralement à l'axe du tube. À température ambiante, les nanotubes de carbone devraient avoir une conductivité thermique allant jusqu'à $6000 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$, ce qui est bien plus élevé que celle du cuivre, un métal largement reconnu pour sa haute conductivité thermique, qui a une conductivité thermique de $385 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$. On estime que la stabilité thermique des nanotubes de carbone peut atteindre $2800 \text{ }^\circ\text{C}$ dans le vide et environ $750 \text{ }^\circ\text{C}$ dans l'air. Les nanotubes de carbone subissent des coefficients de dilatation thermique très faibles sont attendus pour les NTCS présentant peu de défauts^{78,79}.

I.5.4.5. Les nanotubes de carbone dans la photocatalyse

Les performances des photocatalyseurs peuvent être améliorées en utilisant les NTCs, qui ont de bonnes capacités mécaniques, électriques et optiques, comme composant idéal dans les catalyseurs hybrides. En fonction de leur diamètre ⁸¹.

I.5.5. Dispersion des nanotubes de carbone

L'agglomération des NTCs causée par des interactions intermoléculaires plus faibles est l'un des problèmes des NTCs, ce qui rend difficile leur dispersion dans divers milieux polymères et même dans des solvants. Afin d'empêcher les NTCs de se regrouper et de s'agglomérer, on les fonctionnalise⁸². La fonctionnalisation et la dispersion des NTCs sont réalisées par les chercheurs à l'aide de différentes techniques :

I.5.5.1. Fonctionnalisation non covalente

Ce type de fonctionnalisation est basé sur les forces de Van der Waal. Outre ces forces, des interactions hydrophobes ou π - π ont également été signalées. La fonctionnalisation non covalente est importante et intrigante car elle n'endommage ni ne modifie de manière significative la structure du NTCS. Dans la solution, outre les forces de van-der Waal, d'autres forces sont également impliquées, ce qui accroît l'efficacité de ce type de fonctionnalisation⁸³.

I.5.5.2. Fonctionnalisation covalente

Dans cette méthode de fonctionnalisation, les groupes requis sont fixés de manière irréversible et permanente aux parois latérales ou aux extrémités des NTCS. Il existe de nombreux groupes chimiques reliés à la surface ou aux extrémités des NTCS, notamment les groupes carboxyliques, l'acide p-aminobenzoïque, le fluor et d'autres groupes dichloro-carbones⁸⁴⁻⁸⁷.

I.5.5.3. Fonctionnalisation avec surfactants

Afin de disperser les NTCS dans des matériaux polymères, l'utilisation de surfactants a également été signalée⁸⁸. La propension à l'agrégation des NTCS dans l'eau et d'autres solvants pertinents est généralement réduite par l'application de certains tensioactifs importants, tels que le polyéthylène glycol, le dodécyl sulfate de sodium et le dodécyl-benzène sulfonât de sodium.

I.5.6. Les Avantages de nanotube de carbone

- Les NTCS ont la conception la plus robuste des matériaux trouvés en termes de résistance à la traction et de module d'élasticité, respectivement ⁸⁹.
- En fonction de leur chiralité, les NTCS peuvent être utilisés comme conducteurs comme le cuivre ou comme semi-conducteurs comme le silicium ^{89,90}.
- La conductivité thermique est plus élevée que celle de tous les matériaux actuellement connus ⁹¹.
- Dans un large éventail de domaines, la modification chimique des nanotubes s'est avérée précieuse ⁹².

I.5.7. Domaines d'application des NTCs nanotube de carbone

Parmi les applications les plus prometteuses des nanotubes de carbone, on peut citer les suivantes :

I.5.7.1. Application des NTCs à la dépollution de l'environnement

Un autre sujet en plein essor est la dépollution de l'eau à l'aide de NTCs, en particulier dans le domaine de l'adsorption. En raison de leur efficacité à éliminer divers contaminants tels que les polluants organiques, l'arsenic, les métaux lourds et le fluorure, les chercheurs considèrent les nanotubes de carbone comme une nouvelle méthode de traitement des eaux usées ⁹³.

I.5.7.2. Applications médicales des NTCs

Compte tenu de l'augmentation des revenus de la technologie médicale liés à la thérapie génotoxique, aux traitements du cancer et aux nouveaux traitements des maladies mortelles, la science de la nano médecine est apparue comme le domaine qui connaît la croissance la plus rapide. Les scientifiques sont en mesure de créer de nouveaux domaines de la nano médecine grâce aux propriétés et caractéristiques particulières des NTCs. Ils ont la capacité de traverser les membranes, de délivrer des médicaments thérapeutiques, des vaccins et des acides nucléaires à l'intérieur de la cellule jusqu'à leurs cibles dans le substrat. Dans certaines circonstances, ils augmentent la solubilité du médicament, ce qui se traduit par une efficacité et une sécurité accrues.⁹⁴

I.5.7.3. Applications électriques/électroniques de NTCS

L'utilisation de nanotubes de carbone dans l'électronique peut contribuer à l'efficacité énergétique, à la protection contre les radiations, à la dureté des matériaux et à la réduction de la dissipation de la chaleur. La supraconductivité, la thermoélectricité et la photoconductivité peuvent toutes être associées aux nanotubes de carbone ⁹⁵. Les NTCS remplacent les batteries conventionnelles telles que les condensateurs électrochimiques ou les super condensateurs, qui sont non seulement plus petits, plus puissants, plus durables et ont une densité énergétique plus élevée, mais qui réduisent également la quantité de déchets qui doivent être éliminés dans l'environnement.

References

- (1) 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>.
- (2) Hawkes, S. J. What Is a “Heavy Metal”? *J. Chem. Educ.* **1997**, 74 (11), 1374. <https://doi.org/10.1021/ed074p1374>.
- (3) Edelstein, M.; Ben-Hur, M. Heavy Metals and Metalloids: Sources, Risks and Strategies to Reduce Their Accumulation in Horticultural Crops. *Sci. Hortic.* **2018**, 234, 431–444. <https://doi.org/10.1016/j.scienta.2017.12.039>.
- (4) SMET, S. D.-D.; DUVIGNEAUD, P. Accumulation De Métaux Lourds Toxiques Dans Diverse Ecosystème Terrestres Pollués Par Des Retombées D’origine Industrielle. 1974, pp 147–156.
- (5) Wang, C.-C.; Li, J.-R.; Lv, X.-L.; Zhang, Y.-Q.; Guo, G. Photocatalytic Organic Pollutants Degradation in Metal–Organic Frameworks. *Energy Env. Sci* **2014**, 7 (9), 2831–2867. <https://doi.org/10.1039/C4EE01299B>.
- (6) Qadri, S.; Ganoë, A.; Haik, Y. Removal and Recovery of Acridine Orange from Solutions by Use of Magnetic Nanoparticles. *J. Hazard. Mater.* **2009**, 169 (1–3), 318–323. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.03.103>.
- (7) Panthi, G.; Park, M.; Kim, H.-Y.; Lee, S.-Y.; Park, S.-J. Electrospun ZnO Hybrid Nanofibers for Photodegradation of Wastewater Containing Organic Dyes: A Review. *J. Ind. Eng. Chem.* **2015**, 21, 26–35. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.03.044>.
- (8) Gupta, V. K.; Suhas; Ali, I.; Saini, V. K. Removal of Rhodamine B, Fast Green, and Methylene Blue from Wastewater Using Red Mud, an Aluminum Industry Waste. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2004**, 43 (7), 1740–1747. <https://doi.org/10.1021/ie034218g>.
- (9) Dembitsky, V. M.; Glorizova, T. A.; Poroikov, V. V. Pharmacological and Predicted Activities of Natural Azo Compounds. *Nat. Prod. Bioprospecting* **2017**, 7 (1), 151–169. <https://doi.org/10.1007/s13659-016-0117-3>.
- (10) C Sarici-Ozdemir. Adsorption and Desorption Kinetics Behaviour of Methylene Blue onto Activated Carbone. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*. 2012, p 441–454.

- (11) Laysandra, L.; Sari, M. W. M. K.; Soetaredjo, F. E.; Foe, K.; Putro, J. N.; Kurniawan, A.; Ju, Y.-H.; Ismadji, S. Adsorption and Photocatalytic Performance of Bentonite-Titanium Dioxide Composites for Methylene Blue and Rhodamine B Decoloration. *Heliyon* **2017**, *3* (12), e00488. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2017.e00488>.
- (12) Pandis, P. K.; Kalogirou, C.; Kanellou, E.; Vaitsis, C.; Savvidou, M. G.; Sourkouni, G.; Zorpas, A. A.; Argirusis, C. Key Points of Advanced Oxidation Processes (AOPs) for Wastewater, Organic Pollutants and Pharmaceutical Waste Treatment: A Mini Review. *ChemEngineering* **2022**, *6* (1), 8. <https://doi.org/10.3390/chemengineering6010008>.
- (13) *Applications of Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Drinking Water Treatment*, 1st ed. 2019.; Galeano, L. A., Gil, A., Vicente, M. Á., Eds.; The Handbook of Environmental Chemistry; Springer International Publishing : Imprint: Springer: Cham, 2019. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-76882-3>.
- (14) Kokkinos, P. A.; Ziros, P. G.; Mpalasopoulou, A.; Galanis, A.; Vantarakis, A. Molecular Detection of Multiple Viral Targets in Untreated Urban Sewage from Greece. *Virol. J.* **2011**, *8* (1), 195. <https://doi.org/10.1186/1743-422X-8-195>.
- (15) Monteiro, G. S.; Staggemeier, R.; Klauck, C. R.; Bernardes, A. M.; Rodrigues, M. A. S.; Spilki, F. R. Degradation and Inactivation of Adenovirus in Water by Photo-Electro-Oxidation. *Braz. J. Biol.* **2015**, *75* (4 suppl 2), 37-42. <https://doi.org/10.1590/1519-6984.00813suppl>.
- (16) Pizarro, P.; Guillard, C.; Perol, N.; Herrmann, J.-M. Photocatalytic Degradation of Imazapyr in Water: Comparison of Activities of Different Supported and Unsupported TiO₂-Based Catalysts. *Catal. Today* **2005**, *101* (3-4), 211-218. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2005.03.008>.
- (17) Yates, H. M.; Nolan, M. G.; Sheel, D. W.; Pemble, M. E. The Role of Nitrogen Doping on the Development of Visible Light-Induced Photocatalytic Activity in Thin TiO₂ Films Grown on Glass by Chemical Vapour Deposition. *J. Photochem. Photobiol. Chem.* **2006**, *179* (1-2), 213-223. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2005.08.018>.

- (18) Challagulla, S.; Nagarjuna, R.; Ganesan, R.; Roy, S. TiO₂ Synthesized by Various Routes and Its Role on Environmental Remediation and Alternate Energy Production. *Nano-Struct. Nano-Objects* **2017**, *12*, 147–156. <https://doi.org/10.1016/j.nanoso.2017.10.002>.
- (19) Fiddian-Green, R. G.; Silen, W. Mechanisms of Disposal of Acid and Alkali in Rabbit Duodenum. *Am. J. Physiol.* **1975**, *229* (6), 1641–1648. <https://doi.org/10.1152/ajplegacy.1975.229.6.1641>.
- (20) Belver, C.; Bedia, J.; Gómez-Avilés, A.; Peñas-Garzón, M.; Rodriguez, J. J. Semiconductor Photocatalysis for Water Purification. In *Nanoscale Materials in Water Purification*; Elsevier, 2019; pp 581–651. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813926-4.00028-8>.
- (21) Ayllón, J. A.; Figueras, A.; Garelik, S.; Spirkova, L.; Durand, J.; Cot, L. Preparation of TiO₂ Powder Using Titanium Isopropoxide Decomposition in Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition Reactor. *J. Mater. Sci. Lett.* **1999**, *18* (16), 1319–1321. <https://doi.org/10.1023/A:1006657510154>.
- (22) Ohtani, B.; Ogawa, Y.; Nishimoto, S. Photocatalytic Activity of Amorphous–Anatase Mixture of Titanium(IV) Oxide Particles Suspended in Aqueous Solutions. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101* (19), 3746–3752. <https://doi.org/10.1021/jp962702+>.
- (23) Shankar, M. V.; Anandan, S.; Venkatachalam, N.; Arabindoo, B.; Murugesan, V. Novel Thin-Film Reactor for Photocatalytic Degradation of Pesticides in an Aqueous Solution. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2004**, *79* (11), 1279–1285. <https://doi.org/10.1002/jctb.1124>.
- (24) Hoffmann, M. R.; Martin, S. T.; Choi, W.; Bahnemann, D. W. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. *Chem. Rev.* **1995**, *95* (1), 69–96. <https://doi.org/10.1021/cr00033a004>.
- (25) Krýsa, J.; Keppert, M.; Jirkovský, J.; Štengl, V.; Šubrt, J. The Effect of Thermal Treatment on the Properties of TiO₂ Photocatalyst. *Mater. Chem. Phys.* **2004**, *86* (2–3), 333–339. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2004.03.021>.

- (26) Saquib, M. TiO₂-Mediated Photocatalytic Degradation of a Triphenylmethane Dye (Gentian Violet), in Aqueous Suspensions. *Dyes Pigments* **2003**, 56 (1), 37–49. [https://doi.org/10.1016/S0143-7208\(02\)00101-8](https://doi.org/10.1016/S0143-7208(02)00101-8).
- (27) Chun, H.; Yizhong, W.; Hongxiao, T. Destruction of Phenol Aqueous Solution by Photocatalysis or Direct Photolysis. *Chemosphere* **2000**, 41 (8), 1205–1209. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(99\)00539-1](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(99)00539-1).
- (28) Hashimoto, K.; Irie, H.; Fujishima, A. TiO₂ Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2005**, 44 (12R), 8269. <https://doi.org/10.1143/JJAP.44.8269>.
- (29) Peral J (Nom); Domenech X;; Ollis DF. Heterogeneous Photocatalysis for Purification, Decontamination and Deodorization of Air. *Journal of Chemical Technology Biotechnology*. 1997, pp 117-140.
- (30) Mamba, G.; Mamo, M. A.; Mbianda, X. Y.; Mishra, A. K. Nd,N,S-TiO₂ Decorated on Reduced Graphene Oxide for a Visible Light Active Photocatalyst for Dye Degradation: Comparison to Its MWCNT/Nd,N,S-TiO₂ Analogue. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2014**, 53 (37), 14329–14338. <https://doi.org/10.1021/ie502610y>.
- (31) Rodriguez-Narvaez, O. M.; Peralta-Hernandez, J. M.; Goonetilleke, A.; Bandala, E. R. Treatment Technologies for Emerging Contaminants in Water: A Review. *Chem. Eng. J.* **2017**, 323, 361–380. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.04.106>.
- (32) Kommineni S;; Zoeckler J;; Liang S, Stocking A, Flores A, et al. Advanced Oxidation Process. de Treatment Technologies for Removal of Methyl Tertiary Butyl Eter (MTBE) from Drinking Water. 2017, pp 109–133.
- (33) Yang, J.; Chen, D.; Zhu, Y.; Zhang, Y.; Zhu, Y. 3D-3D Porous Bi₂WO₆/Graphene Hydrogel Composite with Excellent Synergistic Effect of Adsorption-Enrichment and Photocatalytic Degradation. *Appl. Catal. B Environ.* **2017**, 205, 228–237. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.12.035>.
- (34) Malato, S.; Fernández-Ibáñez, P.; Maldonado, M. I.; Blanco, J.; Gernjak, W. Decontamination and Disinfection of Water by Solar Photocatalysis: Recent Overview and Trends. *Catal. Today* **2009**, 147 (1), 1–59. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.06.018>.

- (35) Watanabe, T.; Nakajima, A.; Wang, R.; Minabe, M.; Koizumi, S.; Fujishima, A.; Hashimoto, K. Photocatalytic Activity and Photoinduced Hydrophilicity of Titanium Dioxide Coated Glass. *Thin Solid Films* **1999**, 351 (1-2), 260-263. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(99\)00205-9](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(99)00205-9).
- (36) Neti, N. R.; Parmar, G. R.; Bakardjieva, S.; Subrt, J. Thick Film Titania on Glass Supports for Vapour Phase Photocatalytic Degradation of Toluene, Acetone, and Ethanol. *Chem. Eng. J.* **2010**, 163 (3), 219-229. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.07.038>.
- (37) Shiraishi, F.; Ishimatsu, T. Toluene Removal from Indoor Air Using a Miniaturized Photocatalytic Air Purifier Including a Preceding Adsorption/Desorption Unit. *Chem. Eng. Sci.* **2009**, 64 (10), 2466-2472. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2009.02.024>.
- (38) Chen, W.; Zhang, J. S. UV-PCO Device for Indoor VOCs Removal: Investigation on Multiple Compounds Effect. *Build. Environ.* **2008**, 43 (3), 246-252. <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2006.03.024>.
- (39) Cao, J.; Luo, B.; Lin, H.; Chen, S. Photocatalytic Activity of Novel AgBr/WO₃ Composite Photocatalyst under Visible Light Irradiation for Methyl Orange Degradation. *J. Hazard. Mater.* **2011**, 190 (1-3), 700-706. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.03.112>.
- (40) Jiang, W.; Wang, X.; Wu, Z.; Yue, X.; Yuan, S.; Lu, H.; Liang, B. Silver Oxide as Superb and Stable Photocatalyst under Visible and Near-Infrared Light Irradiation and Its Photocatalytic Mechanism. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2015**, 54 (3), 832-841. <https://doi.org/10.1021/ie503241k>.
- (41) ELLMER, Klaus, KLEIN, Andreas, et RECH, Bernd (ed.). *Transparent Conductive Zinc Oxide: Basics and Applications in Thin Film Solar Cells.*; 2007.
- (42) Özgür, Ü.; Alivov, Ya. I.; Liu, C.; Teke, A.; Reshchikov, M. A.; Doğan, S.; Avrutin, V.; Cho, S.-J.; Morkoç, H. A Comprehensive Review of ZnO Materials and Devices. *J. Appl. Phys.* **2005**, 98 (4), 041301. <https://doi.org/10.1063/1.1992666>.
- (43) Recio, J. M.; Blanco, M. A.; Luaña, V.; Pandey, R.; Gerward, L.; Staun Olsen, J. Compressibility of the High-Pressure Rocksalt Phase of ZnO. *Phys. Rev. B* **1998**, 58 (14), 8949-8954. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.58.8949>.

- (44) Özgür, Ü.; Alivov, Ya. I.; Liu, C.; Teke, A.; Reshchikov, M. A.; Doğan, S.; Avrutin, V.; Cho, S.-J.; Morkoç, H. A Comprehensive Review of ZnO Materials and Devices. *J. Appl. Phys.* **2005**, *98* (4), 041301. <https://doi.org/10.1063/1.1992666>.
- (45) Morkoç, H.; Özgür, Ü. *Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology*; Wiley-VCH: Weinheim, 2009.
- (46) *Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures: Processing, Properties and Applications*; Jagadish, C., Pearton, S. J., Eds.; Elsevier: Amsterdam ; Boston, 2006.
- (47) K. Adachi, H. Ogi, A. Nagakubo, N. Nakamura, M. Hirao, M. Imade, M. Yoshimura, Y. Mori,. Elastic Constants of GaN between 10 and 305 K. *Journal of Applied Physics*,. 2016, pp 1-16.
- (48) Kołodziejczak-Radzimska, A.; Jesionowski, T. Zinc Oxide – From Synthesis to Application: A Review. *Materials* **2014**, *7* (4), 2833–2881. <https://doi.org/10.3390/ma7042833>.
- (49) Karlsson, T.; Forsgren, C.; Steenari, B.-M. Recovery of Antimony: A Laboratory Study on the Thermal Decomposition and Carbothermal Reduction of Sb(III), Bi(III), Zn(II) Oxides, and Antimony Compounds from Metal Oxide Varistors. *J. Sustain. Metall.* **2018**, *4* (2), 194–204. <https://doi.org/10.1007/s40831-017-0156-y>.
- (50) Zhou, J.; Zhang, M.; Zhu, Y. Preparation of Visible Light-Driven g-C₃N₄@ZnO Hybrid Photocatalyst via Mechanochemistry. *Phys Chem Chem Phys* **2014**, *16* (33), 17627–17633. <https://doi.org/10.1039/C4CP02061H>.
- (51) Lee, K. M.; Lai, C. W.; Ngai, K. S.; Juan, J. C. Recent Developments of Zinc Oxide Based Photocatalyst in Water Treatment Technology: A Review. *Water Res.* **2016**, *88*, 428–448. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.09.045>.
- (52) Gupta, S.; Tripathi, M. A Review on the Synthesis of TiO₂ Nanoparticles by Solution Route. *Open Chem.* **2012**, *10* (2), 279–294. <https://doi.org/10.2478/s11532-011-0155-y>.
- (53) Jeyachitra, R.; Kalpana, S.; Senthil, T. S.; Kang, M. Electrical Behavior and Enhanced Photocatalytic Activity of (Ag, Ni) Co-Doped ZnO Nanoparticles Synthesized from Co-Precipitation Technique. *Water Sci. Technol.* **2020**, *81* (6), 1296–1307. <https://doi.org/10.2166/wst.2020.230>.

- (54) Gurusamy, S.; Kulanthaisamy, M. R.; Hari, D. G.; Veleeswaran, A.; Thulasinathan, B.; Muthuramalingam, J. B.; Balasubramani, R.; Chang, S. W.; Arasu, M. V.; Al-Dhabi, N. A.; Selvaraj, A.; Alagarsamy, A. Environmental Friendly Synthesis of TiO₂-ZnO Nanocomposite Catalyst and Silver Nanomaterials for the Enhanced Production of Biodiesel from *Ulva Lactuca* Seaweed and Potential Antimicrobial Properties against the Microbial Pathogens. *J. Photochem. Photobiol. B* **2019**, *193*, 118–130. <https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2019.02.011>.
- (55) Khan, M. F.; Ansari, A. H.; Hameedullah, M.; Ahmad, E.; Husain, F. M.; Zia, Q.; Baig, U.; Zaheer, M. R.; Alam, M. M.; Khan, A. M.; AlOthman, Z. A.; Ahmad, I.; Ashraf, G. M.; Aliev, G. Sol-Gel Synthesis of Thorn-like ZnO Nanoparticles Endorsing Mechanical Stirring Effect and Their Antimicrobial Activities: Potential Role as Nano-Antibiotics. *Sci. Rep.* **2016**, *6* (1), 27689. <https://doi.org/10.1038/srep27689>.
- (56) Vafae, M.; Ghamsari, M. S. Preparation and Characterization of ZnO Nanoparticles by a Novel Sol–Gel Route. *Mater. Lett.* **2007**, *61* (14–15), 3265–3268. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2006.11.089>.
- (57) Köse, H.; Karaal, Ş.; Aydın, A. O.; Akbulut, H. A Facile Synthesis of Zinc Oxide/Multiwalled Carbon Nanotube Nanocomposite Lithium Ion Battery Anodes by Sol–Gel Method. *J. Power Sources* **2015**, *295*, 235–245. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.06.135>.
- (58) A. B. Djurisić; X. Y. Chen; Y. H. Leung. Recent Progress in Hydrothermal Synthesis of Zinc Oxide Nanomaterials. *Recent Pat. Nanotechnol.* **2012**, *6* (2), 124–134. <https://doi.org/10.2174/187221012800270180>.
- (59) Tsuzuki, T.; He, R.; Wang, J.; Sun, L.; Wang, X.; Hocking, R. Reduction of the Photocatalytic Activity of ZnO Nanoparticles for UV Protection Applications. *Int. J. Nanotechnol.* **2012**, *9* (10/11/12), 1017. <https://doi.org/10.1504/IJNT.2012.049463>.
- (60) Dev, A.; Niepelt, R.; Richters, J. P.; Ronning, C.; Voss, T. Stable Enhancement of Near-Band-Edge Emission of ZnO Nanowires by Hydrogen Incorporation. *Nanotechnology* **2010**, *21* (6), 065709. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/21/6/065709>.

- (61) Linsebigler, A. L.; Lu, G.; Yates, J. T. Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results. *Chem. Rev.* **1995**, *95* (3), 735–758. <https://doi.org/10.1021/cr00035a013>.
- (62) Anirudhan, T. S.; Deepa, J. R. Nano-Zinc Oxide Incorporated Graphene Oxide/Nanocellulose Composite for the Adsorption and Photo Catalytic Degradation of Ciprofloxacin Hydrochloride from Aqueous Solutions. *J. Colloid Interface Sci.* **2017**, *490*, 343–356. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.11.042>.
- (63) Kumar, P. S.; Selvakumar, M.; Bhagabati, P.; Bharathi, B.; Karuthapandian, S.; Balakumar, S. CdO/ZnO Nanohybrids: Facile Synthesis and Morphologically Enhanced Photocatalytic Performance. *RSC Adv.* **2014**, *4* (62), 32977. <https://doi.org/10.1039/C4RA02502D>.
- (64) Liang, P.; Zhang, C.; Sun, H.; Liu, S.; Tadé, M.; Wang, S. Photocatalysis of C, N-Doped ZnO Derived from ZIF-8 for Dye Degradation and Water Oxidation. *RSC Adv.* **2016**, *6* (98), 95903–95909. <https://doi.org/10.1039/C6RA20667K>.
- (65) Djerdj, I.; Jagličić, Z.; Arčon, D.; Niederberger, M. Co-Doped ZnO Nanoparticles: Minireview. *Nanoscale* **2010**, *2* (7), 1096. <https://doi.org/10.1039/c0nr00148a>.
- (66) Lin, H.-F.; Liao, S.-C.; Hung, S.-W. The Dc Thermal Plasma Synthesis of ZnO Nanoparticles for Visible-Light Photocatalyst. *J. Photochem. Photobiol. Chem.* **2005**, *174* (1), 82–87. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2005.02.015>.
- (67) Özgür, Ü.; Hofstetter, D.; Morkoç, H. ZnO Devices and Applications: A Review of Current Status and Future Prospects. *Proc. IEEE* **2010**, *98* (7), 1255–1268. <https://doi.org/10.1109/JPROC.2010.2044550>.
- (68) Terrones, M. Science and Technology of the Twenty-First Century: Synthesis, Properties, and Applications of Carbon Nanotubes. *Annu. Rev. Mater. Res.* **2003**, *33* (1), 419–501. <https://doi.org/10.1146/annurev.matsci.33.012802.100255>.
- (69) Onyanha, R. B.; Ukhurebor, K. E.; Aigbe, U. O.; Osibote, O. A.; Kusuma, H. S.; Darmokoesoemo, H.; Balogun, V. A. A Systematic Review on the Detection and Monitoring of Toxic Gases Using Carbon Nanotube-Based Biosensors. *Sens. Bio-Sens. Res.* **2021**, *34*, 100463. <https://doi.org/10.1016/j.sbsr.2021.100463>.

- (70) Aigbe, U. O.; Osibote, O. A. Carbon Derived Nanomaterials for the Sorption of Heavy Metals from Aqueous Solution: A Review. *Environ. Nanotechnol. Monit. Manag.* **2021**, *16*, 100578. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2021.100578>.
- (71) S. Ijima. Helical microtubes of Graphitic Carbon. 1992, p 56_58.
- (72) Harris, P. J. F. *Carbon Nanotubes and Related Structures: New Materials for the Twenty-First Century*, 1st ed.; Cambridge University Press, 1999. <https://doi.org/10.1017/CBO9780511605819>.
- (73) DRESSELHAUS, Mildred S., DRESSELHAUS, Gene, et EKLUND, Peter C. *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes: Their Properties and Applications.*; 1996.
- (74) Odom, T. W.; Huang, J.-L.; Kim, P.; Lieber, C. M. Atomic Structure and Electronic Properties of Single-Walled Carbon Nanotubes. *Nature* **1998**, *391* (6662), 62–64. <https://doi.org/10.1038/34145>.
- (75) Single Walled and Multi Walled Carbon Nanotube Structure, Synthesis and Applications.. *International Journal of Innovative Technology and Exploring Engineering (IJITEE)*. 2013.
- (76) *Carbon Nanotubes for Clean Water*; Springer Berlin Heidelberg: New York, NY, 2018.
- (77) Peng, H.; Alemany, L. B.; Margrave, J. L.; Khabashesku, V. N. Sidewall Carboxylic Acid Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125* (49), 15174–15182. <https://doi.org/10.1021/ja037746s>.
- (78) Pichler, T. Carbon Ahead. *Nat. Mater.* **2007**, *6* (5), 332–333. <https://doi.org/10.1038/nmat1898>.
- (79) Pop, E.; Mann, D.; Wang, Q.; Goodson, K.; Dai, H. Thermal Conductance of an Individual Single-Wall Carbon Nanotube above Room Temperature. *Nano Lett.* **2006**, *6* (1), 96–100. <https://doi.org/10.1021/nl052145f>.
- (80) HOFFMANN, M. R., MARTIN, S. T., CHOI, W., et al. Environmental Applications of Semicondutor Photocatalysis. *Chemical Reviewes; Chem. Rev.* **1995**, 69-96.
- (81) Kongkanand, A.; Kamat, P. V. Electron Storage in Single Wall Carbon Nanotubes. Fermi Level Equilibration in Semiconductor–SWCNT Suspensions. *ACS Nano* **2007**, *1* (1), 13–21. <https://doi.org/10.1021/nn700036f>.

- (82) Georgakilas, V.; Kordatos, K.; Prato, M.; Guldi, D. M.; Holzinger, M.; Hirsch, A. Organic Functionalization of Carbon Nanotubes. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124* (5), 760–761. <https://doi.org/10.1021/ja016954m>.
- (83) Chiang, I. W.; Brinson, B. E.; Smalley, R. E.; Margrave, J. L.; Hauge, R. H. Purification and Characterization of Single-Wall Carbon Nanotubes. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105* (6), 1157–1161. <https://doi.org/10.1021/jp003453z>.
- (84) Kim, Jung-Hwan; Min, Byung Gil. Functionalization of Multi-Walled Carbon Nanotube by Treatment with Dry Ozone Gas for the Enhanced Dispersion and Adhesion in Polymeric Composites. *Carbon Lett.* **2010**, *11* (4), 298–303. <https://doi.org/10.5714/CL.2010.11.4.298>.
- (85) SAEED, KHALID. Review on Properties, Dispersion and Toxicology of Carbon Nanotubes. *J. Chem. Soc. Pak.* **2010**, 559-564.
- (86) Wu, H.-C.; Chang, X.; Liu, L.; Zhao, F.; Zhao, Y. Chemistry of Carbon Nanotubes in Biomedical Applications. *J Mater Chem* **2010**, *20* (6), 1036–1052. <https://doi.org/10.1039/B911099M>.
- (87) Hersam, M. C. Progress towards Monodisperse Single-Walled Carbon Nanotubes. *Nat. Nanotechnol.* **2008**, *3* (7), 387–394. <https://doi.org/10.1038/nnano.2008.135>.
- (88) Wang, H. Dispersing Carbon Nanotubes Using Surfactants. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2009**, *14* (5), 364–371. <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2009.06.004>.
- (89) Abdalla, S.; Al-Marzouki, F.; Al-Ghamdi, A. A.; Abdel-Daiem, A. Different Technical Applications of Carbon Nanotubes. *Nanoscale Res. Lett.* **2015**, *10* (1), 358. <https://doi.org/10.1186/s11671-015-1056-3>.
- (90) Yinusa, A.; Sobamowo, G. Analysis of Dynamic Behaviour of a Tensioned Carbon Nanotube in Thermal and Pressurized Environments. *Karbala Int. J. Mod. Sci.* **2019**, *5* (1). <https://doi.org/10.33640/2405-609X.1015>.
- (91) Balandin, A. A. Thermal Properties of Graphene and Nanostructured Carbon Materials. *Nat. Mater.* **2011**, *10* (8), 569–581. <https://doi.org/10.1038/nmat3064>.
- (92) Hirsch, A.; Backes, C. Carbon Nanotube Science. Synthesis, Properties and Applications. By Peter J. F. Harris. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49* (10), 1722–1723. <https://doi.org/10.1002/anie.201000314>.

- (93) Kar, S.; Bindal, R. C.; Prabhakar, S.; Tewari, P. K.; Dasgupta, K.; Sathiyamoorthy, D. Potential of Carbon Nanotubes in Water Purification: An Approach towards the Development of an Integrated Membrane System. *Int. J. Nucl. Desalination* **2008**, 3 (2), 143. <https://doi.org/10.1504/IJND.2008.020221>.
- (94)] Akiladevi D, Basak S. Carbon Nanotubes (CNTs) Production, Characterisation and Its Applications. 2010, p 178.
- (95) Beckett, P. Exploiting Multiple Functionality for Nano-Scale Reconfigurable Systems. In *Proceedings of the 13th ACM Great Lakes symposium on VLSI*; ACM: Washington D. C. USA, 2003; pp 50–55. <https://doi.org/10.1145/764808.764822>.

Chapitre II

Synthèse et caractérisation

II.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous allons présenter la méthode de préparation de notre composite (MnO-ZnO/MWNTC) par coprécipitation du ZnO, Mn et MWCNT. Nous allons définir aussi les techniques de caractérisation utilisée dans ce travail : la diffraction des rayons X (DRX), la fluorescence des rayons X (FX).

II.2. Produits chimiques utilisés

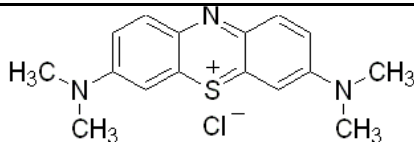
Les produits utilisés dans la synthèse du composite sont illustrés dans le tableau suivant :

Tableau II.1: Produits chimiques utilisés.

| Produits | Formule chimique | Pureté |
|--|--|--------|
| Nanotube de carbone à parois multiples | MWCNTs | > 90% |
| Acide nitrique | HNO ₃ | 53% |
| Hydroxyde de sodium | NaOH | 98% |
| Acétate de zinc | Zn C ₄ H ₆ O ₄ , 2 H ₂ O | - |
| Acétate de manganèse | Mn (CH ₃ COO) ₂ , 4H ₂ O | - |

Nous avons testé l'efficacité du composite dans la dégradation du bleu de méthylène. Ses propriétés physico-chimiques sont présentées dans le tableau II.2.

Tableau II.2 : Les propriétés physico-chimique du bleu de méthylène.

| Propriétés | Valeurs |
|------------------------------------|--|
| Dénomination | Bleu de méthylène ou chlorure de tétraméthylthionine, Basic blue 9 (C.I.) |
| Appellation chimique | Chlorure de 3,7- bis (diméthylamino) phénazathionium |
| Famille | Colorant basique |
| Formule brute | $C_{16}H_{18}N_3ClS$ |
| Masse molaire (g/mol) | 319,85 |
| Solubilité dans l'eau (g/l) à 20°C | 40 |
| Point de fusion (°C) | 180 |
| PKa | 3,8 |
| λ_{max} (nm) | 665 ou 662 |
| Structure |  |

II.3. Synthèse du composite MnO-ZnO/NTC

La préparation du composite Mn-ZnO/MWCNTs est divisée en trois principaux étapes : la première est l'oxydation des nanotubes de carbone multi-parois purs. La seconde est la préparation du composite MnO-ZnO. Finalement l'imprégnation pour obtenir le composite ZnO-Mn / MWCNT.

II.3.1. Oxydation de nanotube de carbone

L'oxydation des nanotubes de carbone permet également de fonctionnaliser la surface en brisant le réseau de liaisons carbone-carbone des nanocouches dans des

conditions acides. Elle permet l'introduction d'unités d'oxygène sous la forme de groupes carboxyle, phénolique et lactone (Figure II.1). Dans les réactions en phase liquide¹ cette technique permet d'augmenter la surface et le volume des pores, ce qui améliore l'adsorption des espèces sur les NTC².

Dans un ballon de 250mL, on introduit 0,5g de nanotubes de carbone multi parois (MWCNTs) et 100 mL d'acide nitrique (HNO_3 , 3M). Pour une bonne dispersion, le ballon est placé dans un bain ultra-son. (BRANSONIC 220/F, 48 KHz) pendant 15min à température ambiante puis pendant 6 h à 70 °C. le solide a été récupéré par filtration sous vide sur une membrane de téflon et lavé avec l'eau distillée. Le solide obtenu est séché à air puis dans l'étuve à 100 °C pendant 6 h.

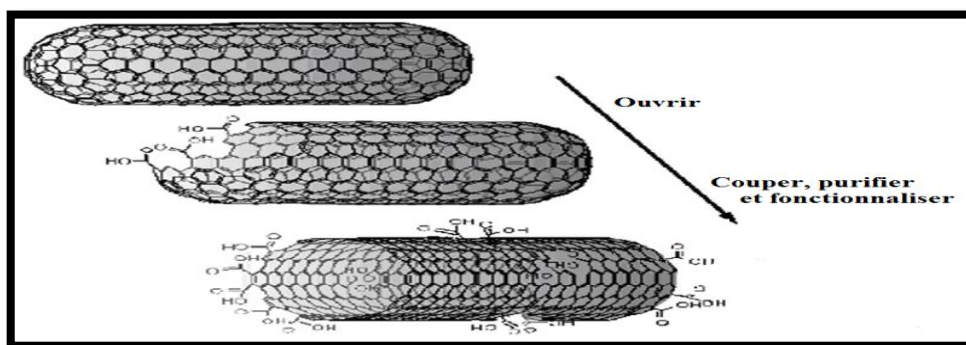


Figure II.1 : Représentation de l'oxydation des NTC par l'acide nitrique.

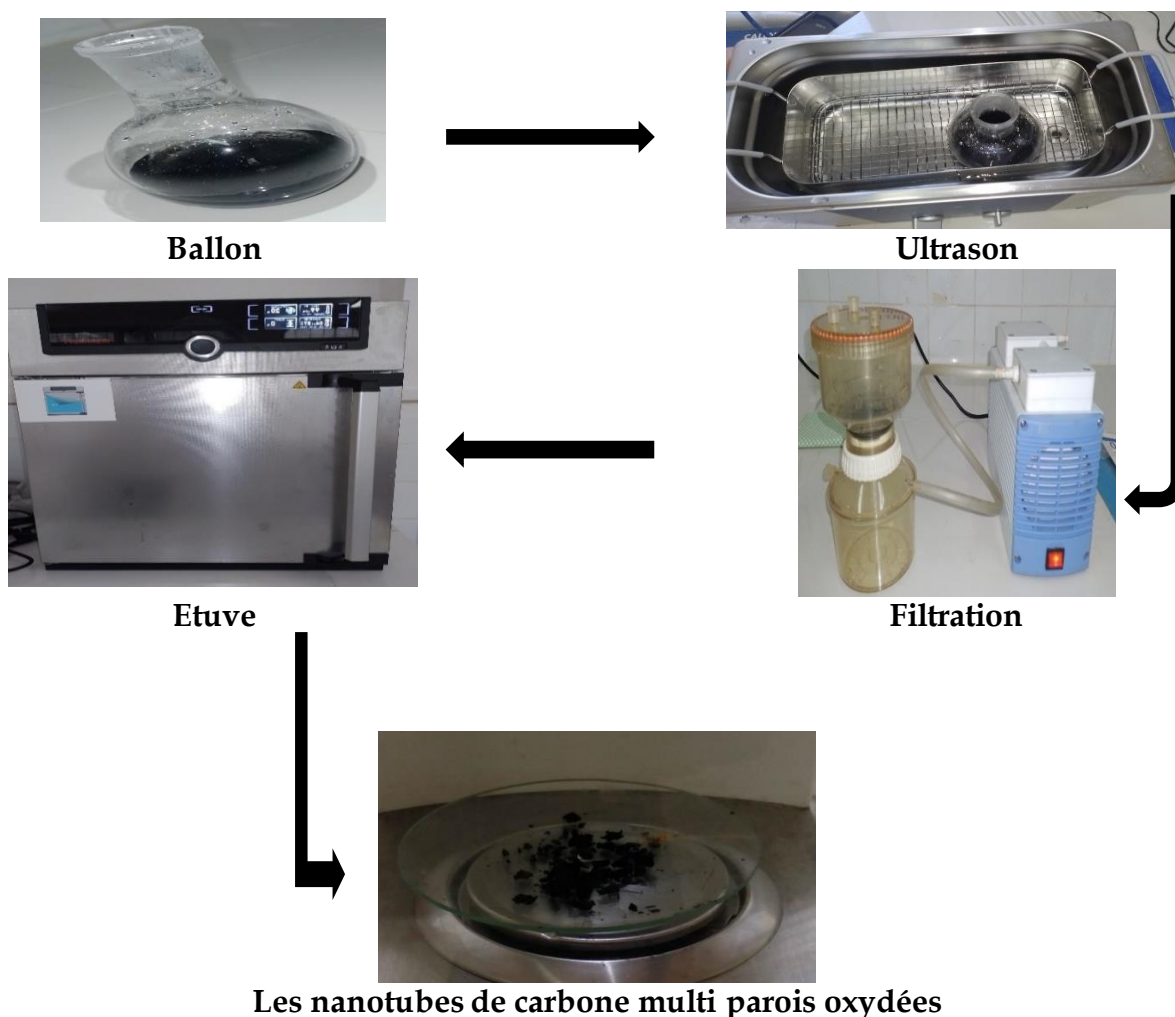


Figure II.2 : Montage de l'oxydation de nanotube de carbone (MWNTC).

II.3.2. Préparation du MnO-ZnO

Le composite MnO/ ZnO a été préparé par la méthode de Coprécipitation. Dans un bécher on dissout dans 100mL, 0,046 g d'acétate de manganèse tétrahydraté ($\text{Mn}(\text{ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), comme source d'ions manganèse, et 1,40g d'acétate de zinc dihydraté ($\text{Zn}(\text{ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) en tant que source d'ions zinc (**Figure II.3**). Ensuite on met la solution aux ultrasons pendant 30 min. on ajoute la solution d'hydroxyde de sodium (NaOH, 1M) goutte à goutte, à la solution résultante, sous agitation continue pendant 3 heures jusqu'à pH entre 9 et 10. Le produits ont ensuite été vieillis pendant 12 heures à

température ambiante. Le précipité est lavé plusieurs fois à l'eau distillé sous vide et séché le à l'étuve à 80 ° C pendant 5h. Enfin le composite a été calciné dans un four pendant 2h à 400°C.



Figure II.3 : Montage de préparation MnO-ZnO.

II.3.3. Synthèse du composite MnO-ZnO /MWNTC

Les nanoparticules MWCNT/ZnO-Mn ont été préparées en introduisons dans un bécher 0,024 g d'acétate de manganèse tétrahydraté ($\text{Mn}(\text{ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), comme source d'ions manganèse, et 0,698g d'acétate de zinc dihydraté ($\text{Zn}(\text{ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) en tant que source d'ions zinc et les quantités de nanotube de carbone (1 et 2 et 5 et 10 % en poids ont été dissous dans 100 mL d'eau distillé. Ensuite on met la solution aux ultrasons pendant 30 min. on ajoute la solution d'hydroxyde de sodium (NaOH, 1M) goutte à goutte, à la solution résultante, sous agitation continue pendant 3heures jusqu'à pH entre 9 et 10. Le produit a ensuite été vieillis pendant 12 heures à température ambiante, puis le précipité est lavé plusieurs fois à l'eau distillé sous vide et séché le à l'étuve à 80 ° C pendant 5h. Enfin le composite a été calciné dans un four pendant 2h à 400°C.

II.4. Techniques de caractérisation

II.4.1. 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 incident ³(figure II.4).

- **Principe**

La méthode d'analyse connue sous le nom de "diffractométrie des rayons" est basée sur l'interaction élastique entre les photons de lumière et les atomes situés dans le réseau cristallin. La procédure standard consiste à diffracter l'émission avec un faisceau de photons monochromatiques incidents, puis à analyser la position, l'intensité et l'agrandissement des images de diffraction résultantes par rapport à l'orientation dans l'espace. Les images de diffraction de la lumière sont créées par l'interférence constructive d'un faisceau de lumière monochromatique émis à des angles spécifiques à partir de chaque jeu de plans rectilignes contenus dans un échantillon. La répartition des atomes dans le réseau détermine l'intensité de l'image. Ainsi, le diagramme de diffraction de la lumière représente l'empreinte numérique du dispositif atomique périodique d'un matériau donné⁴.

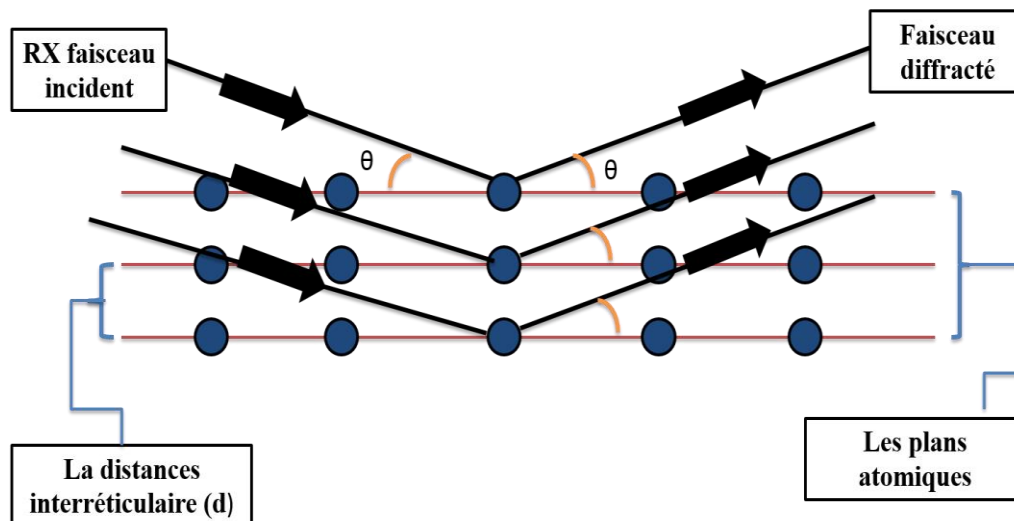


Figure II.4 : Diffraction des Rayons X (DRX).

II.4.2. Spectroscopie de la fluorescence (FX)

La spectrométrie de fluorescence X (FX) est une technique atomique bien établie pour l'analyse chimique qualitative et quantitative d'échantillons environnementaux présentant diverses matrices et une large gamme d'éléments (pouvant aller de B à U, dans l'ordre du numéro atomique). La FX peut offrir des résultats analytiques rapides,

non destructifs et multi élémentaires avec une sensibilité de l'ordre de 10^{-8} g (en fonction de l'élément d'intérêt) et elle est parfaitement adaptée à la plupart des études de recherche sur l'environnement. Le caractère véritablement multi élémentaire, la rapidité et l'économie acceptables l'automatisation, la portabilité et la possibilité d'analyser directement des échantillons solides .sont les caractéristiques les plus importantes parmi celles qui en ont fait un outil analytique très mature pour le contrôle de routine dans divers scénarios ⁵.

- **Principe**

L'échantillon à analyser est placé sous un faisceau de rayons X. Sous l'effet de ces rayons X, les atomes constituant l'échantillon passent de leur état fondamental à un état excité. L'état excité est instable, les atomes tendent alors à revenir à l'état fondamental en libérant de l'énergie, sous forme de photons X notamment. Chaque atome, ayant une configuration électronique propre, va émettre des photons d'énergie et de longueur d'onde propres. C'est le phénomène de fluorescence X qui est une émission secondaire de rayons X, caractéristiques des atomes qui constituent l'échantillon. L'analyse de ce rayonnement X secondaire permet à la fois de connaître la nature des éléments chimiques présents dans un échantillon ainsi que leur concentration massique. ⁶

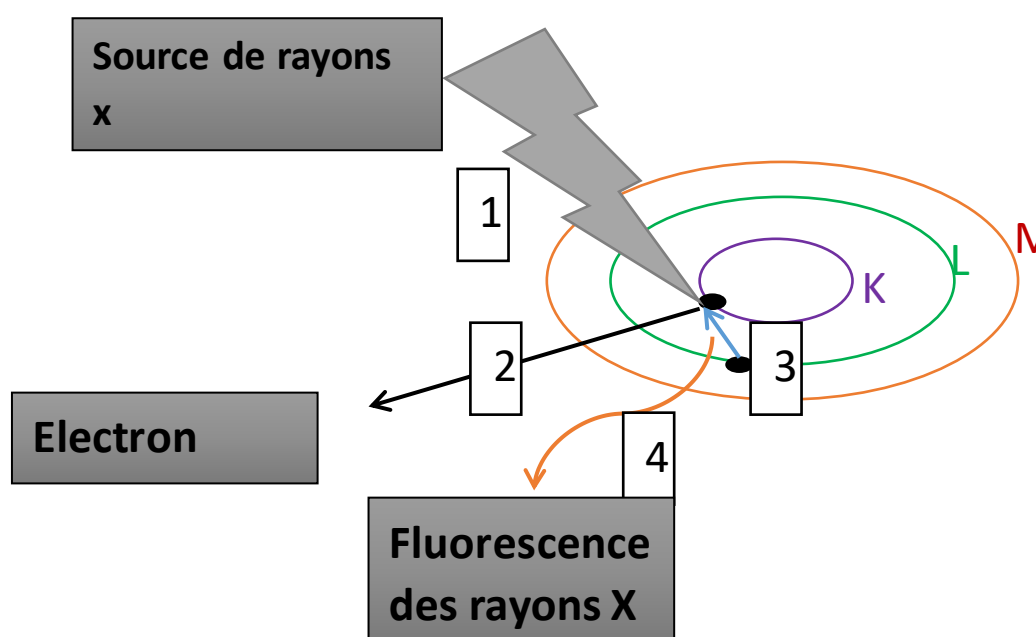


Figure II.5 : Principe de la fluorescence (FX).

Références

- (1) Pan, B.; Cui, D.; He, R.; Gao, F.; Zhang, Y. Covalent Attachment of Quantum Dot on Carbon Nanotubes. *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *417* (4-6), 419-424. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2005.10.044>.
- (2) Lyu, J.; Kudiiarov, V.; Lider, A. An Overview of the Recent Progress in Modifications of Carbon Nanotubes for Hydrogen Adsorption. *Nanomaterials* **2020**, *10* (2), 255. <https://doi.org/10.3390/nano10020255>.
- (3) 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>.
- (4) B. D. Cullity. *Elements of X-Ray Diffraction, Second Ed.* Wiley, New York,; 1978.
- (5) *Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis*; Beckhoff, B., Kanngießner, habil. B., Langhoff, N., Wedell, R., Wolff, H., Eds.; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2006. <https://doi.org/10.1007/978-3-540-36722-2>.
- (6) Thirion-Merle, V. Spectrométrie de Fluorescence X. In *Circulation et provenance des matériaux dans les sociétés anciennes*; Dillmann, P., Bellot-Gurlet, L., Eds.; Editions des archives contemporaines, 2014; pp 291-298. <https://doi.org/10.17184/eac.4103>.

Chapitre III

Résultats et discussion

III.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous présenterons les résultats obtenus après avoir caractérisé les composites synthétisés MnO-ZnO/x%MWNTC (x=1%,2%,5%,10%) par la diffraction des rayons X (DRX) et par fluorescence X (FX). En outre, nous étudierons l'activité photocatalytique de ces composés et conclurons par une brève discussion des résultats obtenus.

III.2. La Diffraction des rayons X (DRX)

Pour caractériser les échantillons, une méthode de diffraction des rayons X (DRX) a été utilisée avec un diffractomètre Empyrean Panalytical (Figure III.1). Les données ont été enregistrées sur une plage angulaire allant de 10° à 80° , avec un pas de $0,02^\circ$, en utilisant un rayonnement de longueur d'onde de $0,154056$ nm provenant d'une anode en cuivre. Les données de diffraction ont été traitées à l'aide du logiciel Panalytical X'Pert High Score Plus. Pour déterminer les phases cristallines, des comparaisons ont été faites avec les modèles enregistrés dans la base de données PDF4 (Powder Diffraction Files).



Figure III.1 : Diffractomètre Empyrean Panalytical.

III.2.1 Le composite MnO-ZnO/MWCNT

La figure III.2 montre les diagrammes de diffraction des rayons X du composite MnO-ZnO et MnO-ZnO dopée au MWNTC (1,2,5 et 10 % en poids). Tous ces échantillons présentent des diagrammes de diffraction typiques du ZnO würtzite sans

aucun autre pic. Les pics de ZnO se trouvent aux positions $2\theta = 31.73, 34.42, 36.22, 47.51, 56.53, 62.83, 67.89$ et 69.01° correspondant respectivement aux plans de diffraction (100), (002), (101), (102), (110), (103), (112) et (201) de la structure hexagonale würtzite (PDF 96-900-4182). Après avoir comparé la position et l'intensité des pics de diffraction dans les composites de ZnO-MnO et les composites de MnO-ZnO/x%MWNTC ($x=1\%,2\%,5\%,10\%$), nous pouvons constater que les autres constituant ont des influences négligeables sur les structures de phase des échantillons MnO-ZnO/ MWNTC.

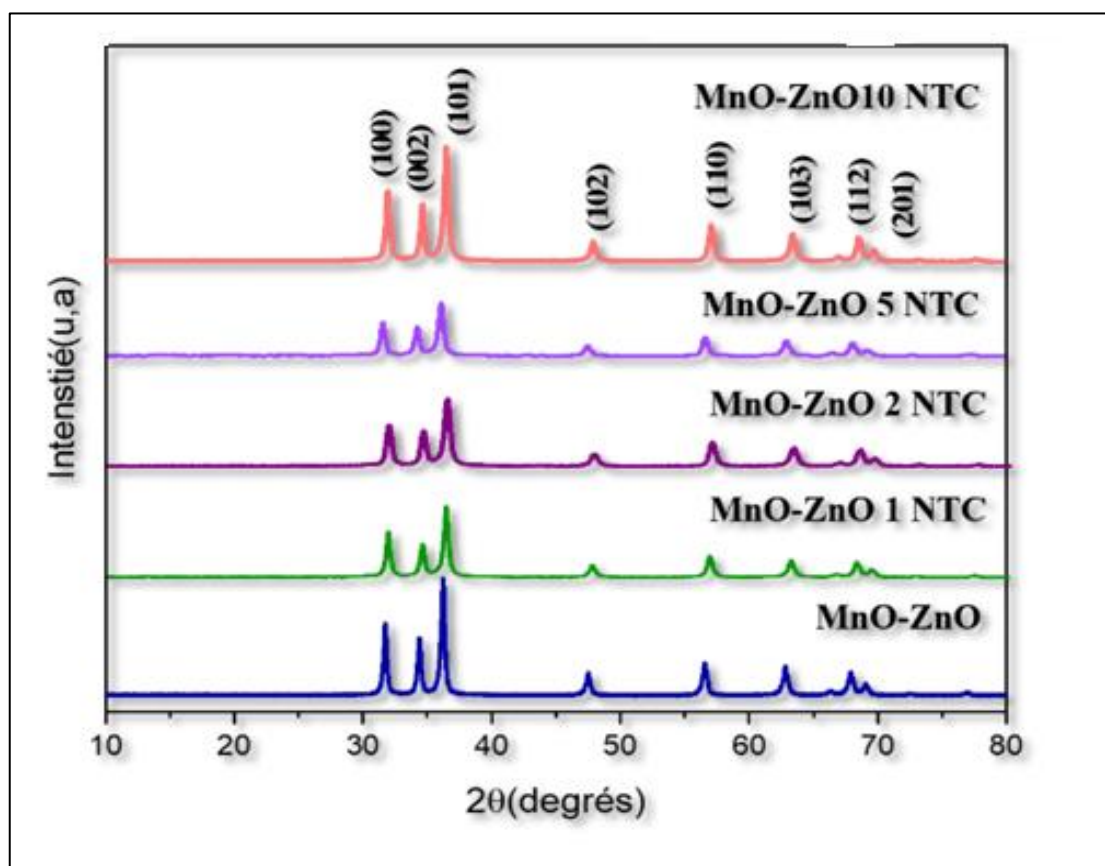


Figure III.2 : Diagramme de diffraction des composites MnO-ZnO / x%MWNTC ($x=1\%,2\%,5\%,10\%$).

II.2.2. Calcul de la taille des cristallites

La taille moyenne de la cristallite des composites de MnO-ZnO/x%MWNTC ($x=1\%,2\%,5\%,10\%$) a été estimée selon l'équation de Scherrer.

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

Où :

D : Est la taille cristalline

β : La largeur à mi-hauteur du pic de diffraction le plus intense (FWHM)

λ : La longueur d'onde des rayons X (1,5406 Å)

θ : L'angle de Bragg.

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau III.1 et illustré dans la figure III.3 la taille moyenne des cristaux se situait dans la gamme de 14,217 et 19,517 nm.

Tableau III .1 : La taille moyenne des cristallites des composites.

| Échantillons | D moyenne (nm) |
|----------------|----------------|
| MnO-ZnO | 19,517 |
| MnO-ZnO 1% NTC | 16,091 |
| MnO-ZnO 2%NTC | 14,217 |
| MnO-ZnO 5% NTC | 15,301 |
| MnO-ZnO10%NTC | 16,954 |

D'après la figure III.2 qui représente la relation entre la taille des grains des composite MnO-ZnO/x%MWNTC (x=1%,2%,5%,10%), on peut constater que le dopage de NTC n'affecte pas Significativement sur la taille des cristallites.

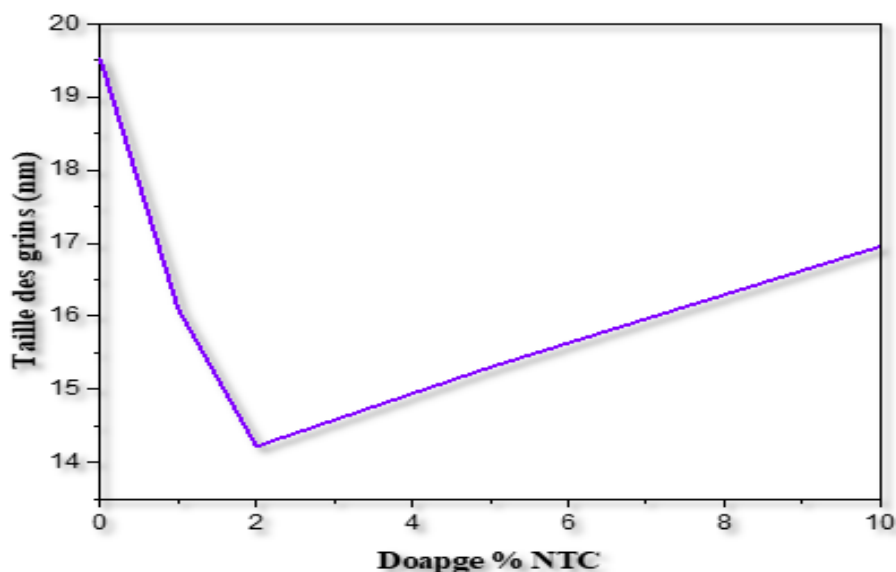


Figure III.3 : Taille de grain des composites MnO-ZnO/x%MWNTC (x=1%,2%,5%,10%).

III.2.3. Calcul de paramètres de maille

Les paramètres de maille a, b et c de la structure hexagonale de ZnO peuvent être calculés à l'aide de l'expression de la distance intermoléculaires en fonction des indices de Miller (hkl) et de la loi de Bragg.

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2}$$

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau III.2, après avoir comparé les paramétré de maille calcule avec les paramétré de maille reportées par la fiche (PDF 96-900-4182), a=b=3.253 Å et c=5.207 Å, nous pouvons constater que les paramètres sont proches des paramètres de la base des données.

Tableau III.2 : Paramètres de maille de composite MnO-ZnO.

| Échantillon | a (Å) | c (Å) |
|-------------|-------|-------|
| MnO-ZnO | 3,255 | 5,638 |

III.3. Le spectromètre de fluorescence (FX)

La composition chimique des composites ZnO, MnO-ZnO/MWNTC préparés a été analysée par fluorescence X. Les mesures ont été réalisée par un spectrophotomètre

Horiba (Figure III.4) d'une puissance de 9 watts. Les spectres de fluorescence X ont été enregistrés avec un filtre d'une épaisseur de 1,2 mm et avec un courant de 50,00 kV et 69 mA.

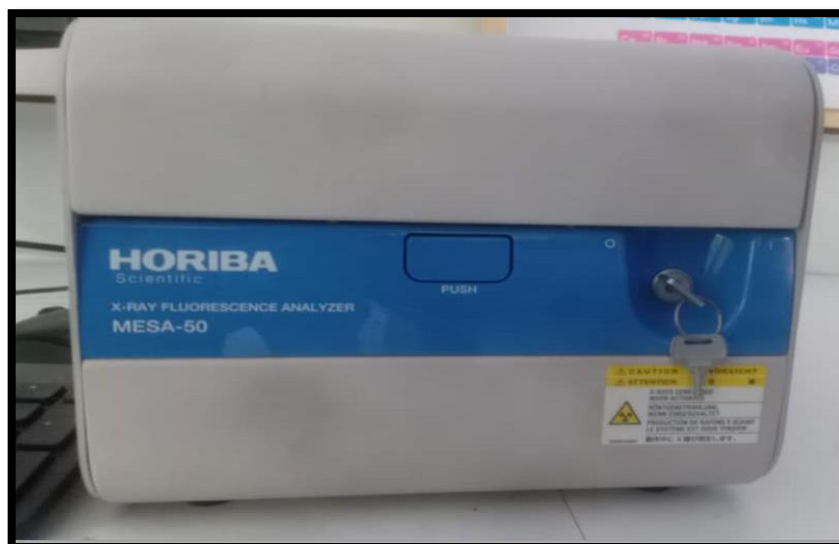


Figure III.4 : La spectrométrie de la fluorescence X Horiba.

III.3.1. Analyse par fluorescence X du ZnO

Les résultats de fluorescence des rayonnements X du ZnO sont présentés dans la figure III.5. Les valeurs des pourcentages massiques des différents constituants métalliques sont rassemblées dans le tableau III.3. L'analyse de ces résultats a confirmé la pureté du ZnO.

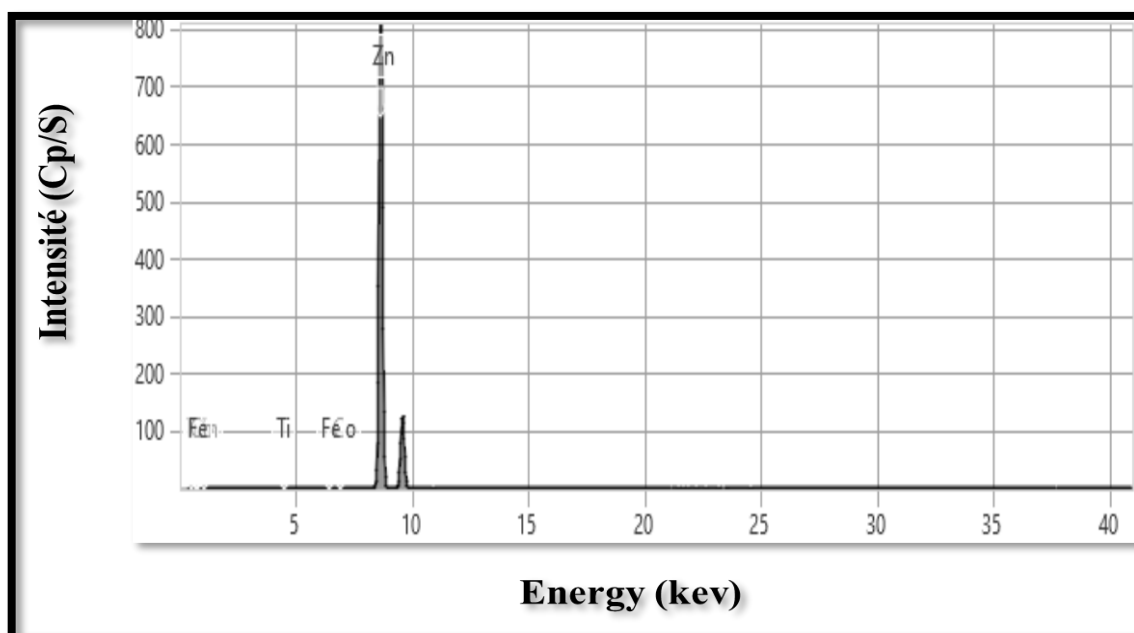


Figure III.5 : Spectre de fluorescence X du ZnO.

Tableau III.3 : Les concentrations de différents éléments du ZnO.

| Elément | Concentration massique (%) |
|---------|----------------------------|
| Zn | 99,882 |
| Ti | 0,059 |
| Co | 0,033 |
| Fe | 0,024 |

III.3.2. Analyse par fluorescence X du MnO-ZnO

Les résultats de fluorescence des rayons X du MnO-ZnO sont illustré dans la figure III .6 et le tableau III .4. L'analyse de ces résultats a confirmé la présence du manganèse en pourcentage acceptable par rapport au pourcentage expérimentale.

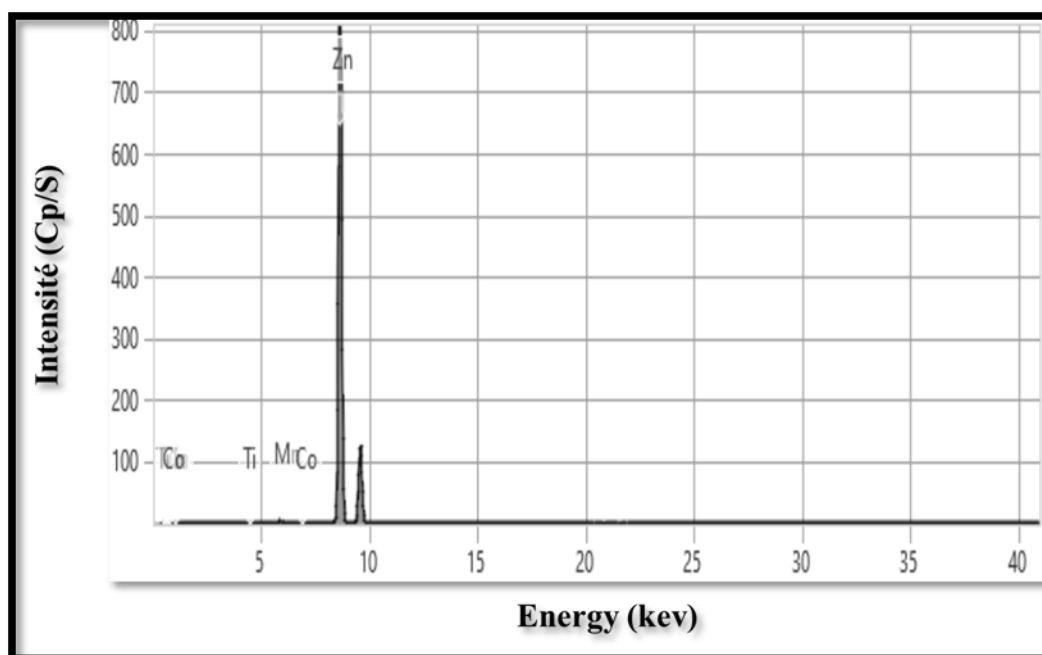


Figure III.6 : Spectre de fluorescence X du MnO-ZnO.

Tableau III.4 : Les concentrations de différents élément MnO-ZnO.

| Elément | Concentration massique (%) |
|---------|----------------------------|
| Zn | 98,399 |
| Mn | 1,372 |
| Ti | 0,186 |
| Co | 0,042 |

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

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

Afin d'initier l'étude cinétique d'adsorption du BM en présence du composite Mn-ZnO /MWCNT, il est essentiel d'identifier d'abord le λ_{max} .

D'après le spectre d'absorption d'une solution de bleu de méthylène à 8 ppm, trois bandes d'absorption sont observées ; l'une dans le domaine UV ($\lambda=290$ nm) et les deux autres dans le domaine visible ($\lambda=610$ nm et $\lambda=665$ nm). Donc on constate que la longueur d'onde caractéristique du bleu de méthylène est de 665 nm (figure. III.7).

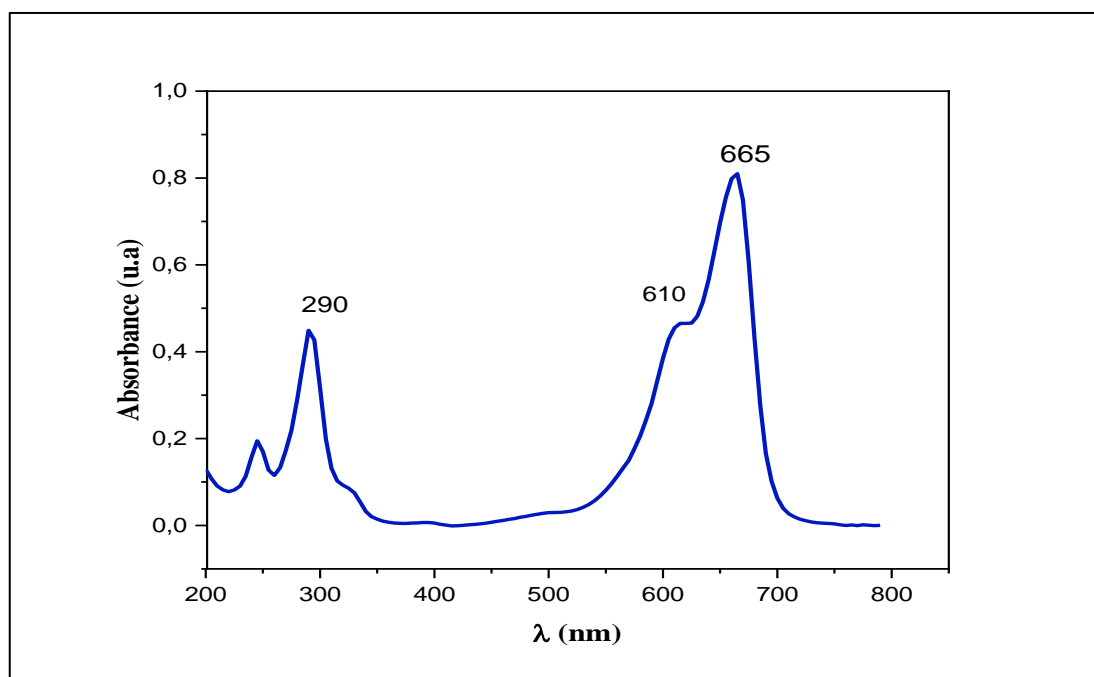


Figure III.7 : Le spectre d'absorption UV-visible d'une solution de BM ($[BM]=8$ ppm, $T=\text{ambiante}$ et pH libre).

III.4.2. Courbe d'étalonnage

Pour établir la courbe d'étalonnage, des solutions étalons ont été préparées par dilutions successives jusqu'à l'obtention des concentrations souhaitées. L'analyse a été effectuée à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible Cary 60.

La courbe d'étalonnage du bleu de méthylène a été tracée pour vérifier la loi de Beer-Lambert et pour déterminer les domaines de concentrations pour lesquelles la loi est respectée (figure III.8).

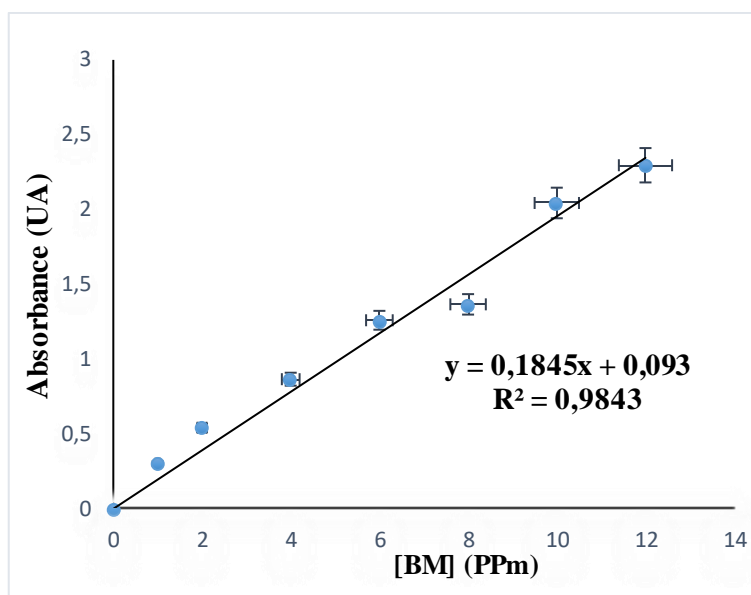


Figure III.8 : Courbe d'étalonnage de bleu de méthylène.

III.4.3. Irradiation en lumière polychromatique (300 - 450)

Les irradiations polychromatiques ont été effectuées dans une enceinte équipée d'une lampe Philips TLAD 15 W05 (Eindhoven, Pays-Bas), qui émet à une longueur d'onde maximale de 365 nm. Pour limiter le rayonnement reçu par les solutions dans le domaine de longueurs d'onde de 300-450 nm, les irradiations ont été effectuées dans un réacteur en pyrex.

III.4.4. Suivi UV-visible de la photodégradation

L'activité photo catalytique a été suivie en irradiant une solution de BM (8 mg/L) à 365 nm, en présence de 0.5 g/L de composite MnO-ZnO/MWNTC à 10 % et à un pH libre. Après une étape d'adsorption à l'obscurité durant 30 minutes, la solution est soumise sous rayonnement polychromatique. La dégradation photocatalytique du bleu de méthylène est représentée sur (la figure III.9).

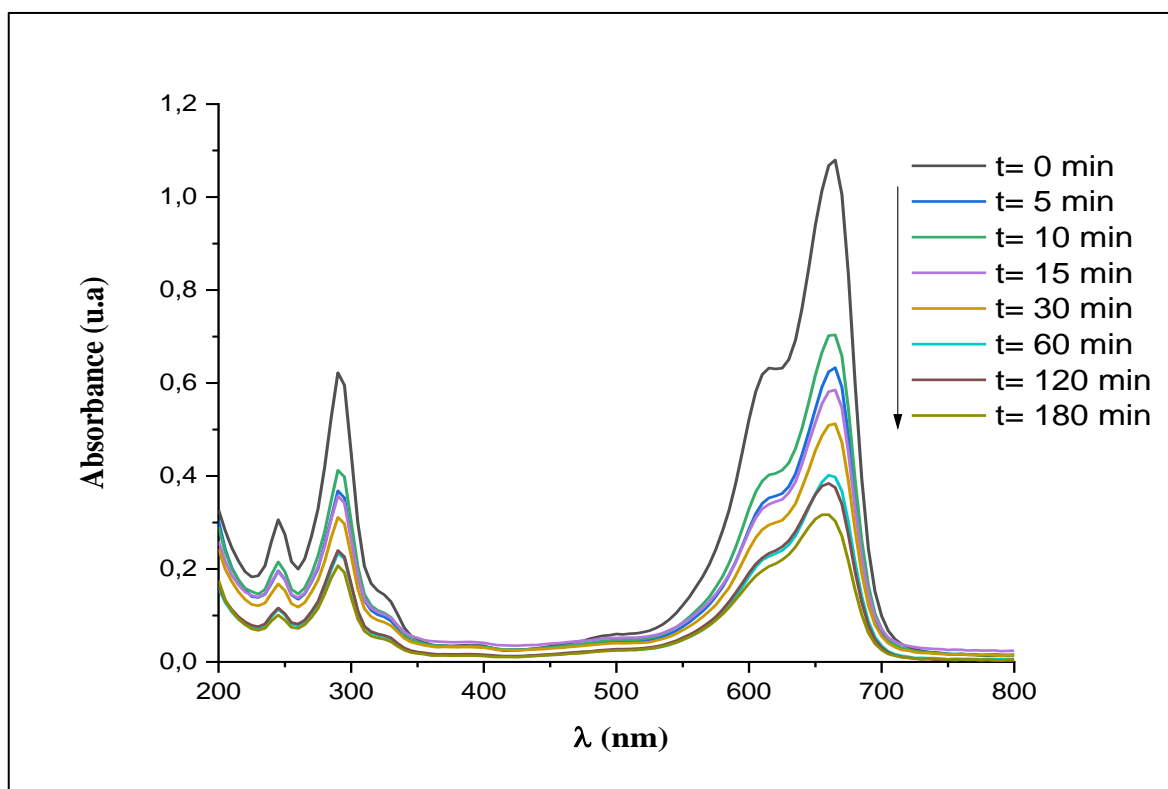


Figure III.9 : Spectre d'adsorption UV-vis de la dégradation photocatalytique du BM[BM]=8ppm, T= ambiante, MnO-ZnO/MWNTC 10%).

La (figure III.9) montre les spectres d'absorption UV-vis d'une solution de bleu de méthylène irradié sous lumière UV à 365 nm et en fonction du temps en présence de photocatalyseurs MnO-ZnO/MWNTC à 10 %. Une diminution remarquable de l'absorbance du BM à 665 nm au début de l'irradiation est observé suivit d'une légère diminution plus tard, ce qui suggère que la capacité des photocatalyseurs à dégrader le BM pourrait être affaibli par la formation des sous-produits de dégradation qui entrent en concurrence avec le BM pour réagir avec les espèces réactives, peut-être aussi dû à la recombinaison des paires (électron-trou) générés à la surface du photocatalyseur.

III.4.5. Cinétique de dégradation du BM sur les différents catalyseurs

La cinétique de dégradation du BM (8 mg/l) a été réalisée après une étape d'adsorption à l'obscurité durant 30 minutes de 150 ml de la solution du BM en présence de 0.5 g/L de différents catalyseurs (ZnO, MnO-ZnO, MnO-ZnO/x%MWNTC (x=1%,2%,5%,10%). Le suivi de la dégradation a été effectuer dans

les mêmes conditions de température et pH. Après les mesures des différentes concentrations a temps "t" nous avons tracé la courbe $C_t/C_0 = f(t)$ où :

$C_t/C_0 = f(t)$ (figure III.10).

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

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

L'ensemble des résultats est illustré sur la figure III.10.

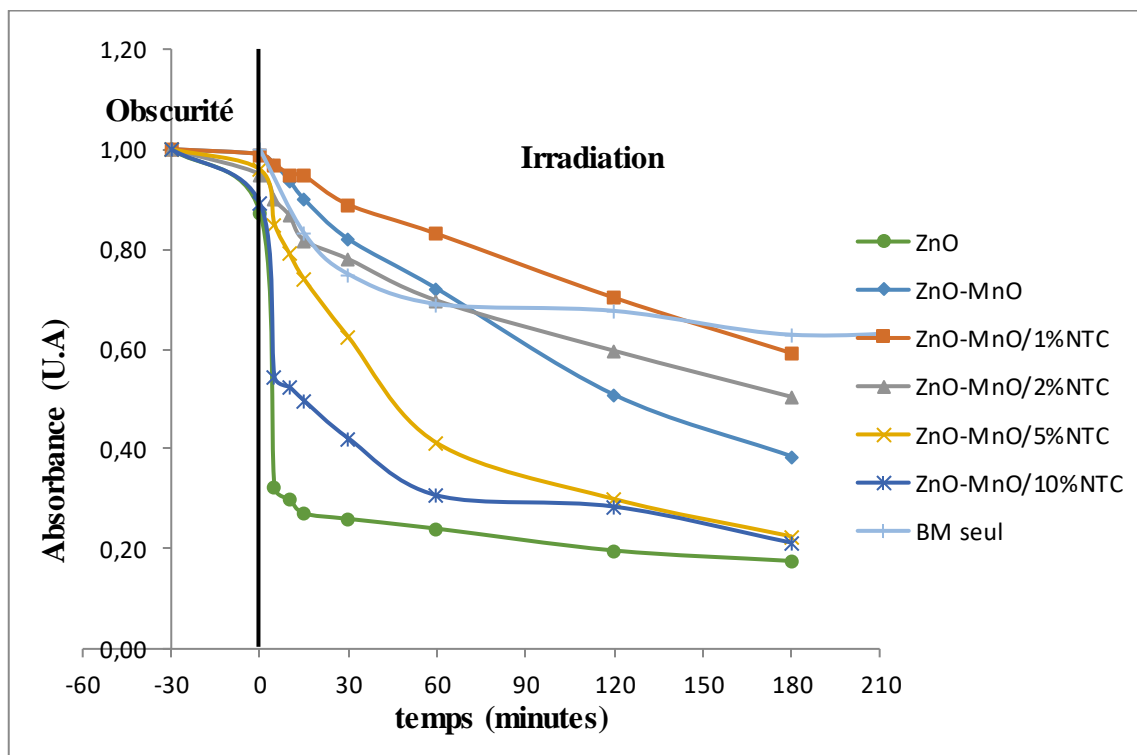


Figure III.10 : Cinétique de dégradation du BM sur les différents catalyseurs.

Les résultats indiquent que l'efficacité de la dégradation augmente en fonction de la concentration des MWCNTs. Au-delà de 120 min les résultats de la dégradation sont identiques pour les deux composites dopés avec 5 et 10 % de MWCNTs.

La comparaison de la constante de vitesse k (tableau III.5) entre les différents catalyseurs ZnO, MnO-ZnO et MnO-ZnO/X % MWNTCx-C (1% ,2% ,5% et 10 %) montrent une augmentation de la constante avec l'augmentation de pourcentage du dopant jusqu'au 5%, suivit d'une légère diminution à 10%, Cette diminution peut être expliquée par l'agglomération des nanotubes de carbone à la surface du composite ce qui réduit la surface du composite exposée à la lumière et par suite l'activité

photocatalytique. Les résultats obtenus montrent que la meilleure dégradation est obtenue par le composite MnO-ZnO/MWNTC dopé à 5%.

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

Ces droites sont décrites par équation :

$$\ln (C_t) = - k t + \ln (C_0)$$

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

Les valeurs des constantes de vitesse sont rassemblées dans le tableau III.5.

Tableau III.5: Les différentes constantes de vitesse des réactions de différent catalyseur.

| Composite | k (min ⁻¹) | R ² |
|------------------|------------------------|----------------|
| ZnO | 1,74 10 ⁻² | 0,991 |
| MnO-ZnO | 1,08 10 ⁻² | 0,968 |
| MnO-ZnO/NTC 1% | 1,25 10 ⁻² | 0,805 |
| MnO-ZnO /NTC 2% | 1,28 10 ⁻² | 0,952 |
| MnO-ZnO/NTC 5% | 1,47 10 ⁻² | 0,991 |
| MnO-ZnO/NTC 10 % | 1,04 10 ⁻² | 0,996 |

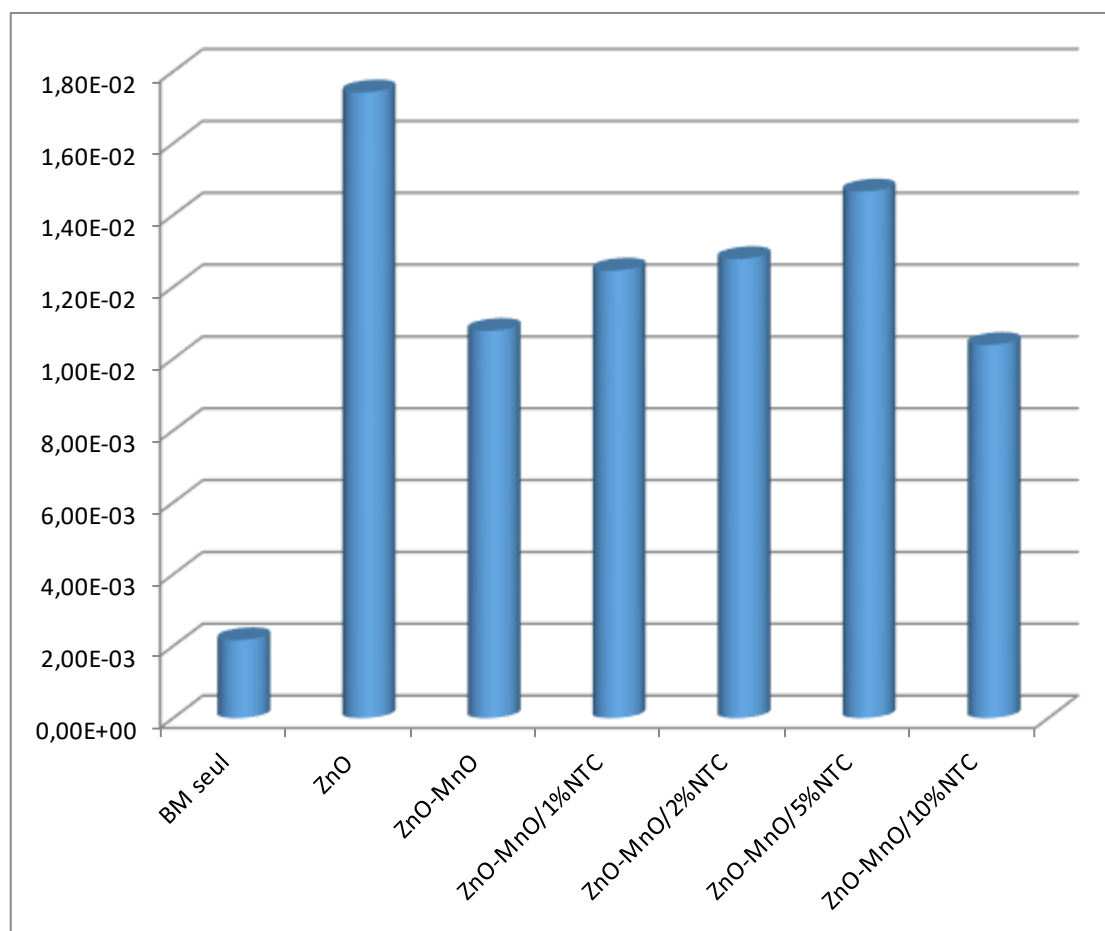


Figure III.11: Évaluation de constante de vitesse de différents catalyseurs.

III.5. Conclusion

En conclusion, les résultats expérimentaux démontrent la réussite de la synthèse du nanocomposite Mn-ZnO/MWCNTs. L'efficacité du composite et ces différents constituants a été évaluée sur la dégradation du colorant Bleu de Méthylène. L'ensemble des résultats ont montré que notre composite peut être considéré comme un bon matériau destiné à la dégradation des polluants organiques.

Conclusion générale

Conclusion Générale

L'objectif de notre étude était de synthétiser et caractériser un matériau composite à base de ZnO, Mn et MWNTC (Mn-ZnO/MWNTC) comme un matériau destiné à la dégradation photocatalytiques des polluants organiques.

Les nanocomposites MnO-ZnO/x%MWNTC (x=1%,2%,5%,10%) ont été préparés par le dopage de l'oxyde de zinc par le Mn comme ion métallique et les nanotubes de carbone (NTC) comme ajout non métallique par la méthode de coprécipitation.

La diffraction des rayons X par poudre a été utilisée pour caractériser les phases présente dans les composites synthétisés. L'interprétation des résultats confirme la réussite de la synthèse et la formation du phase ZnO würtzite.

L'analyse par fluorescence des rayonne X a été utilisée pour identifier la nature des métaux dans les composites synthétisés. Les résultats obtenus ont confirmé d'un côté la présence du manganèse dans les échantillons dopés, et de l'autre coté la pureté du ZnO.

La capacité photocatalytiques des composites a dégradé le polluant organique a été évaluer par la dégradation du colorant bleu de méthylène.

Les résultats ont montré que les composites synthétisés présentent une bonne capacité photocatalytiques dans la dégradation du BM.

La comparaison des résultats entre les différents catalyseurs ZnO, MnO-ZnO et MnO-ZnO/X % MWNTCx (1% ,2% ,5% et 10 %) montrent une augmentation de la constante de vitesse en fonction du pourcentage des MWNTCs jusqu'au 5%, suivit d'une légère diminution à 10%. Les résultats obtenus montrent que la meilleure dégradation est obtenue par le composite MnO-ZnO/MWNTC dopé à 5%.

L'ensemble des résultats ont montré que les composites MWNTCx (1% ,2% ,5% et 10 %) peuvent être considérer comme des bons matériaux pour la dégradation des polluants organique

Résumé

Résumé

Dans ce travail des nanocomposites photocatalytiques à base de ZnO, manganèse (Mn) et des nanotubes de carbone (MWCNTs) a été synthétisé par la méthode de coprécipitation avec succès. Les matériaux obtenus ont été caractérisés par La diffraction des rayons X par poudre et fluorescence des rayonne X. L'interprétation des résultats de la diffraction des rayons X confirme la réussite de la synthèse et la formation du phase ZnO würtzite. Les résultats de la fluorescence des rayonne X ont confirmé d'un la présence du manganèse dans les échantillons dopés, la pureté du ZnO. L'efficacité des composites a été évaluer dans la dégradation du colorant bleu de méthylène. Les résultats ont montré que les composites synthétisés présentent une bonne capacité photocatalytiques dans la dégradation du BM. Les résultats obtenus montrent que la meilleure dégradation est obtenue par le composite MnO-ZnO/MWNTC dopé à 5%. L'ensemble des résultats ont montré que les composites synthétisés peuvent être considérer comme des bons matériaux pour la dégradation des polluants organique.

Mots clés : ZnO, Nanotube de carbone, Manganèse, Diffraction des rayons X, fluorescence des rayonne X, Photocatalyse

Abstract

In this work, photocatalytic nanocomposites based on ZnO, manganese (Mn) and carbon nanotubes (MWCNTs) were successfully synthesized by the coprecipitation method. The resulting materials were characterized by X-ray powder diffraction and X-ray fluorescence. Interpretation of the X-ray diffraction results confirms the successful synthesis and formation of the ZnO würtzite phase. X-ray fluorescence results confirmed the presence of manganese in the doped samples and the purity of the ZnO. The effectiveness of the composites in degrading the methylene blue dye was evaluated. The results showed that the composites synthesized had a good photocatalytic capacity in the degradation of BM. The results obtained show that the best degradation is obtained by the MnO-ZnO/MWNTC composite doped at 5%. Overall, the results show that the composites synthesized can be considered as good materials for the degradation of organic pollutants.

Keywords: ZnO, Carbon nanotube, Manganese, X-ray diffraction, X-ray fluorescence, Photocatalysis

المخلص

في هذا العمل ، تم تصنيع المركبات النانوية التحفيزية الضوئية اعتمادا على أكسيد الزنك والمنغنيز (Mn) والأنابيب النانوية الكربونية (MWCNTs) بنجاح بواسطة طريقة الترسيب المشترك. تميزت المواد التي تم الحصول عليها بحيود مسحوق الأشعة السينية ومضان الأشعة السينية، ويؤكد تفسير نتائج حيود الأشعة السينية نجاح تركيب وتشكيل مرحلة ZnO würtzite. أكدت نتائج مضان الأشعة السينية وجود المنغنيز في العينات المخدرة، نقاء أكسيد الزنك. تم تقييم كفاءة المركبات في تحلل صبغة الميثيلين الزرقاء. أظهرت النتائج أن المركبات المحضرة لديها قدرة تحفيز ضوئي جيدة في تحليل أزرق الميثيلين. أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها أن أفضل تحلل يتم الحصول عليه بواسطة مركب MnO-ZnO / MWNTC المخدر بنسبة 5% وأظهرت جميع النتائج أن المواد المركبة يمكن اعتبارها مواد جيدة لتحليل الملوثات العضوية.

الكلمات الرئيسية: أكسيد الزنك ، الأنابيب النانوية الكربونية ، المنغنيز ، حيود الأشعة السينية ، مضان الأشعة السينية ، التحفيز الضوئي