

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

**UNIVERSITÉ de BLIDA 1**

**Faculté de Technologie**

**Département de Génie des Procédés**



# Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

**MASTER EN GENIE DES PROCEDES**

**Spécialité :** Matériaux et Produits Organiques Industriels

**Synthèse et caractérisation de nanoparticules d'oxyde de cuivre par voie hydrothermique en présence d'hydroxypropylcellulose.  
Application à la photodégradation du bleu de méthylène**

Présenté par :

- KOUDIL Fatma Zohra

- TCHANTCHANE Amina

Encadré par :

Mr FETTAKA Mohamed

Année universitaire 2015/2016

## REMERCIEMENTS

*Nous remercions Dieu le tout puissant de nous avoir donné la santé et nous avoir guidé vers la connaissance.*

*On voudrait tout d'abord exprimer notre profonde reconnaissance à notre promoteur Monsieur FETTAKA Mohamed, qui a dirigé notre travail : Sa présence, son aide ses et ses conseils nous ont permis de surmonter nos difficultés et de progresser dans notre étude.*

*Nos remerciements vont aussi aux membres du jury qui nous honneur de juger ce travail.*

*Nous adressons nos sincères remerciements à Monsieur DJALAB Abdelkader pour son aide son immense soutien dans tous les moments.*

*On voudrait également remercier tous les enseignants et le personnel du département de génie des procédés pour leur collaboration et leur aide.*

*Nos vifs remerciement s'adressent également à tous les ingénieurs de laboratoire techniciens du département de génie des procédés ainsi que ceux du département de chimie (faculté des sciences) de l'université de Blida pour leur gentillesse et les immenses services qu'ils nous ont rendu, on cite particulièrement: Nabil, Samia, Rachid, Fatiha, Nesrine.*

*Enfin, nous rendons hommage et nous exprimons nos reconnaissances à tous ceux qui ont contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce travail.*



## ملخص

في هذا العمل ، تم تحضير المركبات النانوية من أكسيد النحاس بطريقة الترسيب باستعمال نترات النحاس كمقدمة المعادن في ظل وجود سيترات الصوديوم كمرجع و هيدروكسي بروبيل السيللوز كعامل موازن. وتميزت النانوية باستخدام تقنية التحليل الطيفي FT-IR و حيود الأشعة السينية ( XRD ) ، وأظهرت التحليلات تشكيل جسيمات النانوية CuO . تم فحص النشاط الضوئي مع تدهور صورة الأزرق المثلين . ويتم تحليل المحلول من خلال الأشعة فوق البنفسجية المرئية. النشاط الضوئي لجسيمات النانوية من أكسيد النحاس المحضر في وجود البوليمر هي مماثلة لتلك المتاحة في السوق.

## Abstract

Cooper oxide nanostructures have been synthesized using sodium citrate as reducing agent and Hydroxypropylcellulose as morphology directing agent. Synthesized CuO microstructures are characterized using FTIR and XRD spectroscopic study. Effect of hydroxypropylcellulose-capping is observed for the particle crystallization and growth. It is also observed that the structural characteristics have strong dependence on capping molecular weight. Photocatalytic activities of the synthetic powders are investigated by monitoring the photochemical degradation of Methylene Blue. It has been observed their catalytic efficiency is similar than the commercial one.

## Résumé

Dans ce travail, des nanoparticules de l'oxyde de cuivre (CuO) ont été synthétisées avec la méthode de co-précipitation en utilisant le nitrate de cuivre comme précurseur en présence du citrate de sodium comme réducteur et l'hydroxypropylcellulose comme agent stabilisant. Les nanoparticules obtenues ont été caractérisées par la technique de spectroscopie FT-IR et la diffraction des rayon-x (DRX), les deux analyses ont montré la formation des NPs de CuO.

L'activité photocatalytique a été vérifiée avec la photo dégradation de bleu de méthylène. Les solutions sont analysées par UV-Visible. La photo-activité des NPs de CuO synthétisées en présence de polymère est similaire à ceux disponibles sur le marché.

**Mots clés :** Nanoparticules, oxyde de cuivre, voie hydrothermale, hydroxypropylcellulose, photocatalyse.



## APPENDICE

ATG : Analyse thermogravimétrique.

BM : Bleu de méthylène.

CuO (cit) : Oxyde de cuivre (citrate).

CuO (P) : Oxyde de cuivre (Polymère).

CuO (R) : Oxyde de cuivre (Référence).

CuSO<sub>4</sub>: Sulfate de cuivre.

DRX : Diffraction des Rayon X.

HPC : hydroxypropylcellulose.

HPC (hPM) : hydroxypropylcellulose (haut poids moléculaire).

HPMC: Hydroxypropylmethylcellulose

FT-IR : Infra Rouge a Transformée de Fourier.

LCST: Température de Solution Critique Inférieure.

NaBH<sub>4</sub>: Tetrahydruroborate de sodium.

NaCl: Clorure de sodium.

NPS: Nanoparticules.

Pd : Pourcentage de décoloration.

PEG: Poly Ethylène Glycol.

PPC: Poly propylene carbonate.

PVA: Poly (vinylalcool).

PVE: Poly (vinyléther).

PVP: Poly (*N*-vinyl-2-pyrrolidone).

UV-Vis : Ultra Violet-Visible.

ZnO: Oxyde de zinc.

Zn (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>: Acétate de zinc.

## LISTE DES ILLUSTRATIONS GRAPHIQUES ET TABLEAUX

	<b>Page</b>
<b>PARTIE (1) : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE</b>	
Figure 1.1 : Production mondiale des nanoparticules (a) et applications potentielles des NPS de CuO (b).	2
Figure 1.2 : Principe des processus chimiques de préparation des oxydes métalliques.	3
Figure 1.3: Schéma d'élaboration d'oxydes métalliques par voie de précipitation.	4
Figure 1.4 : Schéma d'élaboration d'oxydes métalliques par voie « sol-gel ».	4
Figure1.5 : Représentation schématique du mode de stabilisation électrostatique.	6
Figure1.6 : Représentation schématique du mode de stabilisation stérique.	7
Figure1.7 : Structures des principaux polymères synthétiques stabilisants de nanoparticules métalliques.	7
Figure1.8 : Structure chimique de l'hydroxypropylcellulose.	9
Figure1.9 : Formation du trouble et thermo-séparation au sein d'une solution aqueuse riche en matière active thermosensible.	9

## **PARTIE (2) : PARTIE EXPERIMENTALE**

### **CHAPITRE (1) : COMPORTEMENT EN PHASE ET PREPARATION DES OXYDES DE CUIVRE**

Figure 2.1.1 : Les aspects trouble et laiteux correspondant aux différents HPC.	12
Figure 2.1.2 : Variation des points de trouble en fonction des concentrations des systèmes HPC.	13
Figure 2.1.3 : Aspects des précipitations des solutions soumises au chauffage à différentes concentrations en $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ .	14
Figure 2.1.4 : Schéma du protocole de synthèse d'oxyde de cuivre.	16
Figure 2.1.5 : Protocole de synthèse d'oxyde de cuivre en présence de l'HPC.	18
Figure 2.1.6 : Thermogramme du culot HPC (hPM).	19
Figure 2.1.7: Thermogramme du culot issu de l'association HPC (hPM)/précurseur.	20

## CHAPITRE (2) : CARACTERISATION DES OXYDES METALLIQUES

Figure 2.2.1 : Spectres IR de CuO(R) et CuO (cit) : synthétisé.	23
Figure 2.2.2 : Spectres IR de CuO (R) et CuO (P) : avec polymère (hPM).	24
Figure 2.2.3 : Spectres IR de CuO synthétisé avec différents poids moléculaire de HPC.	25
Figure 2.2.4 : Spectres IR de CuO calciné à 600°C et 800 °C.	25
Figure 2.2.5 : Diffractogramme de CuO(R).	26
Figure 2.2.6 : Diffractogramme de CuO (cit).	27
Figure 2.2.7 : Diffractogramme de CuO (polym).	27
Figure 2.2.8: Diffractogramme de CuO (R): bleu, CuO (cit): noir, CuO (polym):rouge	28
Figure 2.2.9 : Illustration montrant la définition de $\beta$ à partir du pic de diffraction des rayons X.	29

## CHAPITRE (3) : APPLICATION DES OXYDES DE CUIVRE A LA PHOTOCATALYSE

Figure 2.3.1 : Applications de la photo-catalyse.	32
Figure 2.3.2 : Les étapes d'une réaction catalytique hétérogène.	33
Figure 2.3.3 : Structure moléculaire du bleu de méthylène.	34
Figure 2.3.4 : Cinétique typique de la décoloration des solutions de BM en présence de CuO.	35
Figure 2.3.5 : Dégradation de BM+H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> et BM +CuO(R) en fonction de temps.	36
Figure 2.3.6 : Evolution des absorbances (a) et des pourcentages de décoloration (a) du BM en fonction du temps pour les échantillons à base de CuO (R) et sans CuO.	37
Figure 2.3.7: Dégradation de BM+CuO (cit) et BM+CuO(polym) en fonction de temps.	37
Figure 2.3.8 : Evolution des absorbances (b) et des pourcentages de décoloration (a) du BM en fonction du temps pour les échantillons à base de CuO (cit) et CuO (HPC).	38

**LES TABLEAUX :**

**PARTIE (1) : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE**

Tableau 1 : La nature des précurseurs de cuivres utilisés dans la synthèse des NPs par réduction. 8

**PARTIE (2) : PARTIE EXPERIMENTALE**

**CHAPITRE (1) : COMPORTEMENT EN PHASE ET PREPARATION DES OXYDES DE CUIVRE**

Tableau 2.1 : Les températures de précipitation des systèmes  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  /citrates/ NaOH à différentes concentrations de précurseur en fonction de la température. 14

**CHAPITRE (2) : CARACTERISATION DES OXYDES METALLIQUES**

Tableau 2.2.1 : Taille moyenne des cristallites de CuO (R). 29

Tableau 2.2.2 : Taille moyenne des cristallites de CuO (cit). 30

Tableau 2.2.3 : Taille moyenne des cristallites de CuO (polym). 30

## TABLE DES MATIERES

<b>PARIE 1 : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE</b>	<b>Page</b>
1.1. Les principales méthodes chimiques de synthèse de nanoparticules d'oxydes métalliques.	2
1.2. La stabilité des particules métalliques sous forme colloïdale.	5
1.2.1. La stabilisation électrostatique.	5
1.2.2. La stabilisation stérique.	6
1.3. Le caractère thermo-associatif du HPC et la notion de point de trouble.	9
 <b>PARTIE 2 : PARTIE EXPERIMENTALE</b>	
<b>CHAPITRE (1) : COMPORTEMENT EN PHASE ET PREPARATION DES OXYDES DE CUIVRE</b>	
2.1.1 Détermination des températures de trouble.	11
2.1.2 Comportement des systèmes : $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ /citrate/NaOH/eau.	14
2.1.3 Synthèse d'oxyde de cuivre CuO.	15
2.1.3.1 Préparation de l'oxyde métallique sans l'utilisation du polymère.	15
2.1.3.2 Préparation de l'oxyde métallique avec l'utilisation du polymère.	17
2.1.4 Analyse thermogravimétrique.	19
 <b>CHAPITRE (2) : CARACTERISATION DES OXYDES METALLIQUES</b>	
2.2.1. Caractérisation par spectroscopie FTIR.	22
2.2.1.1. L'effet du stabilisant.	24
2.2.1.2. L'effet du poids moléculaire du stabilisant HPC.	25
2.2.1.3. L'effet de la température de calcination.	25
2.2.2. Caractérisation par diffraction des rayons X.	26

## **CHAPITRE(3) : APPLICATION DES OXYDES DE CUIVRE A LA PHOTOCATALYSE**

2.3.1. Les principaux types de photocatalyse.	31
2.3.2. Applications de la photo-catalyse.	32
2.3.3. Mécanisme de la photocatalyse – effet du peroxyde d’hydrogène.	33
2.3.4. Protocole expérimental des essais de photodégradation du BM.	34
2.3.5. Résultats et discussions de l’analyse spectroscopique UV-Visible.	35
2.3.6. Conclusion.	38

### **CONCLUSION GENERALE**

### **ANNEXE**

### **LA BIBLIOGRAPHIE GENERALE**

## INTRODUCTION

L'intérêt pour les matériaux de taille nanométrique d'une manière générale et aux nanoparticules d'oxydes métalliques de façon particulière n'a cessé de croître ces vingt dernières années. Cette caractéristique dimensionnelle confère à ces matériaux des propriétés ou des comportements particuliers qui sont utilisés pour de nouvelles applications technologiques en tant que capteurs optiques, marqueurs chimiques et biologiques ainsi que dans la catalyse [1].

Désormais, les nanomatériaux ne sont plus seulement confinés dans les laboratoires de recherche, mais sont aujourd'hui intègres dans de nombreux procédés industriels et participent à la composition d'une grande variété de produits ou systèmes utilisés dans la vie courante (crèmes solaires, textiles, aliments, domaine des transports, etc...). Ces nanomatériaux sont présents dans des secteurs aussi variés que le bâtiment, l'automobile, l'emballage, la chimie, l'environnement, l'électronique, le stockage et la production de l'énergie ou la santé [2].

Les propriétés des nanoparticules d'oxydes métalliques varient notamment selon leur mode de synthèse, leur taille, leur surface spécifique ou encore leur morphologie. En plus, les nanoparticules présentent l'inconvénient majeur de s'agréger lorsqu'elles sont en solution, du fait des interactions de types Van der Waals qui existent entre elles. La taille des agrégats n'est plus contrôlée et elles perdent alors leurs propriétés. Pour empêcher l'agglomération des nanoparticules, la présence d'un agent stabilisant comme les polymères, localisé à leur surface est nécessaire.

L'utilisation de polymères synthétiques tel que le polyvinylpyrrolidone (PVP) a été largement étudiée mais une nouvelle tendance s'oriente vers l'application des biopolymères [3]. C'est dans cette direction que s'inscrit ce projet qui consiste à élaborer des nanoparticules d'oxyde de cuivre synthétisées par voie hydro-thermique et stabilisées par l'incorporation d'un polysaccharide qu'est l'hydroxypropylcellulose.

Ainsi, le plan de ce mémoire se présente en deux principales parties :

- La première partie concerne une étude bibliographique décrivant d'abord l'intérêt des oxydes métalliques à l'échelle de nanoparticules ainsi que leurs différentes méthodes de préparation. Une attention particulière est accordée aux méthodes chimiques ainsi qu'aux associations polymère-oxydes métalliques.
- La seconde partie est consacrée à la partie expérimentale qui est conçue en trois chapitres ; le premier consacré à la préparation d'oxydes métallique CuO; le deuxième à la caractérisation et le troisième à la vérification de leur activité photocatalytique dans la dégradation d'un colorant organique.

## **PARTIE 1 : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE**

La synthèse des oxydes métalliques a suscité une attention particulière depuis les années soixante pour l'élaboration de nouveaux matériaux avec des propriétés spécifiques. Comme le nombre d'articles publiés peut être considéré comme un indicateur précoce de l'utilisation future des NPs, ISI Web of Science (Institute for Scientific Information) a été utilisé pour recueillir des données sur les applications actuelles et potentielles d'Ag, ZnO et CuO NPs.

L'analyse des données recueillies a montré que la majorité des articles publiés concerne les applications de Ag NPs (7,699 papiers, 59%), suivis par ZnO (4.640 papiers, 36%) et, enfin, CuO NPs (690 papiers, 5%) (fig1.1). Dans cette étude, nous nous intéressons à la synthèse de nanoparticules d'oxyde de cuivre. Quoique les nanoparticules de CuO sont fabriquées en quantités plus faibles par rapport à d'autres nanoparticules, elles couvrent une zone d'application non négligeable dans :

- La conception de capteurs de gaz [4].
- Les procédés catalytiques [5].
- L'électronique (les cellules solaires et des batteries au lithium) [6].
- L'inhibition de la croissance des micro-organismes et exercent des propriétés antivirales [7]. Pour ces raisons, les NPs de CuO ont été utilisés dans des masques, des pansements et des chaussettes pour leur conférer des propriétés biocides [8].

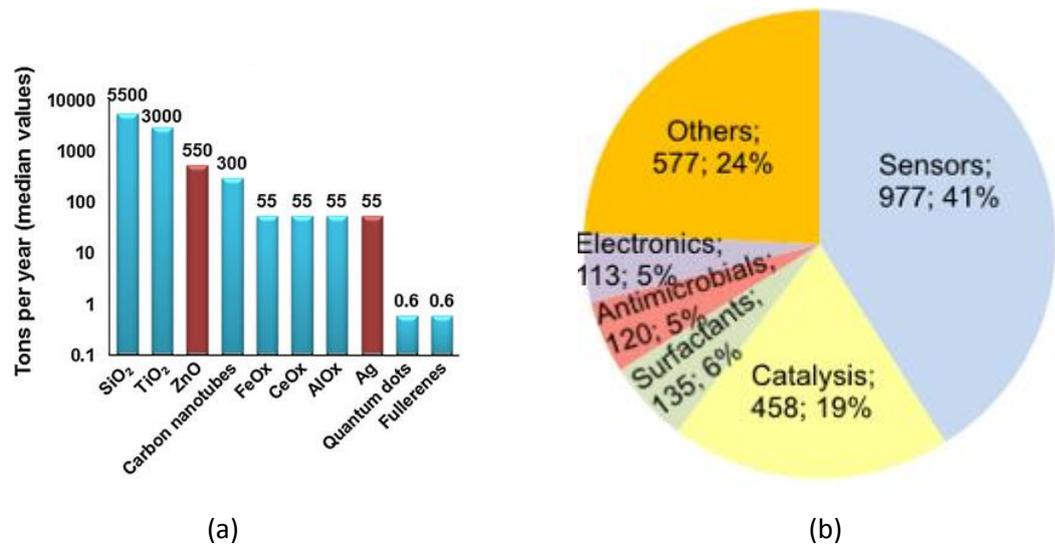


Figure 1.1. Production mondiale des nanoparticules (a) et applications potentielles des NPS de CuO (b) [9].

Dans cette étude, nous nous intéressons à la synthèse de nanoparticules d'oxyde de cuivre. Plusieurs méthodes d'élaboration sont décrites dans la littérature et sont divisées en deux grandes familles : les méthodes physiques et chimiques. Dans le premier cas, il s'agit notamment des techniques de condensation de gaz, de décomposition thermochimique de précurseurs organométalliques dans des réacteurs de flamme, et d'autres procédés d'aérosol. La voie chimique, en phase liquide, a été également reconnue comme une autre voie possible d'élaboration de nano-objets comme la méthode de précipitation, le procédé « sol-gel » et la microémulsion. Dans tous les cas, l'objectif d'une méthode donnée consiste à maîtriser les textures des matériaux.

### **1.1. Les principales méthodes chimiques de synthèse de nanoparticules d'oxydes métalliques:**

La méthode chimique d'association est une réduction chimique de précurseur moléculaire aboutissant à la formation d'atomes métalliques. Ces derniers subissent alors deux étapes successives de nucléation et de croissance donnant ainsi des agrégats de quelques nanomètres (fig1.2).

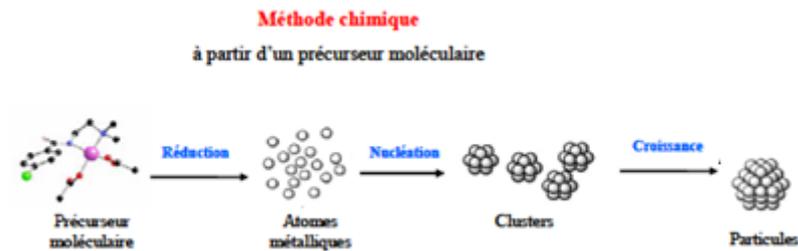


Figure 1.2 : Principe des processus chimiques de préparation des oxydes métalliques.

Le sel métallique est réduit pour donner des atomes métalliques de valence zéro qui entrent en collision en solution avec des ions, atomes ou clusters afin de former un noyau stable irréversible. Le diamètre de ces noyaux dépend de la force des liaisons métal-métal et de la différence entre les potentiels d'oxydo-réduction du sel métallique et de l'agent réducteur utilisé. Au cours de cette étape de nucléation, aucun contrôle chimique n'est exercé.

Les principales méthodes chimiques d'élaboration de nanoparticules d'oxyde métallique décrites dans la littérature sont au nombre de trois, à savoir:

- La précipitation: C'est l'une des méthodes les plus conventionnelles pour la préparation de nanoparticules d'oxydes métalliques pour sa simplicité de mise en œuvre et son coût peu onéreux. Celle-ci met en jeu des sels précurseurs dissous (généralement des chlorures ou des nitrates). Les oxydes métalliques se forment et précipitent en général dans l'eau par ajout d'une solution basique comme une solution d'hydroxyde de sodium ou un hydroxyde d'ammonium.

Les sels chlorés résultant (NaCl ou NH<sub>4</sub>Cl) sont ensuite lavés et éliminés et l'hydroxyde métallique est calciné après filtration et lavage pour obtenir la poudre finale [11,12].

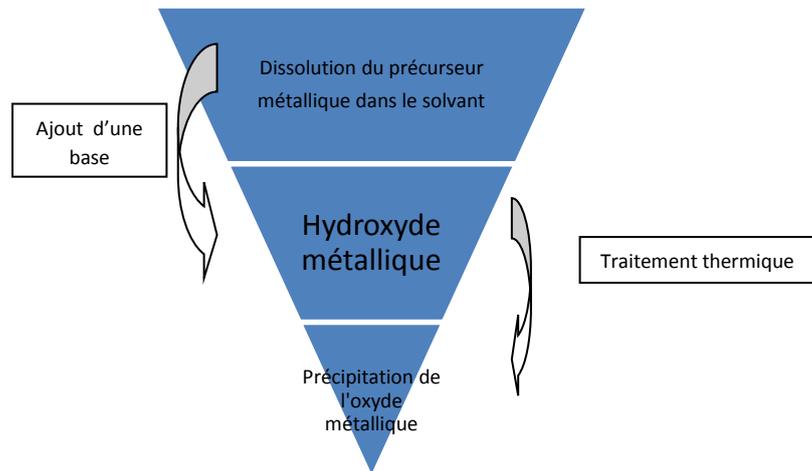


Figure 1.3: Schéma d'élaboration d'oxydes métalliques par voie de précipitation.

- La méthode « sol-gel » : ce procédé correspond à la transformation d'un système liquide appelé « sol » vers un état colloïdal appelé «gel». Le sol correspond à la dispersion d'un précurseur organométallique ou d'un sel dans un solvant organique (méthanol, éthanol). Le passage du «sol» au «gel» s'effectue dans un premier temps par une série de réactions d'hydrolyse et de polymérisation inorganique pour former une suspension colloïdale et dans un deuxième temps par un processus de vieillissement (fig1.4). L'état solide est obtenu par calcination du « gel » [13].

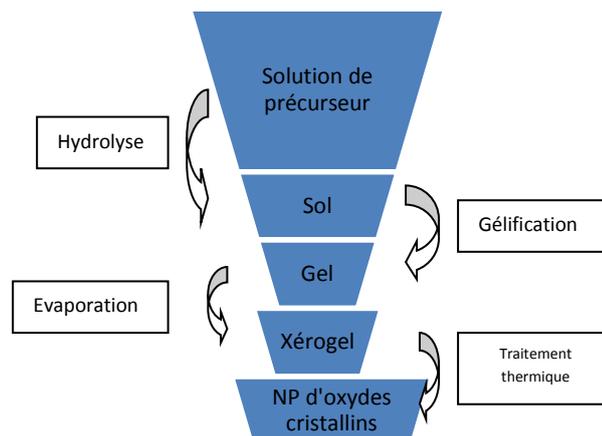


Figure 1.4 : Schéma d'élaboration d'oxydes métalliques par voie « sol-gel ».

- La méthode de microémulsion : Cette approche, la plus récente, un tensioactif est dissout dans un solvant organique pour former des micelles inverses. En présence

d'eau, les groupes polaires des molécules de tensioactifs s'organisent autour de petites gouttes d'eau entraînant la dispersion de la phase aqueuse dans une phase continue d'huile. Ainsi, les précurseurs en solution dans l'eau peuvent être convertis en nanoparticules insolubles ; l'élimination du solvant et des calcinations ultérieures permettent l'obtention du produit final [14].

## **1.2. La stabilité des particules métalliques sous forme colloïdale:**

La mise en solution de ces particules obtenues par ces mécanismes de formation a montré que les colloïdes métalliques ne sont pas stables d'un point de vue cinétique et qu'ils ont tendance à s'agréger vers le métal massif. Cette agglomération est un processus non désiré entraînant la perte des propriétés physicochimiques et nanométriques associées aux particules. Ainsi, l'utilisation d'agents stabilisants capables d'interagir avec la surface est nécessaire afin de limiter ces phénomènes d'agrégation.

Afin de palier le phénomène d'agrégation des nanoparticules qui risque d'inhiber leurs propriétés, des adjonctions d'agents stabilisants ont été employées. Ceux-ci, s'auto-organiseront autour des nanoparticules par l'établissement d'interactions covalentes entre le stabilisant et la surface des nanoparticules.

Il existe trois types de stabilisation des nanoparticules: 1) la stabilisation électrostatique par des anions et des cations adsorbés à la surface, 2) la stabilisation stérique par de larges molécules encombrées comme les polymères ou les ligands et 3) la stabilisation électrostérique combinant les effets stériques et électrostatiques

### **1.2.1. La stabilisation électrostatique :**

Des ions adsorbés à la surface métallique tels que les halogénures, les carboxylates ou les polyoxoanions en solution aqueuse et leurs contre-anions respectifs, forment une double couche ionique autour de la particule à l'origine d'une stabilisation électrostatique (fig1.5). Il se crée ainsi une répulsion coulombienne entre les clusters métalliques. En effet, la stabilisation électrostatique est le résultat essentiellement de l'adsorption de molécules

chargées à la surface des NPs, ce qui entraîne une répulsion entre les particules de même charge.

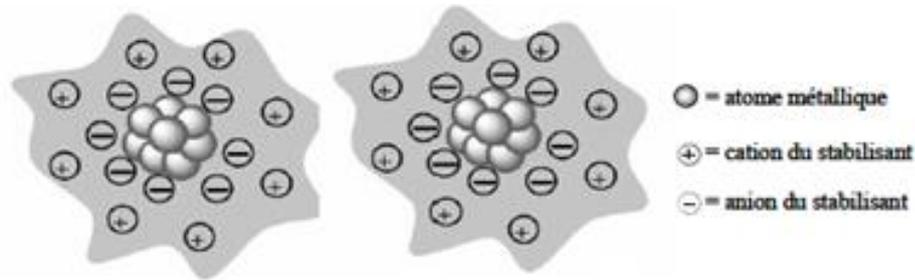


Figure 1.5 : Représentation schématique du mode de stabilisation électrostatique.

Notons que la synthèse des nanoparticules dans l'eau consiste également à opérer la réduction des sels métalliques directement dans l'eau. Dans ce cas on utilise le plus souvent des molécules organiques, qui servent à la fois de réducteur et de stabilisant [15]. L'ion citrate joue un rôle non seulement comme un agent stabilisant, mais également comme un agent réducteur [16]. Le faible pouvoir réducteur de tricitrate de sodium nécessite une augmentation de la température pour la préparation des NPs de cuivre.

### 1.2.2. La stabilisation stérique :

La répulsion stérique est un autre moyen de protéger les NPs de l'agrégation. En effet, les ligands organiques (polymères) ou de macromolécules (copolymères, dendrimères) adsorbés à la surface des NPs forment une couche protectrice. Cette couche interdit la mise en contact directe des surfaces des particules. Si l'épaisseur de la couche est suffisante, les forces de Van der Waals sont trop faibles pour attirer les particules. Contrairement à la stabilisation électrostatique (en milieux aqueux), la stabilisation stérique est efficace en milieu organique ou aqueux [17]. L'utilisation de polymères amphiphiles a constitué la solution la plus convenable.

En effet, l'adsorption de macromolécules, comme les polymères, les oligomères ou les dendrimères, à la surface des particules forme une couche protectrice (fig 1.4). Cette

dernière empêche l'agglomération des particules de deux manières différentes: 1) le mouvement est restreint dans l'espace inter-particule causant une diminution de l'entropie et une augmentation de l'énergie libre et 2) la forte concentration d'agents stabilisants dans cet espace empêche les deux couches de s'interpénétrer.

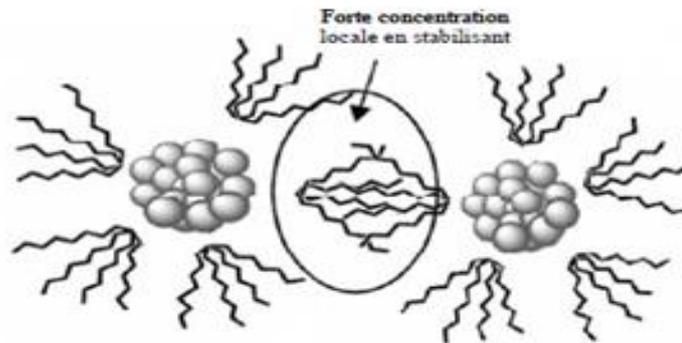


Figure1.6 : Représentation schématique du mode de stabilisation stérique.

Les polymères sont très souvent utilisés pour la stabilisation et/ou la synthèse des nanoparticules dans l'eau. Ils peuvent s'adsorber à la surface des nanoparticules et empêcher stériquement et/ou électrostériquement leur agrégation. On note que dans le cas des polymères, plusieurs situations peuvent avoir lieu : le polymère peut simplement complexer le sel métallique, ou jouer le rôle d'un complexant et d'un agent réducteur à la fois ou encore s'adsorber sur des nanoparticules pré-synthétisées [18].

Les polymères fréquemment rencontrés et utilisés pour créer une barrière stérique entre les particules sont le poly (*N*-vinyl-2-pyrrolidone) (PVP), le poly (vinylalcool) (PVA), le poly (vinyléther) (PVE) ou les cyclodextrines (fig 1.6)

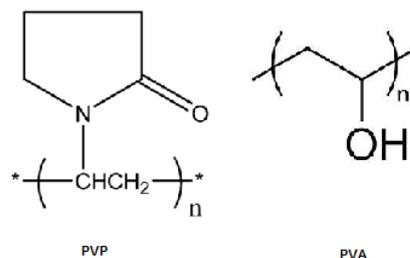


Figure1.7 : Structures des principaux polymères synthétiques stabilisants de nanoparticules métalliques.

Enfin, le tableau 1 regroupe les synthèses typiques de nanoparticules d'oxydes métalliques à différentes utilisations des précurseurs, stabilisants et milieux réactionnels.

**Tableau 1. La nature des précurseurs de cuivres utilisés dans la synthèse des NPs par réduction.**

Oxyde métallique	Précurseur de métal	Réducteur	Solvant	Stabilisant(s)	Référence
CuO	CuSO <sub>4</sub>	NaBH <sub>4</sub> /Citrates	Eau	-	2012 [19]
	CuSO <sub>4</sub>	NaOH	Eau	-	2015 [20]
	CuCl <sub>2</sub>	NH <sub>4</sub> OH	Eau	PPC	2012 [21]
ZnO	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NH <sub>4</sub> OH	Eau	PEG/PVP	2013 [22]
	ZnCl <sub>2</sub>	NaOH	Méthanol/Eau	HPMC	2013 [23]
	Zn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Eau	PEG	2009 [24]

En ce qui nous concerne, notre intérêt s'est porté sur l'application d'un éther cellulosique hydrosoluble, en tant que stabilisants de nanoparticules d'oxyde de cuivre en milieu aqueux. En effet, parmi les polysaccharides existant sur le marché, l'hydroxypropylcellulose présente la particularité d'être un polymère hydrosoluble et à caractère thermo-associatif [25].

La stabilisation par l'hydroxypropylcellulose devrait apporter un certain nombre d'avantages par ses propriétés de thermo-agrégation. D'abord sa structure macromoléculaire doit contribuer à une stabilisation par effet stérique d'une part et ses domaines hydrophobes au chauffage à provoquer la formation de pores dans les mésophases métalliques.

### 1.3.Le caractère thermo-associatif du HPC et la notion de point de trouble:

L'hydroxypropylcellulose est défini comme étant un polymère amphiphile, il est constitué d'un squelette macromoléculaire hydrophile portant un nombre de groupements très hydrophobes. En solution aqueuse, les groupes hydrophobes ont tendance à se regrouper, donnant à ces polymères un caractère associatif [25].

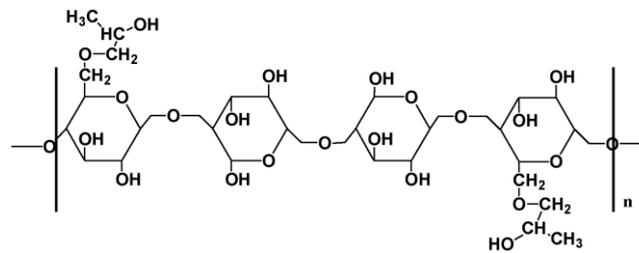


Figure1.8 : Structure chimique de l'hydroxypropylcellulose.

Ces polymères s'associent de façon à minimiser le contact entre l'eau et leurs groupes hydrophobes. Ce processus conduit à des réticulations physiques temporaires qui sont des jonctions intra et intermoléculaires réversibles. De tels réseaux influencent de façon très significative le comportement rhéologique des solutions aqueuses [26].

Le point de trouble peut constituer une caractéristique pour plusieurs systèmes aqueux qui ont la particularité de se séparer quand la température s'élève [27].

Le caractère amphiphile affecte aux dérivés cellulosiques une thermosensibilité qui se traduit par une transition de phase au chauffage (fig1.9) qui est un passage d'une phase isotrope à une autre anisotrope à une certaine température. Cette température est définie comme étant le point de trouble.

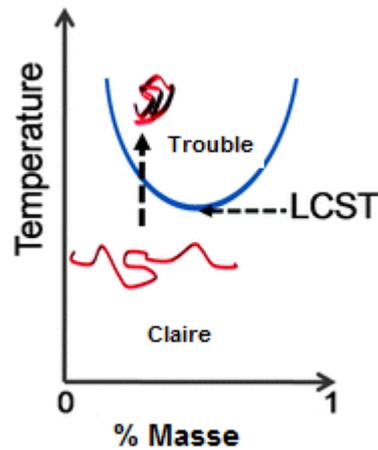


Figure 1.9 : Formation du trouble et thermo-séparation au sein d'une solution aqueuse riche en matière active thermosensible.

Afin de réaliser l'objet suscité dans l'introduction, la partie expérimentale va s'articuler d'abord sur l'examen du comportement en solution aqueuse d'un panel de HPC d'origine industrielle disponible sur le marché. Ceci permettra d'évaluer les types de transition et les températures de transition propres à chaque système et d'en choisir le plus convenable. On abordera ensuite à l'élaboration du procédé de préparation des particules de l'oxyde de cuivre, en milieu citrate, et en utilisant comme précurseur métallique le nitrate de cuivre. Une caractérisation physico-chimique de la poudre obtenue en suivra et on finira par son application dans le domaine de la photodégradation d'un colorant organique.

**PARTIE 2 :**  
**CHAPITRE 1 : COMPORTEMENT EN PHASE ET PREPARATION DES**  
**OXYDES DE CUIVRE**

Notre plan de travail consiste d'abord à choisir le polymère adéquat visé pour la préparation de l'oxyde métallique. La voie de synthèse étant celle de la co-précipitation hydrothermique, alors la bonne stratégie est d'opter pour un polysaccharide thermorépondant et plus particulièrement thermo-séparatif. Le marché présente une multitude de dérivés cellulosiques à différentes caractéristiques. Pour notre part, on s'est proposé un panel d'hydroxypropylcellulose HPC, les plus disponibles, et à différents poids moléculaires afin de leur étudier le comportement en phase et d'en décrocher le plus convenable à la partie synthèse.

On s'est limité à trois HPC, de chez Sigma Aldrich, qui seront identifiés par les notations commerciales suivantes:

- **HPC (hPM)** : HPC (haut poids moléculaires)
- **HPC (EXF)**
- **HPC (EF)**

**2.1.1. Détermination des températures de trouble :**

La vérification du caractère LCST des trois systèmes suscités, doit passer impérativement par la détermination des points de trouble selon le protocole suivant :

Chaque dérivé cellulósique HPC (hPM, EXF et EF) est mis en solution, dans l'eau pure, à des concentrations variant de 4 à 15% (en masse) et sous les conditions de préparation suivantes :

- Une agitation modérée pendant 24h.

- Une nuit conservation à une température de 5°C.
- On met les solutions dans des tubes en verre bien fermés puis on les plonge dans un bain thermostat en augmentant graduellement la température (2°C/5min) jusqu'à 80°C.
- On suit visuellement l'aspect de ces solutions.

Pendant le chauffage, On remarque qu'il y a un trouble suivi par une formation d'une phase laiteuse pouvant virer vers une précipitation pour tous les HPC (fig 2.1.1). En ce qui concerne l'aspect laiteux, on ne peut dire que c'est un prolongement de l'aspect trouble. Il est provoqué par le processus de déshydratation ou les chaînes sont plus dégarnies des molécules d'eau ce qui confère aux solutions correspondantes un aspect plus trouble, qu'on qualifie de laiteux.

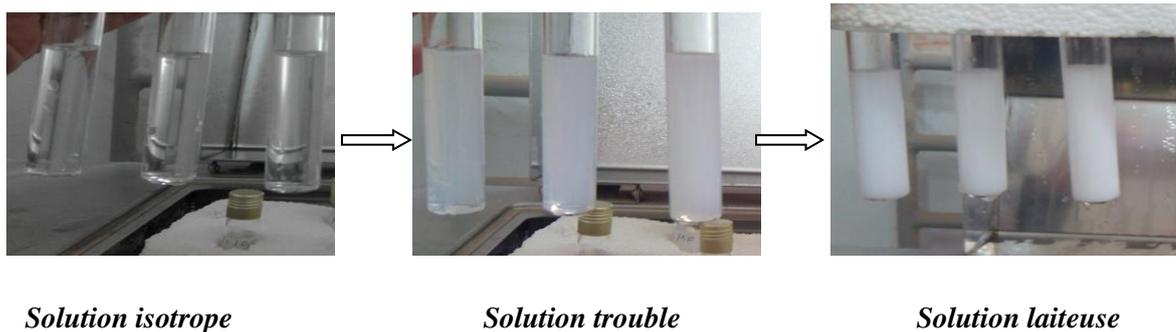


Figure 2.1.1 : Les aspects trouble et laiteux correspondant aux différents HPC.

La figure 2.1.2 reprend les points de trouble des trois systèmes qui montrent une dépendance vis - à- vis de la concentration en polymère et plus particulièrement de la masse molaire. Ainsi, plus la concentration en polymère et le poids moléculaire sont élevés plus les températures de transition deviennent faibles. Parmi les trois dérivés proposés, HPC (hPM) semble être le plus adéquat pour une précipitation en milieu aqueux dans les conditions les plus douces.

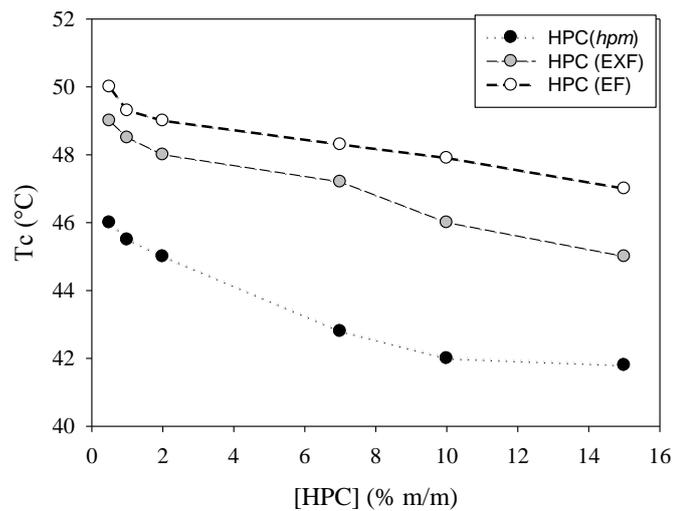


Figure 2.1.2 : Variation des points de trouble en fonction des concentrations des systèmes HPC.

Après avoir choisi le polysaccharide destiné à la réaction hydrothermique, il est devenu impératif de situer le comportement de ce système thermorépondant en présence des ingrédients nécessaires à la préparation de l'oxyde métallique. Les composantes de la réaction se résument en quatre éléments, à savoir:

- Le solvant : eau
- Le précurseur métallique :  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$
- Le réducteur : NaOH
- Le stabilisant : Tri-citrates de Sodium

Des séries de préparation ont été alors engagées en vue d'optimiser la phase précipitée issue de la réduction de l'ion cuivrique par voie hydrothermique. Les effets de la concentration du précurseur, du stabilisant, du réducteur et bien évidemment de la température ont été pris en considération. Une fois ces conditions arrêtées, le polysaccharide est introduit pour une éventuelle modification de la morphologie des nanoparticules CuO synthétisées.

### 2.1.2. Comportement des systèmes : Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/citrates/NaOH/eau

En fixant la concentration en tricitrate de sodium et NaOH à : 0.2M, la concentration en précurseur métallique Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> a été choisi dans la gamme allant de 0,05 à 0,5M. Les solutions correspondantes ont été laissées sous agitation pendant 24h puis au repos à température 5°C toute une nuit.

Les solutions à 0,1 ; 0,2 et 0,5M ont fait apparaître des précipités bleus (fig 2.1.3). Puisqu'elles sont prévues pour une réaction hydrothermique, une évaluation de leur comportement vis-à-vis de la température s'est imposée. Les solutions considérées sont alors plongées dans un bain avec une programmation de chauffage.

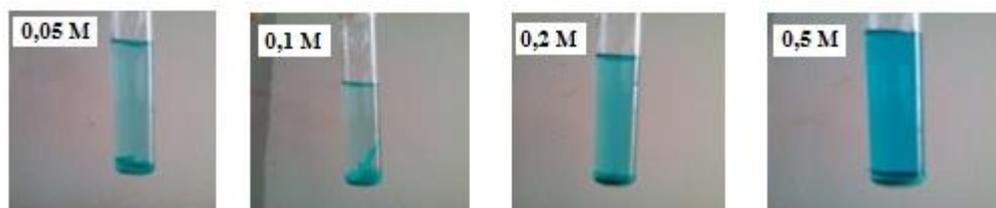


Figure 2.1.3 : Aspects des précipitations des solutions soumise au chauffage à différentes concentrations en Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

Selon la concentration en nitrate de cuivre, les températures de précipitation varient entre 45 et 49°C (Tableau 2.1). Ces températures coïncident avec les températures de trouble de HPC (hPM) ; ce qui pourrait constituer un moyen pour réaliser la co-précipitation ciblée en introduisant ce travail.

**Tableau 2.1 : Les températures de précipitation des systèmes Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> /citrates/ NaOH à différentes concentrations de précurseur en fonction de la température**

Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> M	0,05	0,1	0,2	0,5
T précipitation (°C)	49.2°	48,0	47,0	45,0

Sur la base de ces résultats, il convient d'aborder la préparation des oxydes métalliques avec les proportions de chaque constituant de la synthèse par voie hydrothermique et bien entendu avec et la température.

### **2.1.3. Synthèse d'oxyde de cuivre CuO :**

#### **2.1.3.1. Préparation de l'oxyde métallique sans l'utilisation du polymère**

Sur la base des résultats développés, La synthèse de CuO est effectuée en milieu aqueux en présence de tricitrate de sodium selon le protocole illustré dans la figure 2.1.4 Au cours du chauffage, on remarque une formation d'un précipité bleu à une température de 55°C. La fraction précipitée devient de plus en plus consistante avec le temps et le prolongement du chauffage. La couleur bleue du précipité (fig 2.1.4) est attribué dans la littérature à l'hydroxyde de cuivre  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  [11,12].

A la fin on a obtenu une quantité considérable de précipité après filtration, La poudre récupérée est séchée à une température d'environ 100°C pendant 2h. Le solide obtenu est ensuite calciné à 600°C durant 5h (4°C/mn). [Voir partie : analyse thermogravimétrique]

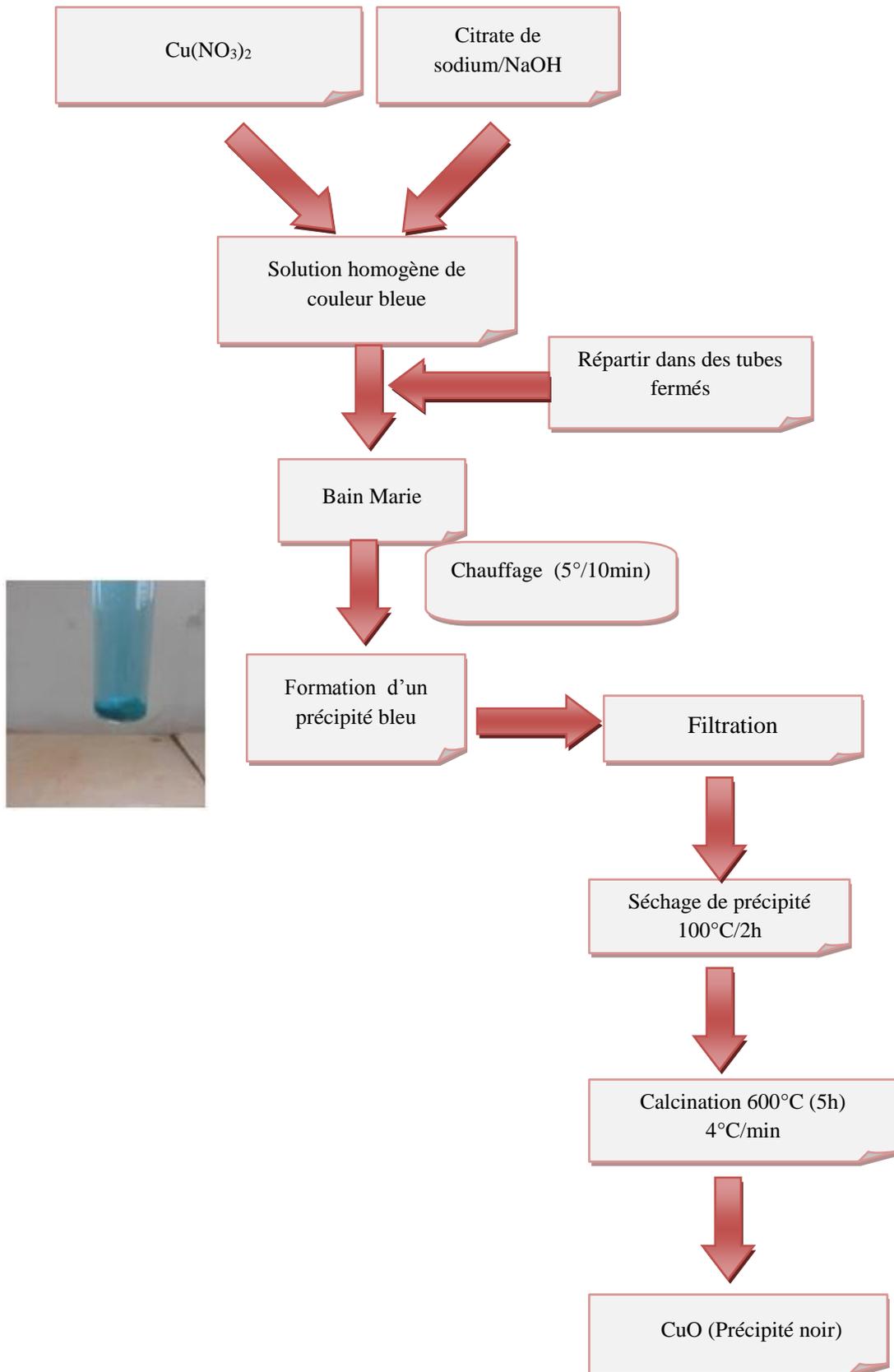


Figure 2.1.4 : Schéma du protocole de synthèse d'oxyde de cuivre.

### **2.1.3.2. Préparation de l'oxyde métallique avec l'utilisation du polymère :**

Le même protocole développé ci-dessus est adopté en incorporant le HPC à différents pourcentages massiques. On s'est limité à une plage de concentrations massiques située entre 0,01 et 0,2% (m/m). Notons que la concentration en précurseur  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  est fixée à 0,05M.

On notera que pendant le chauffage, on remarque formation d'une couche blanche de polymère à 30°C suivie par une formation de précipité bleu à température de 45°C et durant le temps et avec l'augmentation de température la quantité de précipité augmente.

A la fin on a obtenu une quantité considérable de précipité après qu'on le filtre, Le mélange récupéré est séché à une température d'environ 100°C pendant 2h. Le solide obtenu est ensuite calciné à 600°C durant 5h (4°C/mn).

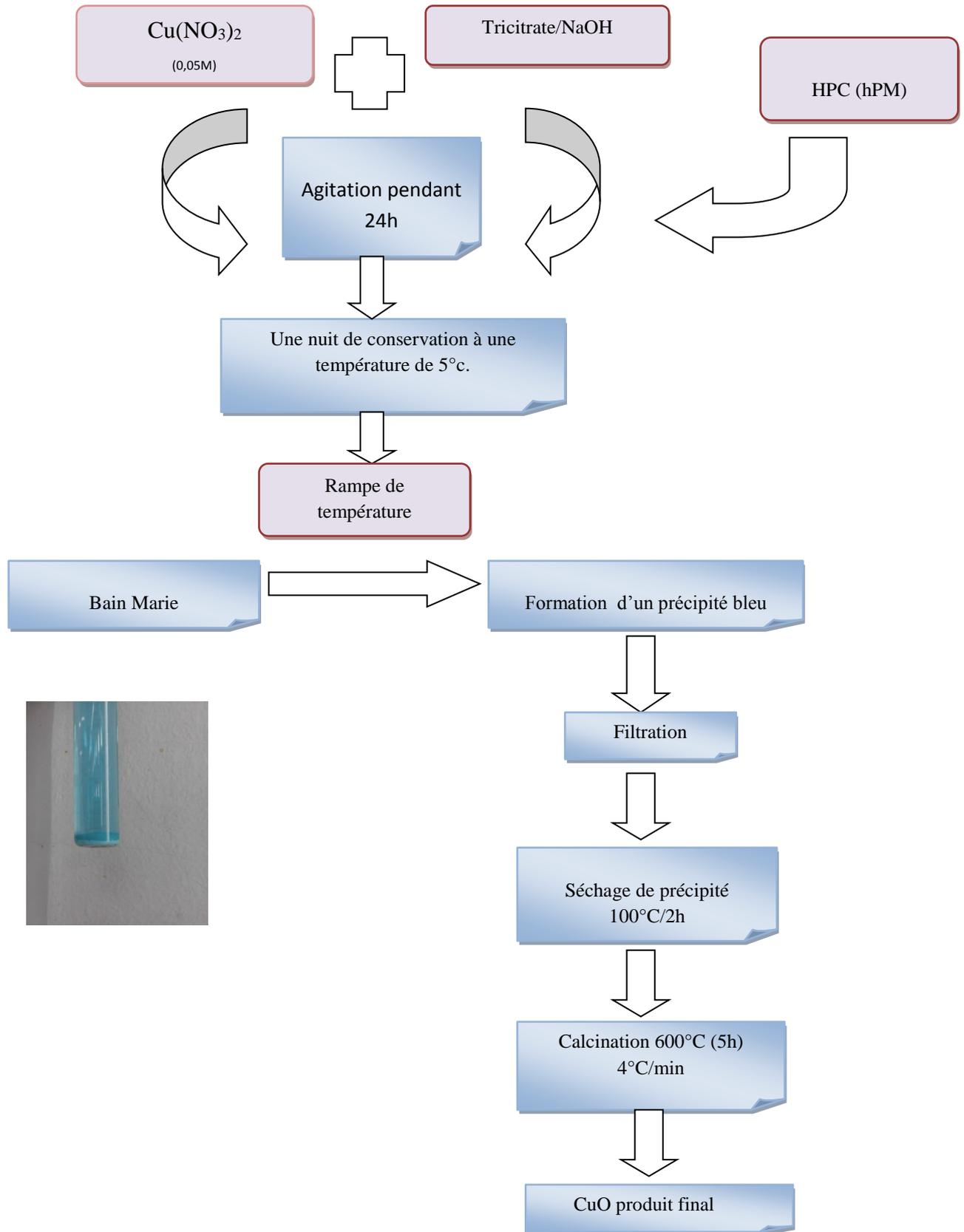


Figure 2.1.5 : Protocole de synthèse d'oxyde de cuivre en présence de l'HPC.

#### 2.1.4. Analyse thermogravimétrique:

Avant de passer à l'étape de calcination dans la synthèse d'oxyde de cuivre avec polymère on a réalisé une analyse thermogravimétrique (ATG), sur une plage de températures allant jusqu'à 400°C, pour les culots issus du polymère HPC (hPM) et celui issu de l'association HPC (hPM) et le nitrate de cuivre.

Cette analyse va permettre de suivre en fonction de la température, l'évolution de la perte de masse de l'échantillon principalement causée par le départ d'eau et par la destruction de matières organiques qu'il contient. (Voir ANNEXE)

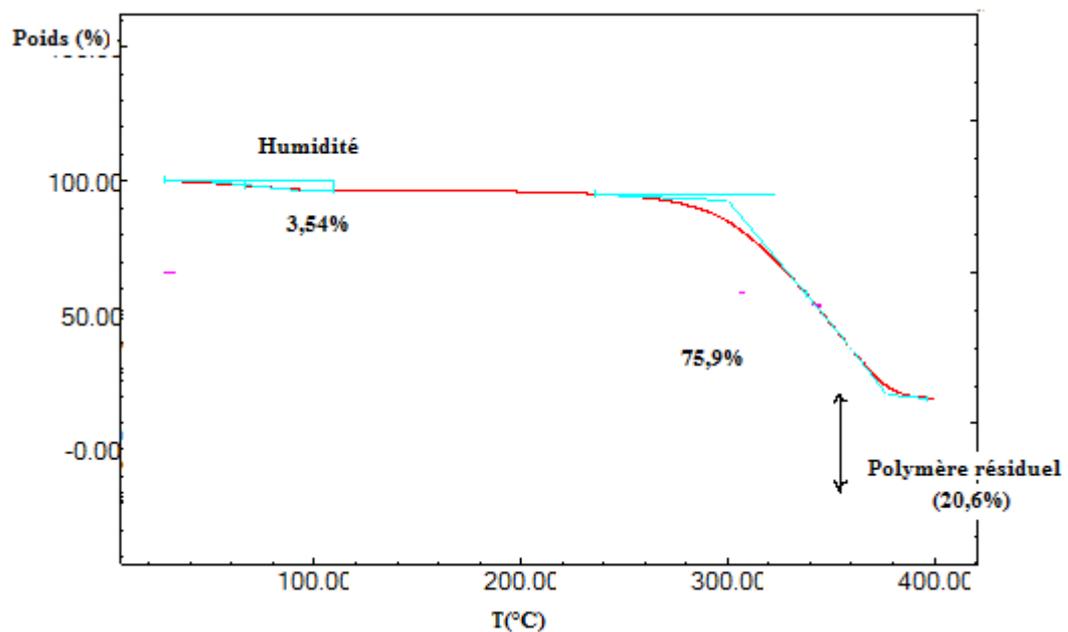


Figure 2.1.6 : Thermogramme du culot HPC (hPM).

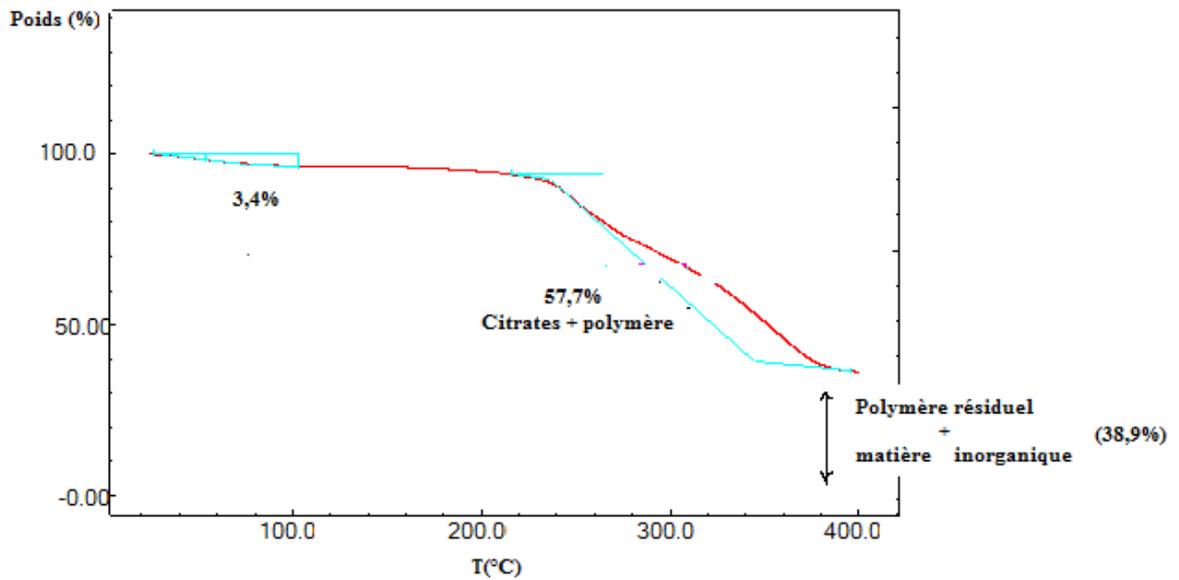


Figure 2.1.7 : Thermogramme du culot issu de l'association HPC (hPM)/précurseur.

D'après ce résultat, on constate que la décomposition de nos solides a lieu selon différents processus endothermiques, caractérisés par deux transitions, la première à basse température (au-dessous de 110°C) correspond à la perte d'eau (déshydratation). La deuxième entre 236.01°C - 396.45°C pour le HPC (hPM) et entre 216.06°C et 395.4°C pour le mélange de HPC (hPM) avec  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  correspond à la perte de masse de polymère.

En effet, résultats montre que la perte de masse de HPC (hPM) est a température inférieur a 400°C avec un pourcentage plus grand( -75.95%) dans le cas de la poudre HPC(hPM) par rapport au pourcentage de perte massique du mélange HPC (hPM) avec nitrate de cuivre qui a été -57.71°C.

En raison de la persistance du polymère, la calcination doit être menée à des températures dépassant les 400°C pour la confirmation de perte de masse totale du polymère dans l'oxyde de cuivre préparé. Notons que la calcination est un traitement thermique qui a pour but de transformer un mélange des poudres en un matériau de composition et de structure cristalline bien définie.

La calcination des précipités issus de la synthèse sont effectuées à 600°C pendant 5 heures, par des phénomènes de diffusion en phase solide. Cette opération se faite dans un

four programmable permettant d'ajuster les principaux paramètres de traitement: la vitesse de montée de la température (le pas), la durée du palier thermique. Après la calcination la poudre est broyée dans un mortier d'agate ou céramique pour réduire la taille des agglomérats qui sont formés pendant la calcination.

## CHAPITRE 2 : CARACTERISATION DES OXYDES METALLIQUES

La caractérisation des poudres est assurée généralement par différentes techniques physico-chimiques qui permettront de connaître leurs propriétés structurales et texturales. A cette fin, les oxydes métalliques préparés seront soumis à une analyse structurale par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) et par diffraction des rayons X.

Une étude comparative sera menée avec une poudre de CuO commerciale de la firme Fluka ; elle sera identifiée le long de la rédaction de ce mémoire par la notation CuO (R).

### 2.2.1. Caractérisation par spectroscopie FTIR :

Le principe de la spectroscopie infra-rouge consiste à irradier l'échantillon par un rayonnement infra-rouge, dont l'énergie associée est de quelques kilojoules par mole. Cette dernière est suffisante pour provoquer des transitions entre niveaux énergétiques rotationnels et vibrationnels des molécules. Les vibrations moléculaires, stretching (élongation) et bending (déformation) absorbent une énergie variable selon la nature des atomes et la force des liaisons mises en jeu. De ce fait, toutes les bandes d'absorption seront les signatures caractéristiques de fonctions chimiques. Cette spectroscopie permet donc d'analyser les fonctions chimiques présentes au sein d'un échantillon.

L'infra rouge est une technique analytique très utilisée pour la détermination de la structure développée des composés organiques basé sur l'absorption par l'échantillon des radiations comprise entre 1 et 100  $\mu\text{m}$ . La partie la plus riche en information est celle de moyen IR ( $500\text{ cm}^{-1}$  -  $3500\text{ cm}^{-1}$ ). Cette partie est appelée aussi « empreinte digitale ».

Les caractérisations, réalisées dans cette partie, sont effectuées sur des pastilles solides. Celles-ci sont constituées de 5 % d'échantillon dispersé dans du KBr sec, ce qui permet d'une part l'obtention de pastilles solides et d'autre part évité la saturation due à une concentration trop élevée du matériau à analyser.

La caractérisation des bandes de vibration Cu-O a été effectuée par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). Les spectres sont enregistrés entre 400-4000  $\text{cm}^{-1}$  à l'aide d'un spectromètre modèle (spectrophotomètre IR-FT JASCO-4100 muni d'un logiciel « Spectra Manager »).

La juxtaposition des spectres correspondants à CuO (cit), préparée sans stabilisant et CuO (R) montrent une grande similitude. Les pics caractéristiques se reproduisent notamment à  $\sim 3446 \text{ cm}^{-1}$ , 1636 et  $639 \text{ cm}^{-1}$ .

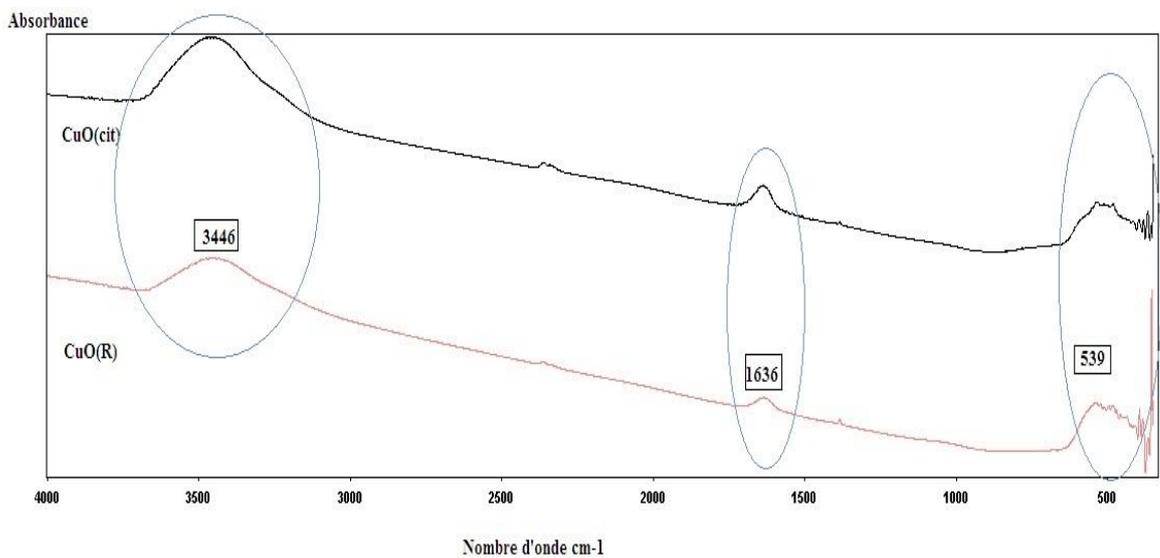


Figure 2.2.1 : Spectres IR de CuO(R) et CuO (cit) : synthétisé.

Les bandes qui apparaissent à  $3446 \text{ cm}^{-1}$  ; 1636 et  $639 \text{ cm}^{-1}$  sont généralement attribuées, dans la littérature, à la vibration d'étirement des liaisons hydrogènes établies entre les liaisons O-H et les groupements  $-\text{OH}$  d'une part et les groupements  $\text{C}=\text{O}$  et d'autre part respectivement [28].

### 2.2.1.1. L'effet du stabilisant :

La figure 2.2.2 présente une juxtaposition des spectres des spectres d'infra rouge du CuO synthétisé avec celui de la référence.

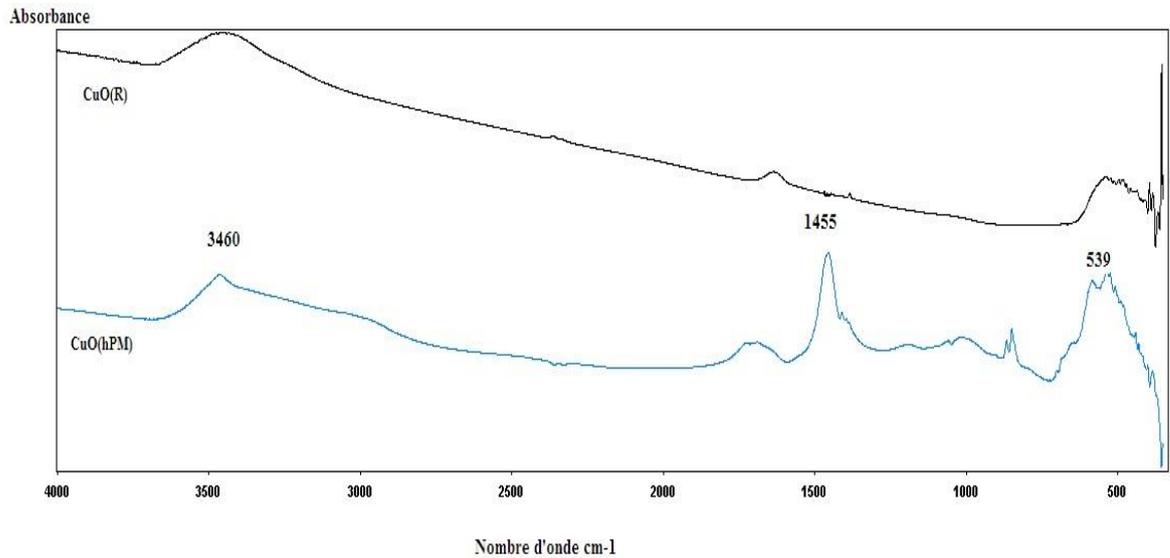


Figure 2.2.2 : Spectres IR de CuO (R) et CuO (P) : avec polymère (hPM).

L'examen de tous ces spectres fait apparaître des bandes d'absorption qui se présentent comme suit :

Il existe une bande large entre 3400-3600  $\text{cm}^{-1}$  assignée aux vibrations des liaisons O-H [29], les bandes d'absorption dans la région 1350-1650  $\text{cm}^{-1}$ , est attribuée à la vibration de  $\text{H}_2\text{O}$  [30, 31, 32]. Les bandes caractéristique de l'oxyde de cuivre sont observées typiquement entre 480 et 580  $\text{cm}^{-1}$ [33, 34, 35].

### 2.2.1.2. L'effet du poids moléculaire du stabilisant HPC :

Les spectres IR de CuO synthétisé avec différents poids moléculaire de HPC (C3: fPM, C1: mPM, C2: hPM) sont représentés dans la figure 3.

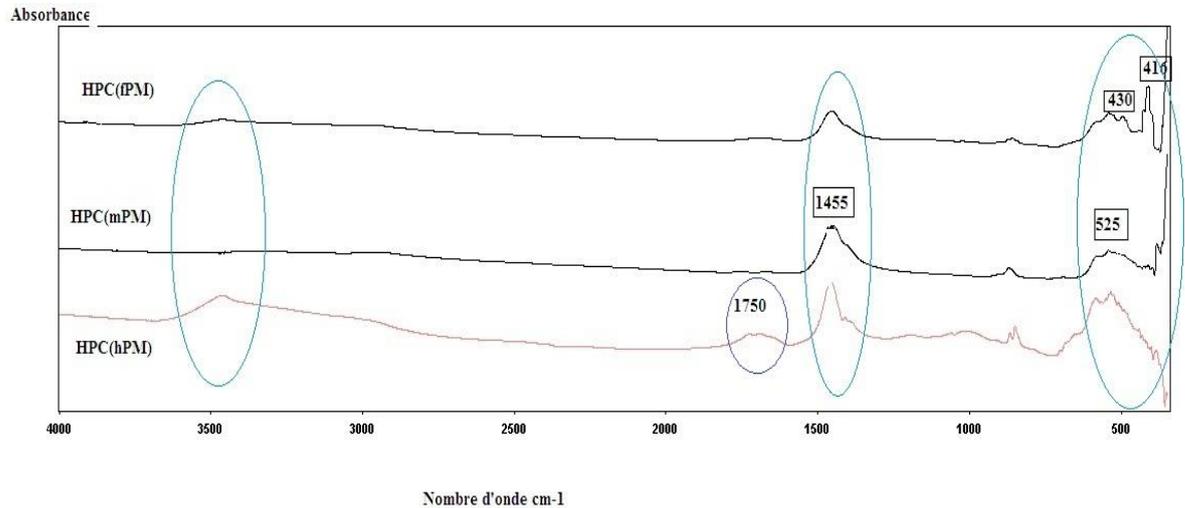


Figure 2.2.3 : Spectres IR de CuO synthétisé avec différents poids moléculaire de HPC.

### 2.2.1.3. L'effet de la température de calcination :

Les spectres FTIR de CuO synthétisé avec HPC (hPM) calciné avec les deux températures 600°C et 800 °C sont illustrés sur la figure 2.2.4.

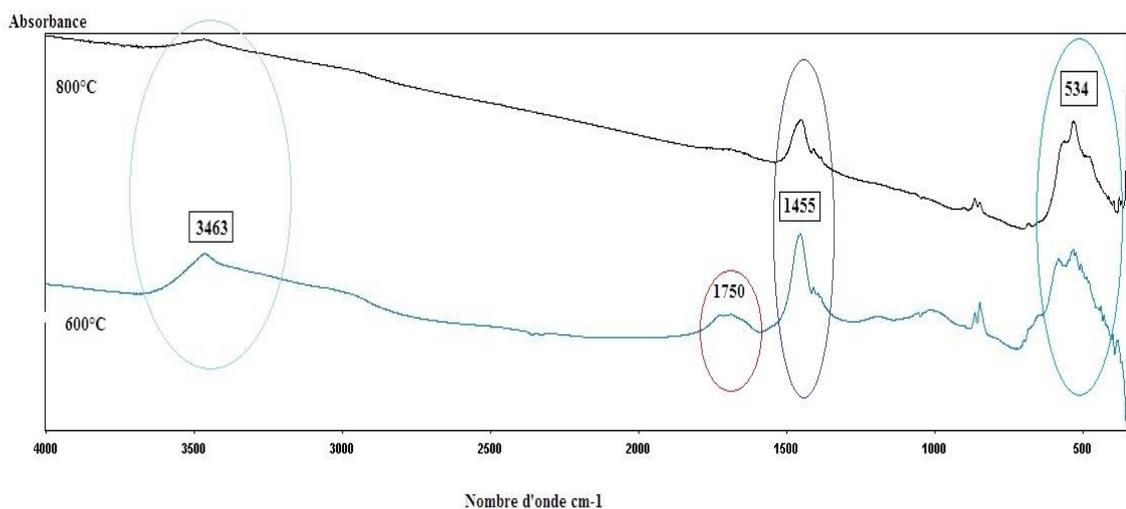


Figure 2.2.4 : Spectres IR de CuO calciné à 600°C et 800 °C

Dans les spectres FTIR représentés aux figures précédentes, on remarque qu'il y a trois vibrations intenses :

- Les pics observés aux 3445.89 et 3463.93 sont associés à la vibration d'élongation des groupements OH de l'eau.
- Les pics 1455.26 et 1636.15 correspondents à la vibration de l'eau absorbée par le KBr.
- Les pics 525.76, 534.56 et 539.27 correspondents à la vibration de la liaison CuO, la bande large et intense. Cela confirme la formation des nanoparticules de l'oxyde de cuivre avec une grande pureté [35].

### **2.2.2. Caractérisation par diffraction des rayons X :**

La diffraction des rayons X est un outil indispensable pour la détermination de la structure atomique des phases solides de la catalyse hétérogène. (Voir annexe)

Les spectres de diffraction de rayons X ont été obtenus à l'aide d'un diffractomètre « BRUKER axs D2 PHASER », muni d'un logiciel « Cel ref », utilisant une raie  $K\alpha$  cuivre ( $\lambda=1.5406\text{\AA}$ ). Le domaine observé de l'angle  $2\theta$  est compris entre 15 et  $70^\circ$ .

L'analyse par diffraction des rayons X nous permet d'identifier les différentes phases cristallines contenues dans les catalyseurs, et leurs diffractogrammes DRX sont présentés dans les figures suivantes.

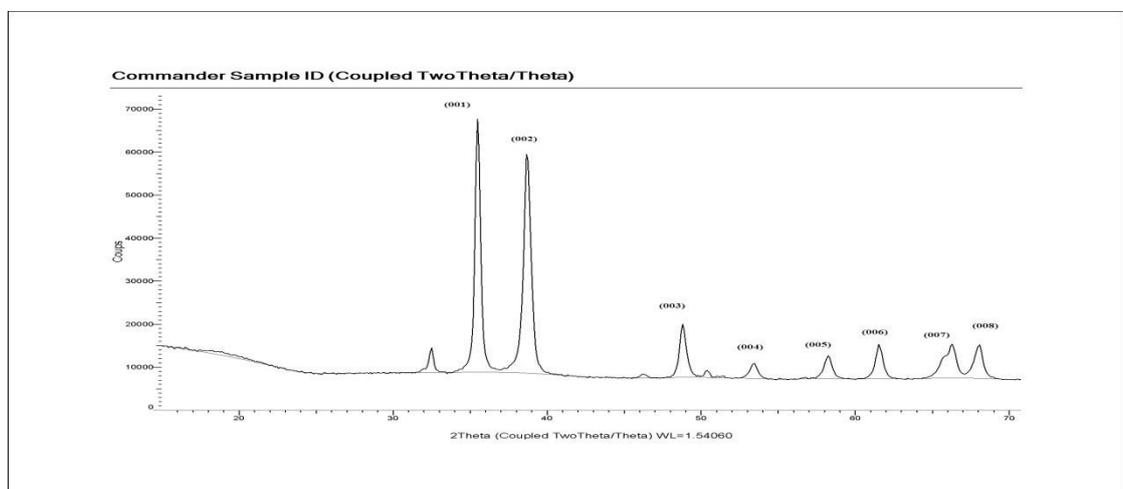


Figure 2.2.5. Diffractogramme de CuO(R).

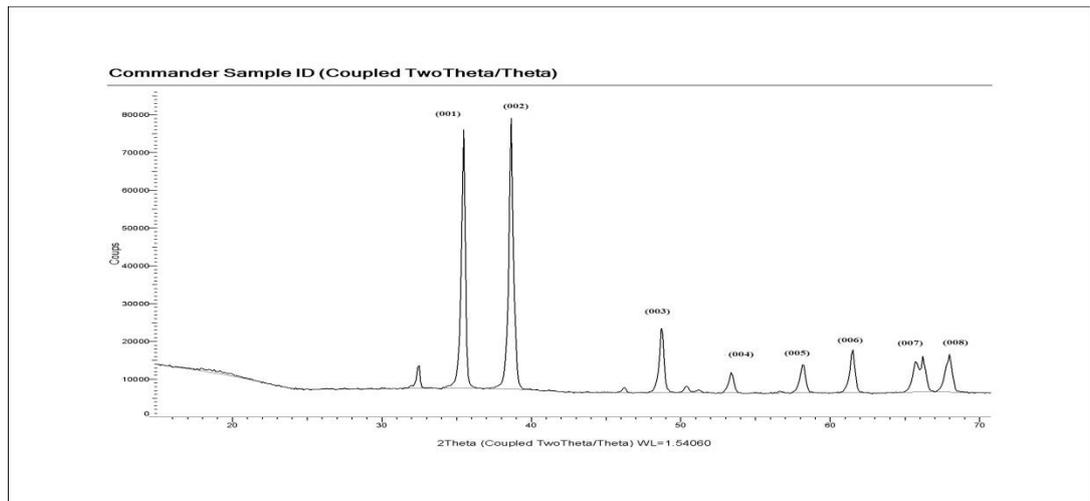


Figure 2.2.6 : Diffractogramme de CuO (cit).

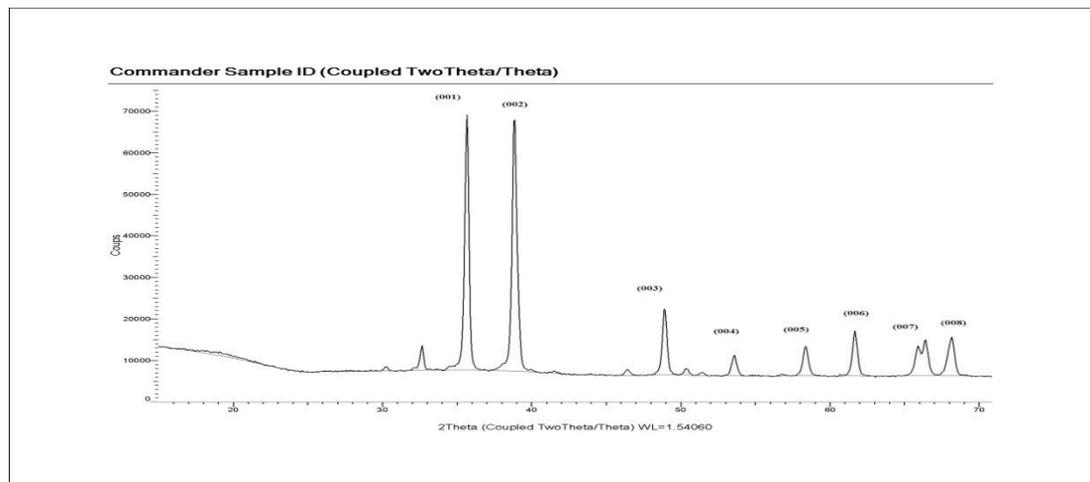


Figure 2.2.7 : Diffractogramme de CuO (polym).

Sur ce spectre on remarque une série de pic de diffraction qui se surpassent en intensité représentant les plans de diffraction de notre composé dont les positions en  $2\theta = 35.55^\circ$ ,  $38.87^\circ$ ,  $48.9^\circ$ ,  $53.57^\circ$ ,  $58.36^\circ$  et  $61.66^\circ$ ,  $65.17^\circ$ ,  $68.1^\circ$  correspondant respectivement aux plans de diffractions (001),(002), (003), (004), (005), (006),(007) et (008) ces pics de diffraction correspondent à la formation de CuO.

Le diffractogramme suivant représente les spectres de CuO (R), CuO (cit) et CuO (polym) superposés.

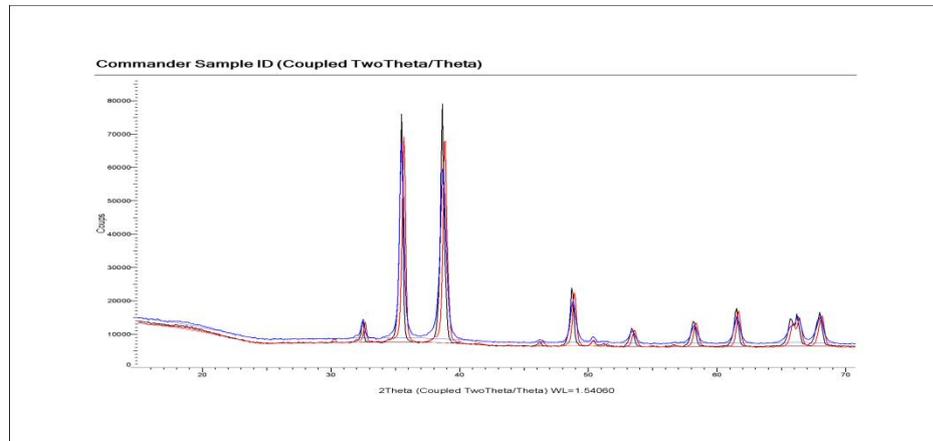


Figure 2.2.8 : Diffractogramme de CuO(R): bleu ; CuO (cit): noir ; CuO (polym):rouge.

A partir d'un spectre de diffraction nous pouvons tirer d'autres informations sur le matériau autre que sa structure et ses paramètres, nous pouvons par exemple définir la taille de ces cristallites.

### Détermination de la taille des grains :

La taille des grains des poudres des différents échantillons a été déduite tout d'abord à partir des spectres de diffraction des rayons X en utilisant la relation de Scherrer :

$$D = 0.9\lambda/\beta \cos \theta$$

Où :

D: la dimension moyenne de cristallite (nm).

$\lambda$ : est la longueur d'onde de la radiation utilisée.

$\beta$ : est la largeur à mi hauteur du pic de diffraction.

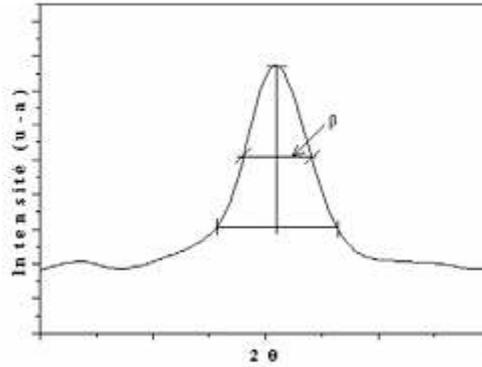


Figure 2.2.9 : Illustration montrant la définition de  $\beta$  à partir du pic de diffraction des rayons X.

### Estimation de la taille des cristallites du CuO :

Le spectre de diffraction des rayons X peut servir à apprécier la taille des cristallites de notre composé en utilisant la formule de Scherrer.

Nous avons consignés dans les tableaux les différentes valeurs pour la résolution de cette équation : angles de diffraction, la largeur à mi hauteur de chaque plan de diffraction apparu sur le spectre de DRX respectivement exprimé en degré  $\beta$  ( $^{\circ}$ ) et en radian  $\beta$  (rad). ainsi que la valeur de la taille des cristallites correspondantes et enfin une taille moyenne des cristallites du CuO.

**Tableau 2.2.1: Taille moyenne des cristallites de CuO (R).**

Plan de diffraction	$2\theta$ ( $^{\circ}$ )	$\beta$ ( $^{\circ}$ )	$\beta$ (rad)	D ( $\text{A}^{\circ}$ )	D (nm)	D moyen (nm)
(001)	35,48	0,39	0,0135541	237,3	<b>23,73</b>	<b>18,82</b>
(002)	38,68	0,517	0,0179679	181	18,10	
(003)	48,81	0,473	0,0164387	204,8	20,48	
(004)	53,37	0,505	0,0175508	195,6	19,56	
(005)	58,22	0,526	0,0182807	192	19,20	
(006)	61,53	0,519	0,0180374	197,23	19,72	
(007)	66,1	0,964	0,033503	109,4	<b>10,94</b>	
(008)	67,97	0,586	0,0203659	181,8	18,80	

**Tableau 2.2.2: Taille moyenne des cristallites de CuO (cit).**

Plan de diffraction	$2\theta$ (°)	$\beta$ (°)	$\beta$ (rad)	D (Å°)	D (nm)	D moyen (nm)
(001)	35,4	0,299	0,0103915	310,4	31,04	<b>33,04</b>
(002)	38,65	0,314	0,0109128	297,8	<b>29,78</b>	
(003)	48,69	0,301	0,010461	319,3	31,93	
(004)	53,36	0,319	0,0110866	303,4	30,34	
(005)	58,13	0,253	0,0087928	385,8	<b>38,58</b>	
(006)	61,43	0,241	0,0083757	355,1	35,51	
(007)	65,96	0,25	0,0086885	370,6	37,06	
(008)	67,68	0,328	0,0113993	300,9	30,09	

**Tableau 2.2.3: Taille moyenne des cristallites de CuO (polym).**

Plan de diffraction	$2\theta$ (°)	$\beta$ (°)	$\beta$ (rad)	D (Å°)	D (nm)	D moyen (nm)
(001)	35,55	0,315	0,0109475	294,7	29,47	<b>26,95</b>
(002)	38,87	0,355	0,0123377	264	26,40	
(003)	48,9	0,339	0,0117816	286,3	28,63	
(004)	53,57	0,385	0,0133803	256,8	25,68	
(005)	58,36	0,392	0,0136236	258	25,80	
(006)	61,66	0,366	0,01272	281	28,10	
(007)	66,17	0,301	0,010461	297,1	<b>29,71</b>	
(008)	68,1	0,489	0,0169948	218,1	<b>21,80</b>	

L'analyse de la diffraction des rayons X a validé la formation des NPs de l'oxyde de cuivre et la taille des cristallites est de 18.8 (nm), 33.04 (nm), 26.94 (nm) correspondantes respectivement aux CuO (R), CuO (cit), CuO (polym).

## **CHAPITRE 3 : APPLICATION DES OXYDES DE CUIVRE A LA PHOTOCATALYSE**

Afin de valoriser les poudres de CuO, synthétisées et caractérisées dans la deuxième partie, on s'est proposé de vérifier leur activité photocatalytique vis-à-vis de la photodégradation d'un colorant organique. En effet, ces dernières années, la photo-catalyse hétérogène a été prouvée d'être une technique d'oxydation avancée effective pour la décoloration complète des composés organiques dangereux [36]. Cette technique peut être réalisée à pressions et températures ambiantes [37] et parmi les photo-catalyseurs qui ont été employés, l'oxyde de cuivre (CuO), stable, non toxique et bon marché.

Le mot photo-catalyse est composé de deux racines, à savoir « photo » et « catalyse », ce qui veut dire catalyse en présence de lumière. La seule différence entre la photo-catalyse et la catalyse conventionnelle est le mode d'activation du catalyseur en lequel l'activation thermique est remplacée par une activation photonique.

### **2.3.1. Les principaux types de photocatalyse :**

✓ Photo-catalyse homogène :

Dans ce type de photo-catalyse, le photo-catalyseur et les réactifs appartiennent à la même phase : gazeuse ou liquide.

✓ Photo-catalyse hétérogène :

Dans ce cas le photo-catalyseur est généralement un solide poreux, et la phase réactionnelle est un fluide (gaz ou liquide). Notons que la photo-catalyse hétérogène fait partie des procédés d'oxydation avancés qui se développe rapidement en sortant des laboratoires et fait son entrée dans plusieurs secteurs industriels. Elle consiste à dégrader de nombreux composés organiques sources de pollution tels que les colorants, solvants, engrais, pesticides.....etc. Cette dégradation peut être totale (Formation de CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O et sels minéraux) ou partielle (génération des produits intermédiaires).

### 2.3.2. Applications de la photo-catalyse :

La photo-catalyse a trouvé plusieurs applications dans le domaine de l'environnement: destruction des polluants aqueux, purification de l'air, récupération des métaux [38], et l'obtention de matériaux autonettoyants : cette application concerne principalement le verre, les ciments et les peintures. Dans cette optique, de plus en plus de travaux abordent le développement de plastiques autonettoyants destinés à être utilisés à l'extérieur (utilisation de la lumière solaire) [39].les principaux applications sont motionnées dans la (fig .2.3.1).

En plus, de nombreuses étude ont montré l'efficacité de la méthode sur des familles de composés organiques très différentes telle que les hydrocarbures saturés ou insaturés, les composés oxygénés, les pesticides, les colorants, les acides aliphatiques, les tensioactifs et divers composés aromatiques [40].

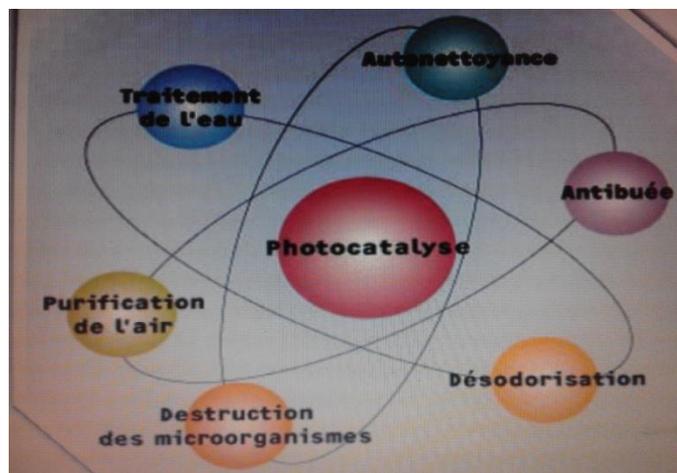


Figure 2.3.1 : Applications de la photo-catalyse.

### 2.3.3. Mécanisme de la photocatalyse – effet du peroxyde d’hydrogène :

Dans les réactions de photo-catalyse hétérogène, les réactifs vont réagir à la surface active du photo-catalyseur. Les produits de la réaction repartent ensuite de la surface catalytique vers le fluide. L’accomplissement de la réaction implique plusieurs étapes en série, en passant par la :

- 1- Diffusion à travers la couche limite entourant les grains de solide.
- 2- Diffusion à l’intérieur du solide poreux (transfert interne).
- 3- Adsorption des réactifs.
- 4- Réaction chimique proprement dite en phase adsorbée.
- 5- Désorption des produits en franchissant les mêmes étapes en sens inverse.

Si les étapes 1 et 5 correspondent à des processus physiques de transfert de matière vers le grain du photo-catalyseur et à l’intérieur de ce grain (fig 2.3.2), alors les étapes 2,3 et 4 correspondent à des phénomènes chimiques dont l’ensemble constitue la transformation chimique [41].

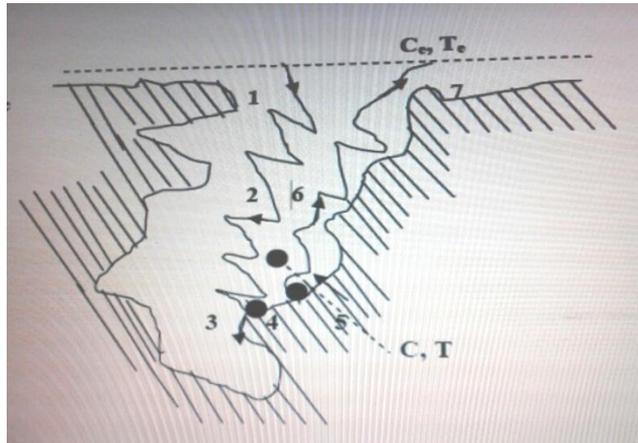


Figure 2.3.2 : Les étapes d’une réaction catalytique hétérogène [41].

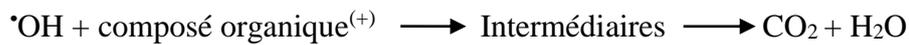
#### **Influence de l’ajout de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> :**

La décoloration photo-catalytique des colorants est bien documenté dans la littérature, aussi il est bien connue d’utiliser des radicaux  $\bullet\text{OH}$  qui sont responsables à l’oxydation. Ces radicaux attaquent la molécule de colorant et fait sa dégradation [42].

Le peroxyde d’hydrogène est meilleur accepteur d’électrons avec faible concentration car une grande concentration en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> à un effet négatif sur la cinétique de photo-dégradation.

En effet, elle peut provoquer des réactions qui consomment les radicaux hydroxyles et hydroperoxydes nécessaires à la photo-dégradation des molécules organiques [43].

Le peroxyde d'hydrogène a le double avantage d'absorber dans l'UV et de conduire à la formation de nouveaux radicaux hydroxyles.



#### **2.3.4. Protocole expérimental des essais de photodégradation du BM :**

L'activité photocatalytique des matériaux préparés selon les deux mécanismes a été testée en utilisant la réaction de photodégradation du bleu de méthylène. Le bleu de méthylène, un colorant cationique, est une molécule composée de deux cycles aromatiques liés entre eux par une double liaison N=N. Ce système à liaisons  $\pi$  conjuguées, appelé chromophore, est responsable de la coloration de la molécule (fig 2.3.3).

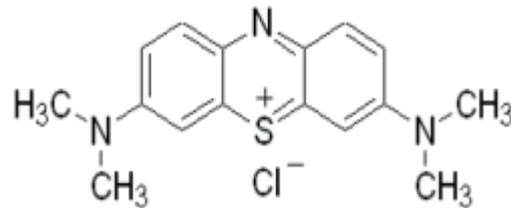


Figure 2.3.3 : Structure moléculaire du bleu de méthylène.

Afin de réaliser ces tests, 10 mg de matériaux : CuO (R), CuO (cit) et CuO (polym) sont placés dans une cuve contenant 50 mL d'une solution aqueuse à 10 mg.L<sup>-1</sup> de bleu de méthylène à 10% de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Les solutions ont été soumises à une agitation magnétique dans l'obscurité pendant 15 mn. L'instant t=0 est défini par le moment de l'exposition des échantillons à la lumière du soleil. Les échantillons sont ensuite prélevés régulièrement, filtrés et analysés par spectroscopie UV-visible.

On s'est limité au suivi de la dégradation photo-catalytique du BM jusqu'à 120 minutes (2 heures). Les échantillons prélevés à la seringue à 0, 15, 30, 45, 60,90 et 120 minutes (fig2.3.4) sont soumis à des centrifugations systématiques (6000trs/min pendant 10 minutes) afin d'éliminer la poudre en suspension. Les absorbances du colorant sont

déterminées par spectrophotométrie UV-Vis en fonction du temps.

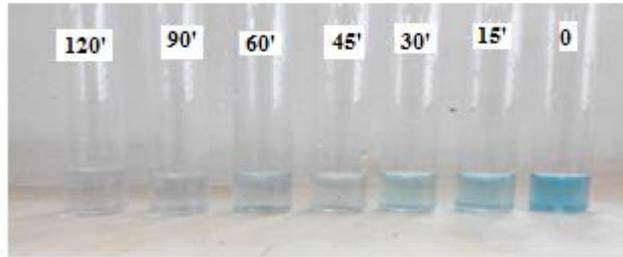


Figure 2.3.4 : Cinétique typique de la décoloration des solutions de BM en présence de CuO.

### **2.3.5. Résultats et discussions de l'analyse spectroscopique UV-Visible :**

Pour évaluer l'avantage de l'introduction de l'oxyde de cuivre, les échantillons à base de CuO commerciale ainsi que les solutions exemptes de CuO sont comparées en premier lieu. En second lieu, l'effet de l'introduction du HPC a été mis en relief en comparant l'évolution de la décoloration des solutions à base de la poudre issu du citrate avec celle préparée en présence du polymère.

Les spectres visibles des solutions du bleu de méthylène à  $t=0$  présentent la bande d'absorption à 622nm. Celle-ci est attribuée à la double liaison  $N=N$ . Afin d'estimer l'activité photocatalytique, nous avons déterminé la variation de l'intensité de la bande à 622 nm en fonction du temps. Les résultats obtenus par spectroscopie UV montrent d'abord que l'introduction de la poudre CuO participe d'une manière significative à la dégradation du BM, accentuée également par le temps d'exposition à la lumière (fig2.3.5).

Le matériau préparé en présence de l'HPC se montre plus photoactif que le matériau préparé uniquement en milieu citrate. Etant donné que la photocatalyse est un phénomène surfacique, Cette différence peut être expliquée par la différence des morphologies qui dépendent du mode de fabrication ou encore des surfaces spécifiques des poudres, sans doute influencés par la présence du polysaccharide.

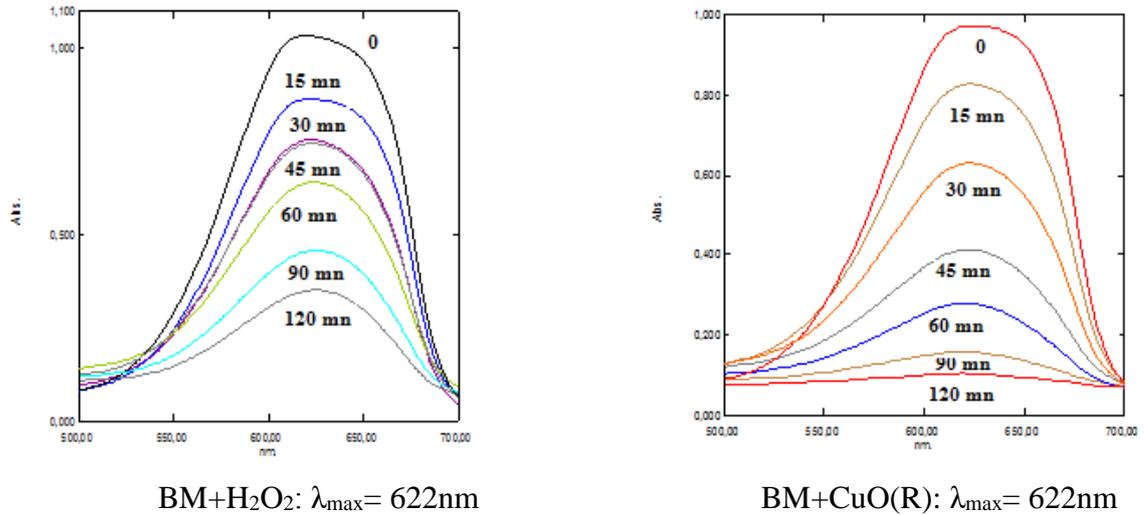


Figure 2.3.5 : Dégradation de BM+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et BM +CuO(R) en fonction de temps.

Un moyen pour apprécier le pouvoir catalytique est de déterminer le pourcentage de décoloration des colorants en fonction du temps. On a calculé le pourcentage de décoloration  $Pd$  du BM en utilisant la formule suivante :

$$Pd = \frac{A_0 - A}{A_0} * 100$$

Avec :

$A_0$  : Absorbance des solutions à l'instant  $t=0$

$A$  : Absorbance des solutions à l'instant  $t$

La figure 2.3.6 juxtapose l'évolution des pourcentages de décoloration des solutions avec et sans oxyde de Cu. Elle montre bien l'effet catalytique de l'oxyde de cuivre d'origine commerciale.

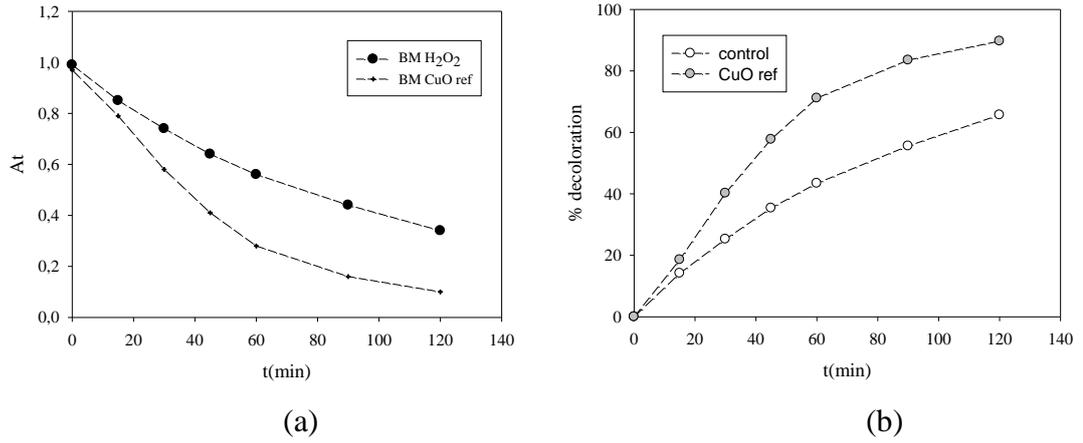
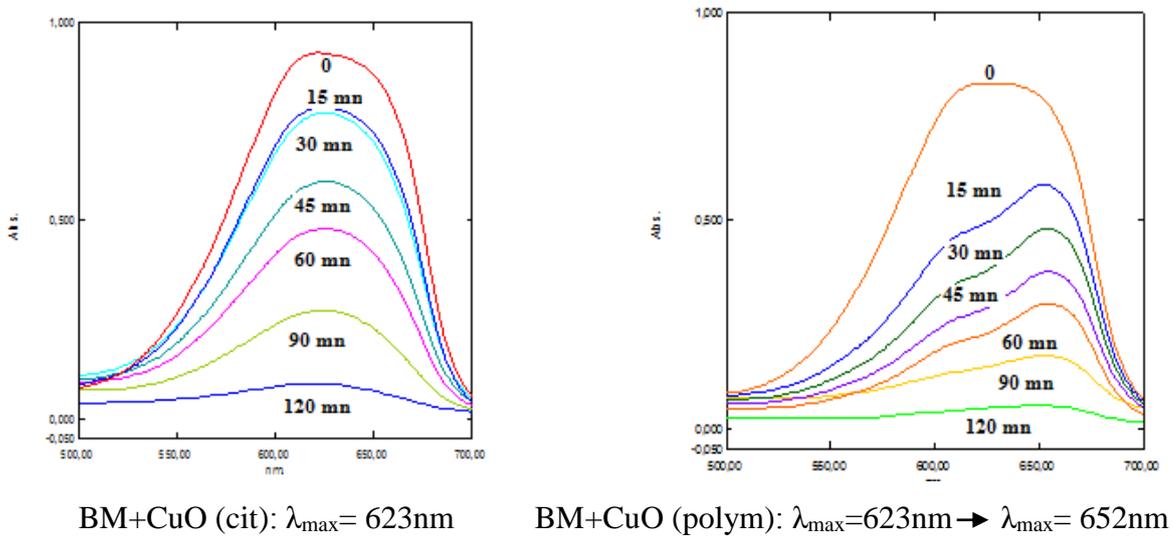


Figure 2.3.6 : Evolution des absorbances (a) et des pourcentages de décoloration (b) du BM en fonction du temps pour les échantillons à base de CuO (R) et sans CuO.



BM+CuO (cit):  $\lambda_{\max}=623\text{nm}$

BM+CuO (polym):  $\lambda_{\max}=623\text{nm} \rightarrow \lambda_{\max}=652\text{nm}$

Figure 2.3.7 : Dégradation de BM+CuO (cit) et BM+CuO (polym) en fonction de temps.

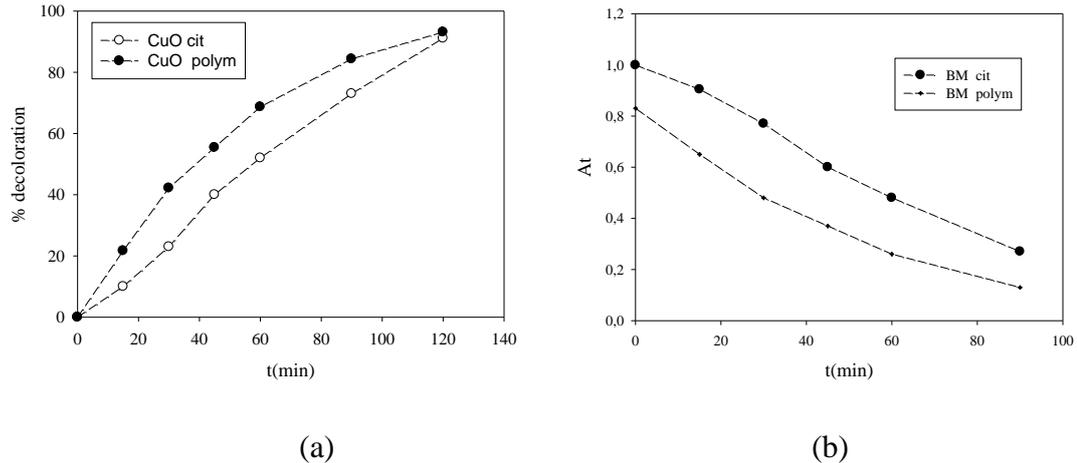


Figure 2.3.8 : Evolution des absorbances (b) et des pourcentages de décoloration (a) du BM en fonction du temps pour les échantillons à base de CuO (cit) et CuO (HPC).

Par contre, la juxtaposition des évolutions des pourcentages de décoloration donne un léger avantage à la poudre stabilisée par HPC (hPM). En effet, si 50% de BM sont dégradés en 36 mn avec la poudre CuO (HPC), cette performance n'est atteinte avec le matériau CuO commerciale qu'au bout de 60 mn.

### 2.3.6. Conclusion :

Cette présente étude avait pour objectif principal d'application des nanoparticules de cuivre dans la photo-dégradation d'un colorant textile : bleu de méthylène.

Les résultats des expériences photo-catalytiques montrent que:

-l'eau oxygéné à une habilité pour la dégradation de colorant mais on peut l'amélioré avec l'ajout des nanoparticules de cuivre car ils ont une photo-activité pour la photo-dégradation des colorants BM.

-Les quatre catalyseurs utilisés ont une activité photo-catalytique mais les NPs de CuO synthétisées en présence de polymère donnent la meilleure dégradation du colorant avec un pourcentage de décoloration pouvant atteindre 93%. La différence entre leur capacité d'adsorption résulte de différentes morphologies de surfaces, la surface des NPs de CuO (polym) contient des pores qui augmentent la capacité d'adsorption par rapport à celles de CuO(R) et CuO (cit).

## CONCLUSION GENERALE

Cette présente étude avait pour objectif principal la préparation et l'application des nanoparticules d'oxyde de cuivre dans la photo-dégradation d'un colorant cationique (le bleu de méthylène).

Au cours de ce travail, qui a été structuré en deux parties, plusieurs résultats intéressants ont été obtenus :

Dans une première partie, on a synthétisé les nanoparticules de l'oxyde de cuivre avec une voie de synthèse très simple qui est la méthode de co-précipitation. Elle a l'avantage de présenter peu d'étapes, d'utiliser peu de réactifs, donc peu couteuse.

La caractérisation des nanoparticules de l'oxyde de cuivre par : l'analyse des échantillons par spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier (IR-TF) et l'analyse par diffraction des rayons X (DRX) ont confirmé la formation des NPs de CuO.

Nous avons examiné la pureté et la structure chimique par la spectroscopie infrarouge à transformation de Fourier (FT-IR) et on confirme l'importance de la température de recuit qui doit être bien étudié afin d'assurer une bonne cristallinité.

Les propriétés cristallographiques des poudres d'oxyde de cuivre ont été caractérisées par la diffractométrie des rayons X(DRX), nous constatons que la totalité des échantillons cristallisent et que les tailles de grains calculés à partir de l'équation de Scherrer, varient entre 11 et 38 nm selon les conditions d'élaborations.

A partir des diffractogrammes, nous pouvons conclure qu'il y a agglomération des particules dans diverses morphologies tout en observant aussi que l'introduction du polymère fait diminuer la cristallinité du matériau ainsi que la taille de grains.

Dans la deuxième partie, on a utilisé les NPs synthétisées comme catalyseur pour la photo-dégradation de bleu de méthylène. Les résultats des expériences photocatalytiques montrent que :

-L'application de l'oxyde de cuivre permet d'activer la vitesse de photodégradation du colorant.

-Les nanoparticules de l'oxyde de cuivre synthétisées en présence de polymère ont une photo-activité légèrement plus appréciée que celle des NPs synthétisées en absence de polymère.

Dans une proche perspective, de nouvelles synthèses seront abordées en usant de techniques de caractérisation plus avancées telle que la microscopie électronique afin de délimiter les morphologies des cristallites. En plus, l'application de ces nanoparticules dans des traitements autres que la photodégradation catalytique des colorants sera abordée.

## BIBLIOGRAPHIE GENERALE

- [1] Anass Dazzazi. Synthèse et caractérisation des nanoparticules d'oxydes métalliques par voie organométallique. Thèse de doctorat de l'université de Toulouse **2013**.
- [2] Amine Mezni. Synthèse et caractérisation des NPs métalliques vers la nanomédecine. Nanophysique. Thèse de doctorat de l'université de Toulouse **2013**.
- [3] Boury.B et coll, Green Chemistry, **2015**, 17, 72-88.
- [4] Li Y, Liang J, Tao Z, Chen J. CuO particles and plates: synthesis and gas-sensor application. Mater Res Bull 43:2380–2385, **2007**.
- [5] Carnes LC, Klabunde KJ. The catalytic methanol synthesis over nanoparticle metal oxide catalysts. J Mol Catal A Chem 194(1–2):227–236, **2003**.
- [6] Guo Z, Ng HW, Yee GL, Hahn HT. Differential scanning calorimetry investigation on vinyl ester resin curing process for polymer nanocomposite fabrication. J Nanosci Nanotechnol 9(5):3278–3285, **2009**.
- [7] Borkow G, Gabbay J. Putting copper into action: copper impregnated products with potent biocidal activities. FASEB J 18(14):1728–1730, **2004**.
- [8] Borkow G, Zatzoff RC, Gabbay J. Reducing the risk of skin pathologies in diabetics by using copper impregnated socks. Med Hypotheses 73(6):883–886, **2009**.
- [9] [ISI .Thomson Reuters] Piccinno F, Gottschalk F, Seeger S, Nowack B () Industrial production quantities and uses of ten engineered nanomaterials for Europe and the world. J Nanopart Res. 14:1109, **2012**.
- [10] Wang, Z. L. J. Phys.: Condens. Matter, 16, 829-858, **2004**.
- [11] Jolivet, J.P. De la solution à l'oxyde. InterEditions et CNRS Ed, EDP Science. Paris **1994**, 383-387.
- [12] L, Guo, Y.L.Ji, H.Xu, P. Simon, Z. Wu, J. AM. Chem. Soc. **2002**, 124, 14864.
- [13] Znaidi, L. Mater. Sci. Eng. B. **2010**, 174, 1830.
- [14] P. Sharma, A. Gupta, K. V. Rao, Nature Materials, 2, 673–677, **2003**.
- [15] Schmid, G.; Klein, N.; Korste, L.; Kreibig, U.; Schönauer, D., Polyhedron **1988**, 7, (8), 605-608.
- [16] J.W.Slot, H.J. Geuze, Eur. J. Cell Biol. 38, 87-93, **1985**.
- [17] Amine Mezni. Synthèse et caractérisation des NPs métalliques vers la nanomédecine. Nanophysique. Thèse de doctorat de l'université de Toulouse **2013**.

- [18] Kamil Rahme, Stabilisation de NPS dans l'eau par des copolymères à bloc. Thèse de doctorat de l'université de Toulouse, **2008**.
- [19] Chattopadhyay, D.P et coll, Int. J.Pure Appl Sci Technol. 9(1), 1-8, **2012**
- [20] Arun, K.J et coll, American Journal of Material Science. **2015**, 5(3A), 36-38.
- [21] Khan, S.B et coll, Int J Electrochem Sci. 7, 10965-10975. **2012**
- [22] Bhatti, H.S et coll, J.Mater. Sci., 48, 5536-5542. **2013**
- [23] Thirugnanam, T, J of Nanomaterials.1-6. **2013**
- [24] Hong, R.Y et coll, J. Powder Technology., 189, 426-432. **2009**
- [25] Bock. L.H, Water-soluble cellulose ethers. Ind.Eng. Chem.29, 985-987, **1937**.
- [26] BRANDT.L, Cellulose ethers.Industrial Polymers Handbook. 3:1569-1613, **2001**
- [27] Shirahama. K, Colloid. Polym. Sci 265, 96, **1987**.
- [28] Sinha.T et coll. Environ Sci Pollt Res, , 22, 20092-20100, **2015**
- [29] : M.Srivastava, A. K. Ojha. S, Chaubey. P.K.Sharma.A.C.Pandey.J. Alloys Compd. 494, 275 282. (**2010**)
- [30]: M. Faisal, S.B. Khan, M.M. Rahman, A. Jamal, A. Umar, Mater.Lett.65. , 1400. **2011**
- [31]:J. Seo, G. Jeon, E.S. Jang, S.B. Khan, H. Han, J. App. Polym.Sci.122 ,1101. **2011**
- [32]:S.B. Khan, J. Seo, E.S. Jang, K. Akhtar, K.I. Kim, H. Han, Macromolecul.Res.19, 876. **2011**
- [33]: Jagminas A, Kuzmarskyt J, Niaura G.Electrochemical formation and characterization of copper oxygenous compounds in alumina template from ethanolamine solution. Appl surf sci.; 201 (1-4):129-137. **2002**
- [34]: Jagminas A,Niaura G, Kuzmarskyt J, Butkiene R. Surface-enhanced Raman scattering effect for copper oxygenous compounds array within the alumina template pores synthesized by ac deposition from Cu (II) acetate solution. Appl surf sci.**2004**:225(1-4):302-308.
- [35]: Zhang YC, Tang JY. Wang GL.Zhang M, Hu XY.Facile synthesis of submicron Cu<sub>2</sub>O and CuO crystallites from a solid metallorganic molecular precursor.J.Crys Growth. **2006**; 294(2):278-282.
- [36] Ru, J., Huayue, Z. Xiaodong, L., Ling, X. " Visible light photocatalytic decolourization of C. I. Acid Red 66 by chitosan capped CdS composite nanoparticles" , Chemical Engineering Journal, V.152, (**2009**), 537–542.
- [37] Vincent, G., Zahraa, O. " Réduction de la nuisance olfactive par oxydation photocatalytique", Séminaire de l'Ecole Doctorale RP2E"Ingénierie des Ressources, Procédés, Produits et Environnement", Nancy, (11 janvier **2007**) ,226-235.

- [38] Danion, A., “ Développement d’un réacteur a base de fibres optiques photocatalytiquement actives pour la dépollution de l’eau”, Thèse de Doctorat, Ecole centrale de Lyon, (17 septembre **2004**).
- [39] Josset, S., “ Décontamination photocatalytique d’un bioaérosol contaminé par Legionella pneumophila et autres agents biologiques, Contribution à la conception de dispositifs de décontamination de l’air ”, Thèse de Doctorat, Université de Louis Pasteur de Strasbourg, (17 octobre **2008**).
- [40] Rezala, H., “ Etude de l’oxydation des hydrocarbures sur des argiles pontées par le TiO<sub>2</sub>-photoirradié ”, Thèse de Doctorat, Université de Saad Dahleb, Blida, (**2009**).
- [41]Villermaux, J. « Génie de la réaction chimique. Conception et fonctionnement des réacteurs ». Edition Lavoisier, Paris, pp. 3-10, **1982**
- [42] Rauf, M.A., Meetani, M. A. Khaleel, A. Ahmed, A. “Photocatalytic degradation of Methylene Blue using a mixed catalyst and product analysis by LC/MS ”. Chemical Engineering Journal, V .157, 373–378. **2010**
- [43] Baudin, I., Laine, J.M., Dionysion, D.D. and Suidan, M.T. « Effect of ionic strength and hydrogen peroxide on the photocatalytic degradation of 4- chlorobenzoic acid in water». Applied Catalysis B: Environmental, V. 26, pp. 153-171. **2000**

## ANNEXE

### **La thermogravimétrie (ATG) :**

Le principe de cette technique consiste à suivre en continu la variation de la masse d'un échantillon en fonction de la température. L'échantillon, placé dans une nacelle en alumine suspendue au fléau d'une balance, se trouve dans une enceinte à température contrôlée.

L'équilibre de la balance est assuré par un système de compensation électromagnétique. La variation de la masse, donnée par le système de rééquilibrage, est enregistrée en fonction de la montée en température. Nos manipulations ont été réalisées avec un appareil de marque «TGA50» qui permet de chauffer les échantillons de HPC (hPM) (fig 2.1.6) et le précipité HPC/Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (fig 2.1.7) jusqu'à une température maximale de 400°C avec une rampe de chauffage de 5 °C/mn.

La diffraction des rayons X, sur poudre, consiste à faire diffracter un faisceau monochromatique de rayons X par un grand nombre de cristaux d'orientation aléatoire. Parmi ceux-ci, il s'en trouvera toujours un nombre suffisant pour lesquels la famille de plans réticulaires (hkl) fait avec le faisceau incident un angle  $\theta$ . Ces plans se comporteront alors comme des miroirs vis-à-vis des rayons X.

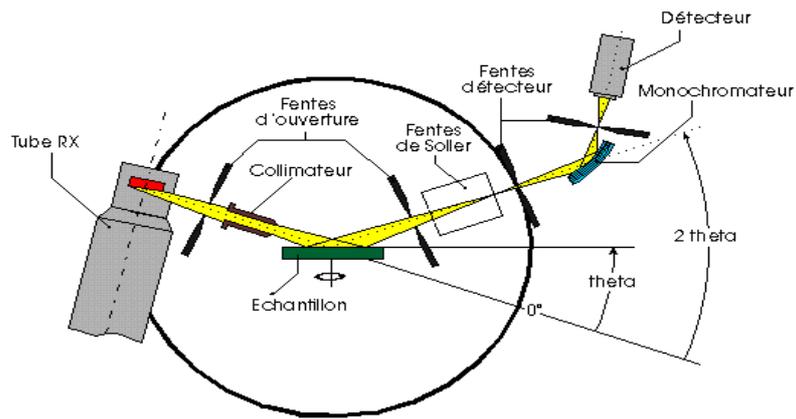


Figure : Schéma d'un diffractomètre de rayons X.

La technique de la diffraction des rayons X permet de déterminer principalement cristalline des poudres déposée, la taille des cristallites internes exercées sur les poudres.

La figure suivante montre le principe de diffraction :

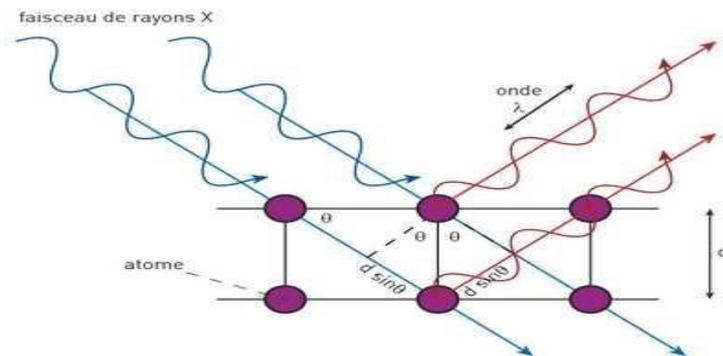


Figure : Principe de la diffraction des rayons X par un matériau.

Lorsqu'un faisceau de rayons X monochromatique est dirigé sur un matériau poly cristallin, il est en partie réfléchi par certains plans atomiques cristallins (fig 2.2.6). La condition de diffraction des rayons X est donnée par la loi de Bragg :

$hkl$

Où  $d_{hkl}$  est la distance interarticulaire séparant les plans définis par les indices de Miller ( $h$ ,  $k$ ,  $l$ ),  $\theta$  l'angle d'incidence et donc de réflexion par rapport a ces plans et,  $\lambda$  la longueur d'onde des photons X, incidents.

Le diffractogramme est un enregistrement de l'intensité diffractée en fonction de l'angle  $2\theta$  forme avec le faisceau incident. Le dépouillement du diffractogramme permet de remonter à un grand nombre d'informations sur les caractéristiques structurales et microstructurales de l'échantillon telles que la structure cristalline, la taille des cristallites, les contraintes et la texture.

Les positions angulaires des raies de diffraction sont caractéristiques des paramètres du réseau cristallin, ce qui permet donc de remonter au réseau cristallin de chacune des phases cristallisées de l'échantillon. Les positions angulaires et les intensités des raies de diffraction X de la plupart des matériaux connus ont été étudiées et répertoriées dans des bases de données. La comparaison d'un diffractogramme expérimental avec ces données permet de définir la nature de chaque phase constitutive de l'échantillon.