

N° d'ordre :

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

UNIVERSITE MOULOUD MAMMERI DE TIZI-OUZOU

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE



DOMAINE : SCIENCES DE LA MATIERE
FILIERE : CHIMIE

MEMOIRE DE MASTER

SPECIALITE : CHIMIE PHYSIQUE.....

THEME

**Synthèse des nanoparticules de cuivre par la méthode
hydrothermale
(Application : Dégradation de bleu de méthylène)**

Présenté par : **NOM: Yacoubi**

PRENOM :Kahina

Soutenu publiquement, le 03 / 07/ 2018, *devant le Jury composé de :*

CHAOUCHI	AHCENE	Professeur	UMMTO	PRESIDENT
BOZETINE	HAKIMA	MCB	UMMTO	ENCADREUR
MEZIANE	SMAIL	Professeur	UMMTO	Co-ENCADREUR
SELLAM	DJAMILA	MCB	UMMTO	EXAMINATRICE
ANNANE	KAHINA	MCB	UMMTO	EXAMINATRICE



Remerciements

*Tous d'abord je remercie mon grand dieu pour m'avoir donnés la santé, le
Courage et la volonté pour achever mon travail.*

*Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au sein du laboratoire de
De chimie Applique et Génie chimique (LCAGC) de l'université mouloud MAMMARI de
Tizi-Ouzou, sous la direction de monsieur MEZIANE SMAIL à qui j'exprime ma
profonde gratitude*

*Je tiens à la remercier vivement Madame Hakima BOZETENE
Maitre de conférence B L'université MOULOUD MAMMARI
de Tizi-ouzou, qui m'a fait l'honneur d'encadrer ce mémoire.*

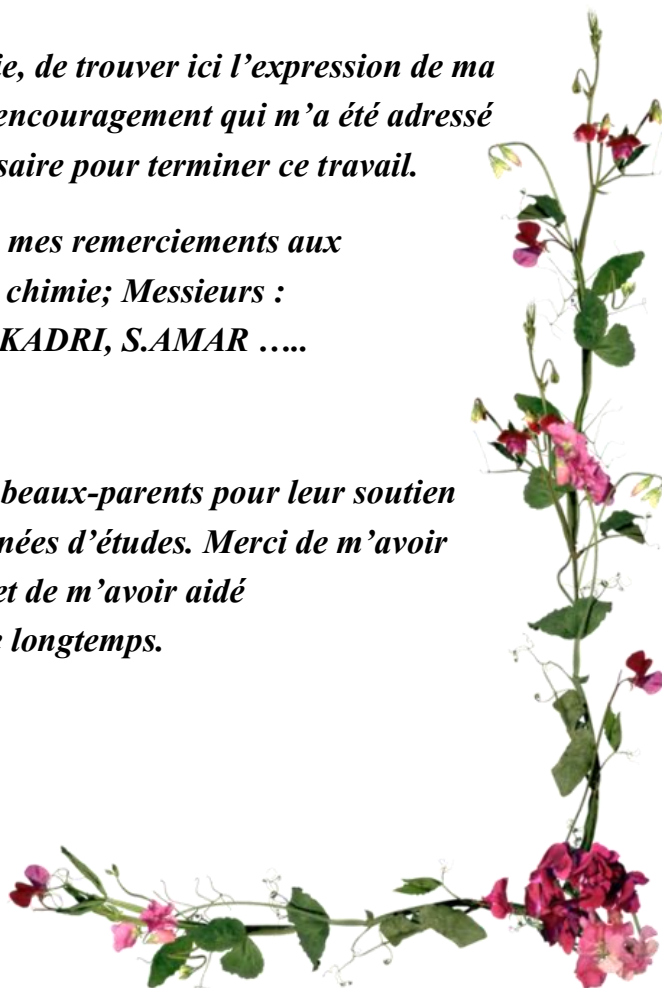
*Mes sincères remerciements s'adressent également à l'ensemble des membres de jury
pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail.*

*J'adresse mes vifs remerciements à toutes les personnes qui ont contribué de près ou de
loin à la réalisation de ce mémoire et qui m'ont encouragé tout au long de mon travail.*

*Je prie toute personne du Département de chimie, de trouver ici l'expression de ma
profonde gratitude pour tout signe ou parole d'encouragement qui m'a été adressé
et qui m'a permis de fournir l'effort nécessaire pour terminer ce travail.*

*Je saisi cette occasion pour exprimer mes remerciements aux
enseignants du Département de chimie; Messieurs :
S .HOCINE, A.CHAOUCHI A.KADRI, S.AMAR*

*Un immense merci à toute ma famille et mes beaux-parents pour leur soutien
et leur encouragement durant toutes mes années d'études. Merci de m'avoir
permis de faire ce que j'aime et de m'avoir aidé
à pouvoir le faire encore longtemps.*





Dédicace

DIEU merci,

*Je dédie ce modeste travail à mon cher père
et ma chère Mère pour leur aide et leur soutien
tout au long de mes études.*

A mes frères et sœurs

*A tous mes amis (es) avec lesquelles
j'ai partagé mes meilleurs moments*

*A toute personne qui m'a soutenue
de près et de loin.*

kahina



Abréviations

Symbole	Signification
meV	Milli électronvolt
μB	Magnéton de Bohr
BM	Bleu de méthylène
Cu	Cuivre
CuO	Oxyde de cuivrique
Cu₂O	Oxyde cuivreux
NPs	Nanoparticule
DRX	Diffraction aux rayons X
CQDs	Carbone quantum dots
IR	Infrarouge
U.V Visible	Ultraviolet visible
PVP	Polyvinylpyrrolidone
POA	Procédé d'oxydation avancé
CO	Monoxyde
TOA	Tetraoctylammonium

Liste des figures

Figure I.1: Représentation schématique de la maille élémentaire de Cu_2O	7
Figure I.2 : Représentation schématique de la maille élémentaire de CuO	8
Figure II.1: Photographie de la solution colloïdale de Cuivre avant et après séchage.....	14
Figure II.2 : Organigramme de synthèse par voie hydrothermale des nanoparticules de Cu .	17
Figure II. 3: Structure chimique du bleu de méthylène	18
Figure II.4 : Photographie diapositif de l'expérience dégradation	19
Figure II.5: Spectre UV-Visible de bleu de méthylène	19
Figure II.6 : Schéma représentant l'application de la loi de Bragg	21
Figure III.1 : Photographie de la solution des CQDs	22
Figure III.2 : Spectres d'absorption UV-Visible de la solution des CQDs préparée par la méthode hydrothermale à 80°C pendant 15 min	23
Figure III.3 : Spectres d'absorption UV-Visible des nanoparticules.....	24
Figure III.4 : Spectres de diffraction de rayon X des nanoparticules.....	27
Figure III.5 : Spectre IR des nanoparticules de cuivre	28
Figure III.6 : Evolution des spectres d'absorption U.V –Visible de Bleu de méthylène en fonction du temps à 25°C en présence de H_2O_2 seul.	29
Figure III.7 : Evolution des spectres d'absorption U.V -Visible de Bleu de méthylène en fonction du temps à 25°C en présence de H_2O_2 et les nanoparticules de cuivre.	30
Figure III.8 : Dégradation de Bleu de méthylène en fonction du temps en présence de H_2O_2 seul et en présence de $\text{H}_2\text{O}_2 +\text{Cu}$	31
Figure III.9 : Dégradation de Bleu de méthylène en fonction du temps en présence de H_2O_2 seul et en présence de $\text{H}_2\text{O}_2 +\text{Cu}$ à 25°C et 40°C	32
Figure III.10 : Dégradation de Bleu de méthylène en fonction du temps en présence de H_2O_2 seul et en présence de $\text{H}_2\text{O}_2 +\text{Cu}$ à 60°C	32
Figure III.11 : Evolution des spectres d'absorption U.V -Visible de Bleu de méthylène en fonction du temps à 25°C en présence de H_2O_2 et les nanoparticules de cuivre 60mM	33

Figure III.12 : Dégradation de Bleu de méthylène en fonction du temps en présence de H ₂ O ₂ +Cu20Mm et Cu60mM	34
Figure III.13 : cinétique du pseudo première ordre relatif à la dégradation du BM par les nanoparticule de cuivre a température ambiant (25°C).....	35
Figure III.14 : cinétique du pseudo première ordre relatif à la dégradation du BM par les nanoparticules de cuivre a température (40°C).	35

Sommaire

Introduction général	1
Chapitre I : Généralités	
I.1. Introduction	3
I.2. Les nanoparticules	3
I.2.1. Les nanoparticules cuivre	3
I.2.2. Méthodes de synthèses.....	3
A) Synthèse à partir d'un sel métallique	3
Réduction par voie chimique.....	4
Réduction par irradiation.....	4
Réduction par vois électrochimie.....	4
B) Synthèse à partir d'un précurseur organométallique.....	5
Thermolyse.....	5
Réduction sous dihydrogène ou monoxyde de carbone	5
I.2.3 Application	6
Catalyse	6
I.3 .Les oxydes de cuivre et leurs propriétés	7
I.3.1. L'oxyde Cu ₂ O	7
I.3.2. L'oxyde CuO	8
I.3.3. méthode de synthèse	9
I.3.4 .Applications d'oxyde de cuivre.....	9
I.4 .Nanoparticules de carbones (Carbone quantum dote).....	9
I.4.1. Méthodes de synthèses.....	10
I.4.2. Applications.....	10
I.5. Procédés d'oxydation chimique (POA).....	12
A) Réactif de Fenton (H ₂ O ₂ /Fe ²⁺).....	13
B) Procédé Fenton (Cu ⁺² /H ₂ O ₂)	13

Chapitre II : Méthodes de synthèse et techniques de caractérisation

II.1. Méthode de synthèse	13
II.2. Mode opératoire	13
II.2.1. Le choix des réactifs	13
II.2.3. Préparation des nanoparticules de cuivre.....	13
II.3. Test de dégradation.....	16
II.3.1. Préparation de la solution de bleu de méthylène.....	16
II.3.2 .Analyse UV-Visible	16
II.3.4. Cinétique de dégradation	18
Cinétique de premier ordre	18
Cinétique de deuxième ordre.....	18
II.4. Techniques de caractérisation.....	19
II.4.1. La diffraction de rayons X (DRX)	19
II.4.2. La spectroscopie IR.....	20
Préparation de l'échantillon	20
II.4.3. Spectroscopie UV-visible	20
Préparation des échantillons	21

Chapitre III : Résultats et discussions

III.1. Caractérisation de CQDs	22
III.2. Caractérisation des nanoparticules de cuivre.....	23
III.2.1. Spectroscopie UV-Visible.....	23
III.2.2. Diffraction aux rayons X.....	24
III.2.3. Spectroscopie IR	25
III.2.4. Mécanisme de formation des nanoparticules	26
III.2.5 Dégradation de Bleu de méthylène par le procédé Fenton Hétérogène (Cu+H ₂ O).....	26
III.3.1. Evolution de spectre UV-Visible en fonction de temps	26
III.3.2. Effet de la température	29
III.3.3. Effet de la concentration de cuivre	30
III.4. Etudes cinétiques.....	34

Introduction Générale

Introduction

A l'échelle nanométrique, les matériaux peuvent acquérir des propriétés (physiques, chimiques, mécaniques...) différentes de celles observées pour les mêmes matériaux à des échelles supérieures, et pouvant présenter un intérêt particulier notamment d'un point de vue industriel. L'avènement des nanotechnologies est lié à l'exploitation de ces propriétés nouvelles afin de répondre à certains enjeux majeurs du XXI^{ème} siècle, tels que le stockage de l'énergie, la lutte contre la pollution de l'eau et du sol, la prévention des maladies infectieuses, ou encore la diminution de consommation de matière première (développement durable).

Parmi ces matériaux, les nanoparticules de métaux et d'oxydes métalliques suscitent de plus en plus d'intérêt. Ainsi, les nanoparticules d'argent (Ag^0), de cuivre (Cu^0) et d'oxyde de cuivre (Cu_2O) sont fréquemment utilisées pour leur caractère bactéricide.

Les nanoparticules de cuivre et les oxydes de cuivre ont attiré l'attention de la communauté scientifique en raison de leurs applications dans des divers domaines grâce à leur inertie chimique, leur non-toxicité, leur faible coût comparé à d'autres métaux. Ces oxydes sont considérés comme des catalyseurs efficaces pour la conversion hétérogène des hydrocarbures en dioxyde de carbone et en eau et la dégradation des molécules organiques. La bande interdite (2,17 eV) de ce matériau favorise son utilisation dans les applications orientées vers la photoconduction, la photo-thermie et les cellules solaires. En effet, son rendement de conversion dépasse couramment 3% sous irradiation solaire, et atteint 10% pour le système le plus efficace décrit jusqu'à maintenant.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressées à la synthèse et caractérisation des nanoparticules de cuivre par la méthode hydrothermal. Cette méthode nous permet de produire des nanoparticules en utilisant des produits non toxiques, biodégradables et non coûteux.

Ce manuscrit est subdivisé en trois chapitres :

Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique donnant en premier lieu, les propriétés principales des différents matériaux étudiés (les nanoparticules de cuivre, l'oxyde de cuivre et les Carbone quantum dots), leurs méthodes de synthèse et leurs domaines d'application. Une brève description sur le procédé d'oxydation avancé (POA) a été donnée.

Introduction Générale

Le deuxième chapitre décrit d'une part, la voie de synthèse et le mode opératoire suivi lors de la préparation des différents échantillons (CQDs, et Cu /CQDs), les tests de la dégradation de bleu de méthylène par le procédé d'oxydation avancé (Fenton hétérogène) et d'autre part, les principes de base des différentes techniques de caractérisation utilisées (IR, UV, DRX).

Le troisième chapitre quant à lui, est consacré à la représentation de l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus ainsi que leurs interprétations.

Enfin non terminons par une conclusion générale récapitule les principaux résultats obtenus au cours de ce travail ainsi que des recommandations futures pour éventuelle amélioration des matériaux utilisés.

Partie Bibliographique

Chapitre I : Généralités

I.1 Introduction

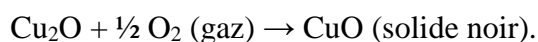
Les nanosciences et les nanotechnologies représentent l'un des développements les plus prometteurs des sciences de la matière. Le préfixe « nano », qui signifie très petit en grec, définit un domaine de tailles pour les objets étudiés entre un et quelques centaines de nanomètres [1]. L'intérêt croissant porté à ces systèmes provient des propriétés physiques ou chimiques particulières opérant à cette échelle, très différentes de celles du même matériau à l'état massif ou à l'état atomique.

I.2 Les nanoparticules

I.2.1 Les nanoparticules cuivre.

Les nanoparticules de cuivre sont par définition composées de cuivre de valence zéro mais il y a de fortes chances qu'il y ait rapidement une oxydation en Cu^+ et Cu^{+2} à leur surface.

A l'échelle nano, d'autres caractéristiques apparaissent. En effet, de la couleur orange-marron brillant à l'état massif, on passe à une couleur rouge vin lorsque l'on observe une solution colloïdale de nanoparticules de cuivre. A cette taille, il faut aussi noter l'existence d'une bande de résonance est fortement absorption [2]. Cette bande de résonance, appelée bande plasmon, se situe dans le visible autour de 580 nm [3] On observe aussi une sensibilité accrue à l'oxygène et à l'eau qui sont deux agents déstabilisants qui peuvent provoquer soit l'oxydation des nanoparticules et leur solubilisation en solution sous forme d'ions cuivriques, soit l'agrégation des particules et le retour au métal massif.



I.2.2. Méthodes de synthèses

Les nanoparticules des cuivres sont obtenues à partir des sels métalliques et des sels organométalliques.

A) Synthèse à partir d'un sel métallique

La réduction d'un sel métallique est la voie la plus courante et la plus simple à mettre en œuvre. Cette réduction peut s'effectuer par un réducteur chimique classique, par irradiation, ou par voie électrochimie.

a) Réduction par voie chimique

Le précurseur est solubilisé dans un solvant, auquel on ajoute les stabilisants (qui peuvent éventuellement être le solvant lui-même exp: l'amidon) Octanethiol [4] , Hexanethiolate [5] ,Oleylamine[6]. On procède ensuite à la réduction du précurseur. Cette réduction peut s'effectuer par des agents chimiques (hydrures comme le NaBH_4 , alcool (methanol,propanol...), monoxyde(CO) , hydrazine[7-8].

b) Réduction par irradiation

L'irradiation peut être de différentes natures selon la gamme d'ondes utilisées: par microondes ou par photolyse dans l'ultraviolet. Le mécanisme de photo réduction du cuivre(II) en cuivre(0) peut être effectué de deux manières. On peut tout d'abord ajouter un agent réactif, telle la benzophénone ou la polyvinylpyrrolidone (PVP). Ces molécules vont être excitées par irradiation. Le retour de l'état excité vers l'état fondamental va fournir les électrons nécessaires à la réduction de sel métallique. Une autre méthode consiste à utiliser un précurseur directement photosensible [9-10].

L'irradiation par micro-ondes fonctionne différemment. Les ondes émises provoquent une hausse de la température, qui va être utilisée pour provoquer la décomposition des précurseurs métalliques: il s'agit donc d'une activation thermique. Il est aussi possible de fournir directement des électrons au sel métallique, par le biais d'un canon à électron ou d'une irradiation γ [11].

c) Réduction par voie électrochimie

La synthèse des nanoparticules par voie électrochimique consiste à utiliser une électrode pour former les nanoparticules en solution en présence d'un stabilisant comme le tetraoctylammonium (TOA) [12,13]. D'autre part, il est aussi possible de déposer des nanoparticules directement sur une électrode métalliques, sur des substrats variés [14-15], ou sur un polymère conducteur (polypyrrole).

B) Synthèse à partir d'un précurseur organométallique

Certains groupes préfèrent utiliser des précurseurs organométalliques que les simples sels pour synthétiser des nanoparticules vu leurs propriétés bien particulières. Ces précurseurs sont photosensibles, thermosensibles, réactifs avec des réducteurs gazeux (monoxyde de carbone, dihydrogène), généralement électriquement neutres, ils sont très solubles en milieu organique.

Les nanoparticules de cuivres sont obtenues par thermolyse et par la réduction sous dihydrogène ou monoxyde de carbone d'un précurseur organométallique.

a) Thermolyse

Cette voie permet d'obtenir des dispersions colloïdales en milieu organique. Le précurseur est dissous dans un solvant organique à haut point d'ébullition (toluène, mésitylène (1,3,5-triméthylbenzène) ou même directement dans une solution de stabilisants (amine à longue chaîne alkyle) pour obtenir des nanoparticules de taille et de forme contrôlées. La taille obtenue dans ces cas est proche de huit nanomètres [16-17].

b) Réduction sous dihydrogène ou monoxyde de carbone

La technique de réduction d'un précurseur organométallique par un gaz réducteur possédant de multiples paramètres de contrôle (température, qualité et quantité du stabilisant introduit, gaz réducteur, précurseur organométallique) sur la taille, la forme et la surface des nanoparticules.

Des nanoparticules de cuivre de vingt nanomètre sont obtenues par la décomposition sous monoxyde de carbone de. Les phosphines sont utilisées comme stabilisant [18-19].

Plus récemment, les travaux d'un autre groupe rapportent la co-décomposition à 150°C d'un précurseur de cuivre et d'un précurseur de zinc pour synthétiser des nanoparticules de laiton (alliages jaunes Zn /Cu) [20].

I.2.3. Application

Les nanoparticules de cuivre sont utilisées dans différents domaines tel que : la biomédecine, la catalyse et en microélectronique comme détecteurs.

L'industrie de la microélectronique utilise de nos jours le cuivre comme un matériau de choix pour la construction de ses circuits intégrés les plus performants. Le cuivre a attendu 1999 pour être utilisé comme interconnexion dans un composant intégré reposant sur ce métal.

Les nanoparticules de cuivre ont attiré de plus en plus l'attention en raison de l'effet de leur structure nanométrique et leurs propriétés électriques. Les études ont montré que les nanoparticules de cuivre ont des qualités uniques dues à l'importante surface spécifique, elles sont donc des candidats potentiels pour des applications dans le domaine des capteurs [21].

Elles sont aussi connues pour leur pouvoir antibactérien. Les nanoparticules de cuivre sont efficaces comme agents antifongiques, antiviraux et anti-inflammatoires [22].

Les nanoparticules de cuivre sont intéressante pour des applications électriques, telles que les films, pâtes, encres ou enduits conducteurs utilisés notamment en micro-électronique, cellule photovoltaïque, mais aussi dans l'industrie automobile[23]

Le cuivre est l'un des catalyseurs qui a été largement étudié en raison de ces propriétés physiques et chimiques comme, le contrôle de sa morphologie, son activité catalytique élevée et sa facilité de fonctionnalisation. L'efficacité photocatalytique de cuivre dépend de son mode de préparation. Il peut être utilisé sous forme de particules en suspension ou supportées.

Le cuivre ainsi que leurs applications majeures dans divers domaines en électriques, catalyse, biomédecines lui permet de remplacer des métaux plus précieux, notamment l'argent [24].

I.3. Les oxydes de cuivre et leurs propriétés

Le système Cu-O comporte de nombreuses phases distinctes mais deux seulement sont thermodynamiquement stables. Il s'agit de Cu_2O et de CuO qui sont des composés présentant un écart quasi-nul à la stœchiométrie. De plus, la solubilité de l'oxygène dans le cuivre est quasi-nulle.

I.3.1. L'oxyde cuivreux Cu_2O

La structure cristallographique de Cu_2O possède six atomes par cellule unitaire, les atomes d'oxygène forment un réseau cubique centré, tandis que les atomes de cuivre sont sur les sommets d'un tétraèdre autour de chaque atome d'oxygène (Figure I.1). Elle appartient au groupe d'espace $\text{Pn}3\text{m}$.

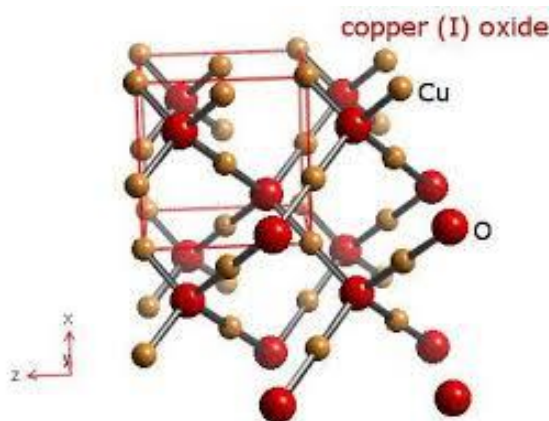


Figure I. 1 : Représentation schématique de la maille élémentaire de Cu_2O .

L'oxyde Cu_2O est un semi-conducteur à gap direct, naturellement de type p avec une largeur de bande interdite de 2,17 eV et une énergie de liaison de l'exciton élevée (140 eV). Ses propriétés de conversion photoélectrique sont suffisamment élevées pour permettre son utilisation dans la fabrication de cellules solaires avec une efficacité maximale théorique possible de 13% [25].

L'oxyde cuivreux est couramment utilisé comme pigment rouge dans les émaux et les verres, comme fongicide, comme ingrédient de certains lubrifiants et comme agent antisalissure pour les peintures marines.

En outre, les nanoparticules de Cu_2O ont fait l'objet d'une attention considérable en raison de leur utilisation potentielle dans les dispositifs optoélectroniques opérant dans la région jaune-vert du spectre visible [26]. Le comportement quantique des nanoparticules d'oxyde de cuivre peut être exploité pour réaliser la photolyse de l'eau. La décomposition photo catalytique de l'eau en H_2 et O_2 sous irradiation visible est possible sitôt que la taille de la nanoparticule est suffisamment petite pour permettre une diminution de son gap optique par confinement quantique [27].

I.3.2.L'oxyde cuivrique CuO

Le CuO présente une structure cristalline monoclinique de groupe d'espace $C2/c$. Chaque atome de cuivre (respectivement d'oxygène) possède quatre proches voisins d'oxygène (respectivement de cuivre): les atomes de cuivre sont au centre d'un rectangle d'oxygène, tandis que les atomes d'oxygène sont au centre d'un tétraèdre de cuivre déformé (Figure I.2).

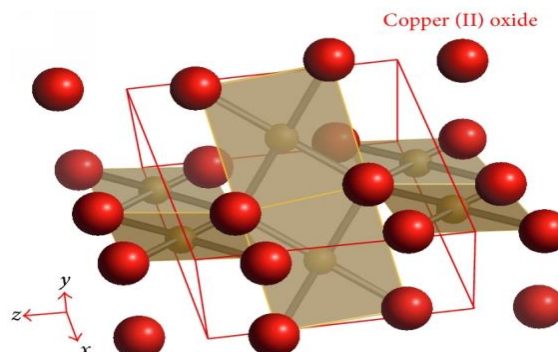


Figure I.2. Représentation schématique de la maille élémentaire de CuO .

L'oxyde CuO est un semi-conducteur naturellement de type p avec une bande interdite de 1,4 eV et un gap indirect. Il est antiferromagnétique avec un moment magnétique local par maille unitaire de 0,60 μB . L'oxyde CuO a des propriétés similaires à celles des cuprates supraconducteurs à haute température, mais n'est composé que de liaisons Cu-O . L'oxyde CuO est utilisé dans les capteurs de gaz, dans les piles solaires et comme catalyseur [28]. À cause de sa faible symétrie, le CuO

présente des propriétés ferroélectriques [29]. Il est encore utilisé comme agent de polissage des verres optiques ou comme pigment.

Fan et al. (2004) ont élaboré des nano cristaux de CuO par une méthode de précipitation pyrolyse avec des distributions mono disperses entre 7 et 30 nm.

I.3.3.méthode de synthèse

L'oxyde de cuivre (CuO) est obtenu de deux façons soit par un procédé physique (évaporation et condensation) soit chimique (évaporation, réaction de condensation).

Les poudres d'oxyde de cuivre ont été synthétisées premièrement par l'évaporation thermique de la poudre de métal suivie d'une oxydation à la vapeur du métal par le gaz plasma (air ou oxygène) et finalement par la condensation de la vapeur. Comme le cuivre possède deux états d'oxydation (ténorite CuO et cuprite Cu₂O) une tentative préliminaire a été faite afin de convertir le cuivre pur en ténorite. La conversion de ténorite en cuprite est déterminée par la concentration en oxygène dans le plasma et la température dans le réacteur. Le plasma par induction permet d'avoir une productivité et un contrôle de la qualité sans générer de coûts élevés. Cette méthode permet d'avoir des particules très pures [30].

I.3.4.Applications d'oxyde de cuivre

Les propriétés physico-chimiques spectaculaires des nano poudre d'oxyde cuivreux ouvrent des perspectives d'applications dans différents domaines fondamentaux comme la santé, l'énergie ou l'environnement. Sa stabilité structurale fait de lui un meilleur soutien des catalyseurs ou alors un catalyseur important. Il est également utilisé comme matériau d'anode dans les batteries au lithium aussi bien qu'en piles solaires. Il est utilisé comme fibre, céramique, détecteur de gaz, fabrication des produits phytopharmaceutiques et la fabrication de matériels électriques.

Son grand potentiel d'application fait de lui un matériau attractif ce qui a mené à développer les méthodes d'élaboration de cet oxyde à basse taille et à différentes morphologies. Il constitue donc un matériau clé pour le développement technologique [31].

I.4. Nanoparticules de carbones (Carbone quantum dote)

Les carbones quantum dots (CQDs) sont des nanoparticules de carbone de taille inférieure à 10 nm. Ils forment des systèmes conjugués ayant des atomes de carbone hybridés sp^2 et sp^3 avec des groupements contenant de l'oxygène[32].

En tant que classe fascinante de « zéro-dimensionnels » ces nanoparticules ont suscité un grand intérêt en raison de leur propriétés remarquables : la grande solubilité dans l'eau, la faible toxicité, l'inertie chimique, la facilité de fonctionnalisation [33].

I.4.1.Méthodes de synthèses

Les méthodes de synthèse des CQD sont généralement classées en deux catégories - " top-down " et " bottom-up ".

* Les méthodes dites <top down> : Elles partent généralement du matériau massif de dimension supérieur au micromètre pour aller vers des particules de tailles nanométriques.

Cette méthode utilise les matériaux de carbone comme : Le diamant, le graphite, les nanotubes de carbone, le charbon actif et l'oxyde de graphite [34,35]. Parmi les méthodes utilisées pour transformer le matériau massif aux nanoparticules de carbone, l'ablation laser, l'irradiation, l'ablation électrochimique [36] et l'oxydation chimique [37].

* les méthodes dites <Bottom-up> : Elles partent de molécules et utilisent les atomes comme briques de construction des particules.

Cette approche nécessite l'utilisation de molécule précurseur comme l'acide citrique, le glucose, le fructose, l'histidine, le chitosane , le glycol, le glycérol [38,39] et l'acide ascorbique.....etc. Les CQDs sont obtenues par la carbonisation thermique et hydrothermale de ces précurseurs.

I.4.2.Applications

Vus leurs diverses propriétés, les CQD ont déclenché des études à grande échelle sur leur synthèse, leurs propriétés et leurs applications.

Chapitre I : Généralités

Les CQDs ont trouvés de larges applications dans le domaine de la catalyse, la détection optique, la détection électrochimique et l'imagerie cellulaire.

En raison de leurs excellentes propriétés de photoluminescence (PL) et de leur faible toxicité, Les CQDs sont utilisés pour la détection d'ions métalliques et des anions inorganique comme Hg^{+2} , Fe^{+3} , Pb^{+2} , Cr(VI) , Ag^+ , Po_4^{-2} , CN^- , F^- , ClO^- . Elles sont aussi utilisées comme des biocapteurs [40-41].

La facilité de la fonctionnalisation des CQDs avec différents groupes leurs permet d'absorber la lumière de différentes longueurs d'onde, ce qui offre de bonnes opportunités pour des applications en photocatalyse. Les composites P25, dioxyde titanium (TiO_2) modifiés par CQD ont présenté une activité photocatalytique amélioré sous irradiation avec la lumière UV-Visible. Les CQD servent de réservoir pour les électrons afin d'améliorer l'efficacité de la séparation des paires électron-trou de P25 [42]. Les CQDs sont utilisées ces dernières années comme réducteurs de sels métalliques.

I.5 Procédés d'oxydation chimique (POA)

Des méthodes chimiques, et plus récemment électrochimiques, ont été proposées pour, soit transformer les polluants organiques en composés moins toxiques qui pourront par la suite subir un traitement biologique, soit minéraliser totalement ces polluants. Il s'agit, la plupart du temps, des procédés d'oxydation avancée (POA). La particularité de ces procédés tient à la génération dans le milieu aqueux d'entités très réactives et très oxydantes, les radicaux hydroxyles OH^\bullet . En effet, le radical OH^\bullet ($E^\circ = 2,8 \text{ V/ESH}$ à 25°C) est un oxydant plus puissant que le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 ($E^\circ = 1,77 \text{ V/ESH}$ à 25°C) ou l'ozone O_3 ($E^\circ = 2,07 \text{ V/ESH}$ à 25°C). D'autre part, les radicaux hydroxyles sont relativement non sélectifs, et réagissent rapidement avec la plupart des composés organiques (par exemple, constantes de vitesse de l'ordre de 10^7 à $10^{10} \text{ mol}^{-1}\text{L s}^{-1}$). Cette propriété est intéressante dans le cas du traitement des eaux usées, car elles ont, la plupart du temps, une composition très hétérogène. Cette forte réactivité implique une durée de vie limitée et des concentrations instantanées très faibles dans le milieu. Notamment, sa réaction avec les alcènes et les composés aromatiques est très rapide, les constantes de vitesse étant de l'ordre de 10^8 - $10^{10} \text{ mol}^{-1}\text{L s}^{-1}$ [43, 44].

Chapitre I : Généralités

Le radical OH^\bullet permet d'oxyder, voire de minéraliser, des contaminants organiques qui sont réfractaires à une oxydation par des oxydants classiques, tels que H_2O_2 ou l'ozone, avec des temps de réaction de quelques minutes à quelques heures. Les radicaux hydroxyles sont produits de façon continue au moyen d'une des méthodes de génération.

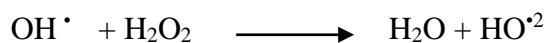
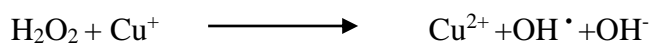
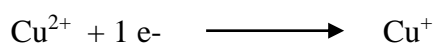
A) Réactif de Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$)

Fenton avait décrit à la fin du XIX^{ème} siècle que le fer ferreux (Fe^{2+}) favorisait fortement l'oxydation de l'acide maléique par le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) en milieu acide (Fenton, 1894). Des travaux ultérieurs ont montré que la combinaison de H_2O_2 et de Fe^{2+} , nommé « Réactif de Fenton », étant un oxydant efficace pour une grande variété de substrats organiques, notamment les phénols, les aromatiques polycycliques. Quarante (40) ans plus tard, Haber and Weiss, (1934) identifiaient le radical Hydroxyle comme étant l'espèce oxydante de la réaction présentée ci-dessous et communément appelée réaction de Fenton :



B) Procédé Fenton ($\text{Cu}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2$)

L'augmentation du pouvoir oxydant du H_2O_2 en présence de l'ion Cu^{2+} (réactif de fenton) a été observée en 1894[45]. Quarante ans plus tard, Haber et Weiss [46] identifiaient le radical hydroxyle comme étant l'espèce oxydante de la réaction présentée ci-dessous et communément appelée réaction de Fenton.



Chapitre II

Méthodes de synthèse et de caractérisation

II.1. Méthode de synthèse

Les réactions hydrothermales peuvent être définies comme des réactions ou des transformations de composés chimiques dans un système clos, en présence d'un solvant [47]. D'une manière générale, c'est une technique pour la cristallisation de matériaux directement à partir d'une solution aqueuse, grâce à un contrôle approprié des variables thermodynamiques (température, pression, composition) [48-49]. Jusqu'à ces dernières années, les solvants les plus utilisés étaient les solutions aqueuses, d'où la dénomination usuelle de "synthèse hydrothermale».

La voie hydrothermale nous permet le contrôle de la morphologie et les dimensions des particules en utilisant des autoclaves spécifiques [50]. Le mélange homogène des précurseurs est obtenu en solution au niveau moléculaire de sorte que les matériaux à plusieurs composants pourront être formés à des basses températures. L'utilisation d'eau comme solvant et les basses températures, la synthèse hydrothermale est une méthode de choix pour l'obtention de produit purs et bien cristallisés.

II.2. Mode opératoire

II.2.1 Le choix des réactifs

Les réactifs utilisés lors des différentes synthèses sont cités dans le tableau (II.1).

Tableau II.1 : Les réactifs utilisés lors des différentes synthèses

Nom commercial	Formule chimique	Masse molaire	Etat physique
D-fructose	$C_6H_{12}O_6$	180 g/mol	Solide
Hydroxyde de sodium	NaOH	40 g/mol	Solide
Nitrate de cuivre(II)	$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$	241.60g /mol	Solide

II.2.2 Préparation des nanoparticules de cuivre

Les nanoparticules de cuivre sont obtenues par la réduction d'un sel de cuivre ($Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$) on utilisant les CQDs comme réducteur et stabilisant.

Chapitre II : Méthodes de synthèse et de caractérisation

La solution des carbones dots est obtenue par le mélange de NaOH et le D-fructose. Expérimentalement, on mélange 0.2g de D-Fructose avec 10ml de NaOH (250mM) dans des flacons en Téflon. Le mélange est chauffé pendant 15min à une température de 80°C en utilisant un bain d'huile de silicone afin de maintenir la température constante.

A température ambiante, 20 ml d'une solution aqueuse de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (20mM) a été ajouté goutte à goutte sous agitation pendant 15min. Le pH finale du mélange égale à 10. La température a été maintenue à 80°C pendant 2h à l'aide d'un bain d'huile de silicone. La poudre est récupérée par centrifugation, lavée plusieurs fois avec l'eau distillée et séchée à 60°C pendant 12h.

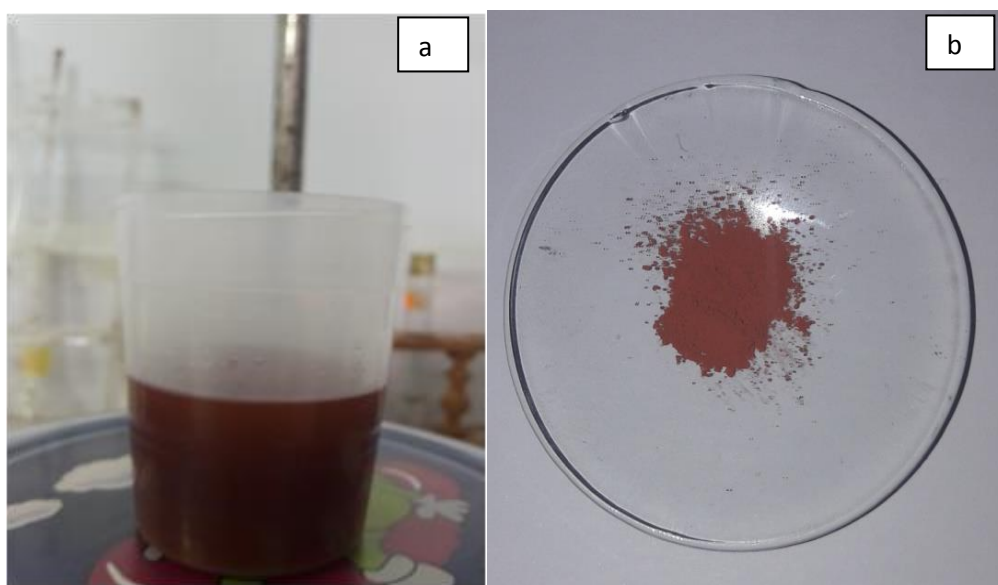


Figure II .1: Photographie de la solution colloïdale de Cuivre avant et apres séchage

Le mode opératoire suivi pour élaborer les nanoparticules est résumé dans l'organigramme représenté par la figure (II.2).

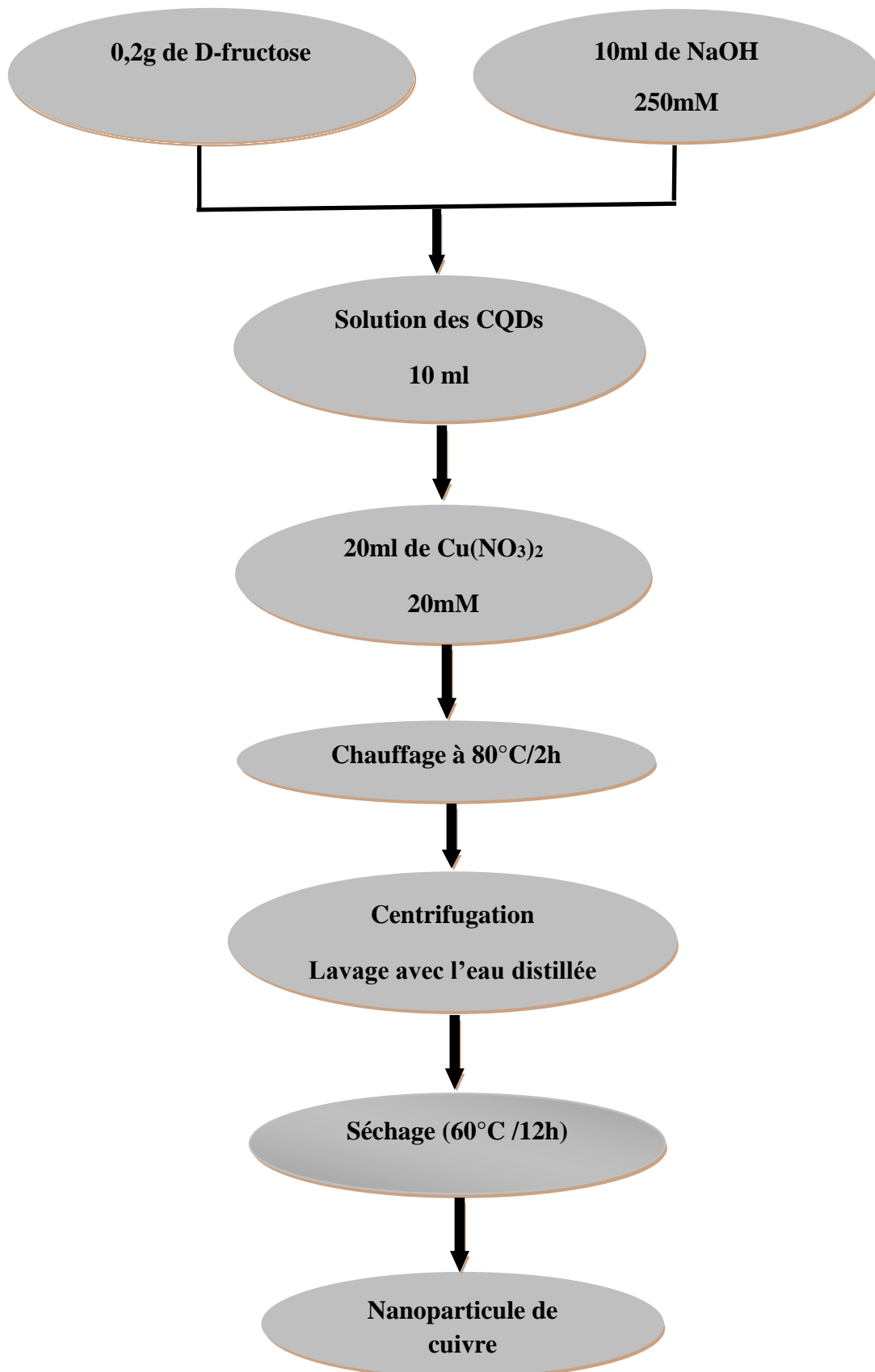


Figure .II.2 : Organigramme de synthèse par voie hydrothermale des nanoparticules de Cu

II.2.3 Test de dégradation

Dans ce travail, nous sommes intéressés à l'étude du bleu de méthylène (BM). Le BM est un colorant cationique, c'est un dérivé de phénothiazines, sa formule chimique est $C_{16}H_{18}ClN_3S$, [51] il existe comme une poudre vert foncé sous plusieurs formes hydratés : monohydrate, déshydraté, trihydraté et pentahydraté, le plus courant c'est le trihydraté [52]. Il est couramment utilisé comme modèle de contaminant organique en raison de sa structure moléculaire stable [53]. Le BM est utilisé intensivement dans différents domaines tel que : la chimie, la médecine l'art dentaire et l'industrie des colorants.

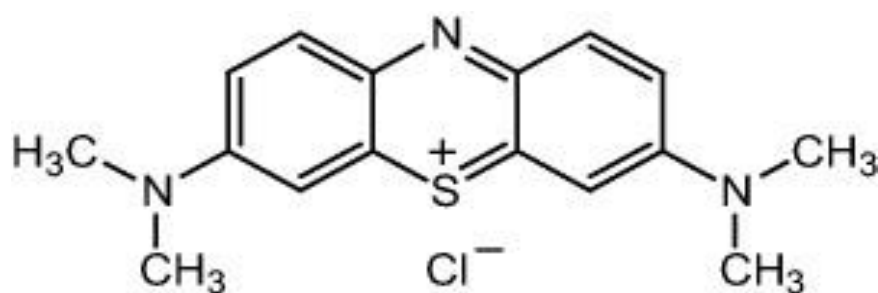


Figure II. 3 : Structure chimique du bleu de méthylène

Les données toxicologiques relatives à l'utilisation du bleu de méthylène chez l'homme depuis de nombreuses années ont indiqué jusqu'à présent l'absence de danger lié à l'utilisation de ce produit comme médicament [54], dont la dose totale administrée ne doit pas dépasser 7mg/kg. En revanche, il peut causer des douleurs thoraciques, une dyspnée ; une anxiété, des tremblements, des hypertensions et même coloration de la peau si la dose est élevée [55]. Il est aussi toxique pour les algues et les petits crustacés à partir des concentrations de 0,1 mg L⁻¹ et 2 mg L⁻¹ respectivement.

a) Préparation de la solution de bleu de méthylène

La solution mère du B.M de concentration 100 mg L⁻¹ a été préparée en mettant les cristaux dans un litre d'eau distillée. Les solutions standard pour le test de dégradation, ont été obtenues par des dilutions successives jusqu'à la concentration désirée.

b) Analyse UV-Visible

L'évolution de la concentration de bleu de méthylène est déterminée par la spectroscopie UV-Visible. La figure II.3 représente le spectre UV-Visible de la solution de bleu de méthylène obtenu après dilution (10 mgL⁻¹).

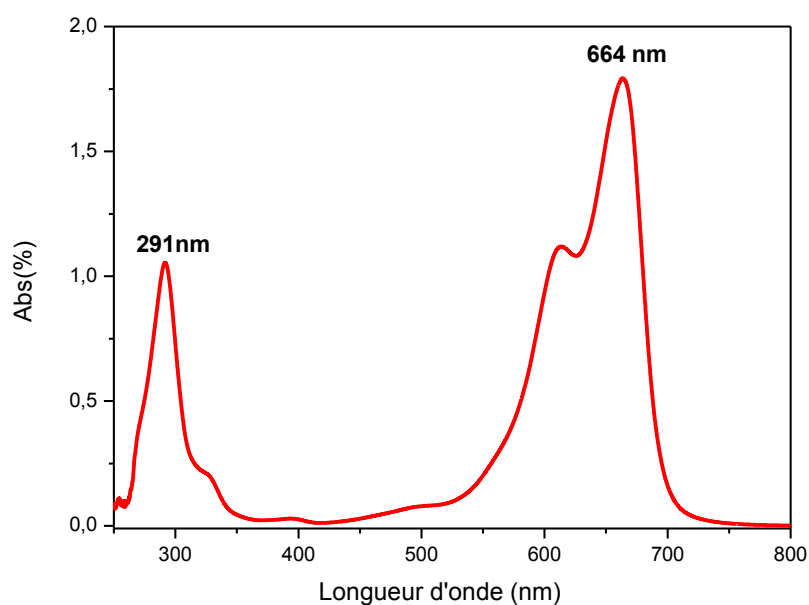


Figure II.4 : Spectre UV-Visible de bleu de méthylène

Les expériences de dégradation sont effectuées dans un réacteur fermé à double enveloppe de 100 ml (Figure II.4). A un volume de 50ml de BM de concentration 10 mg/L, on ajoute une masse de 0,03g de nanoparticule de cuivre. Le mélange est agité pendant 30min pour établir l'équilibre adsorption désorption. On ajoute ensuite 5ml de H₂O₂ 9M. Des prélèvements ont été effectués pour un intervalle de temps donné. Les paramètres examinés dans cette étude sont : Le temps de contact, la température et la concentration de cuivre.

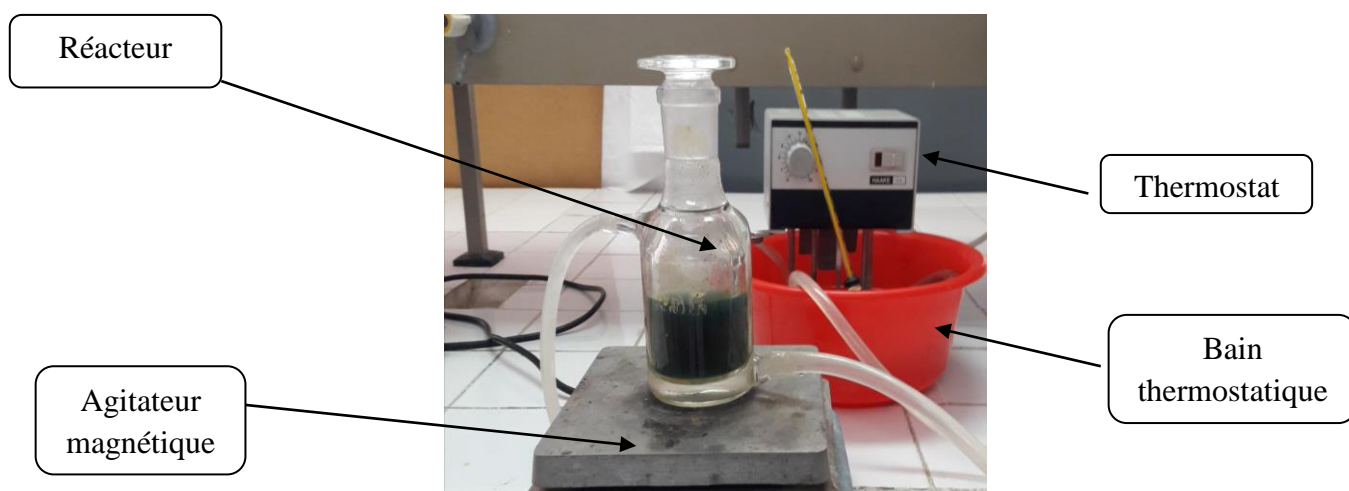


Figure.II.5: Dispositif de l'expérience de dégradation

L'évaluation de l'efficacité de dégradation est réalisée par la détermination du taux de dégradation, noté R(%), qui est calculé à l'aide de la formule suivante :

$$R \% = \frac{C_i - C_f}{C_i} * 100 \quad (1)$$

c) Cinétique de dégradation

La cinétique de dégradation de bleu de méthylène est déterminée à partir des valeurs d'absorbance trouvées à 664nm. La détermination de la constante de vitesse " k_{app} " permet de donner un ordre de grandeur de la vitesse.

1- Cinétique de premier ordre

$$V = - \frac{d[c]}{[dt]} = k_{app} [c]^1$$

V : Vitesse de dégradation catalytique ($\text{mg L}^{-1} \text{min}^{-1}$) ;

K_{app} : Constante apparente de dégradation (min^{-1} ou s^{-1}) ;

[c] : Concentration du bleu de méthylène (mg L^{-1}) ;

t : Temps de réaction (min^{-1}).

L'intégration de cette équation (avec $c = c_0$ à $t = 0$) conduit à l'équation suivante :

$$\ln (c_0/c) = k_{app} \cdot t$$

2- Cinétique de deuxième ordre

La vitesse de la réaction est donnée par l'équation suivante

$$V = \frac{d[c]}{[dt]} = k_{App} [c]^2$$

L'intégration de cette équation (avec $c = c_0$ à $t = 0$) conduit à l'équation suivante :

$$\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} = k_{app} t$$

II.3 .Techniques de caractérisation

II.3.1. La diffraction de rayons X (DRX)

La diffraction de rayons X est une méthode utilisée pour identifier la nature et la structure des matériaux cristallisés, elle permet également de confirmer l'état amorphe des matériaux non cristallins. Pour les matériaux présentant les caractéristiques de l'état cristallin, c'est-à-dire un arrangement ordonné et périodique des atomes qui les constituent, les atomes s'organisent en plans réticulaires qui sont désignés par les indices (h, k, l) appelés indices de Miller [56].

En éclairant un cristal avec un faisceau de rayons X, on obtient une figure de diffraction constituée de pics caractéristiques des plans réticulaires diffractant. La position de chaque pic, c'est à dire l'angle de diffraction θ , dépend de l'orientation et de la distance réticulaire de la famille de plans diffractant. Cet angle vérifie la relation de Bragg :

$$2 d_{h,k,l} \sin \theta = n\lambda \dots\dots\dots (1)$$

d: Distance inter-réticulaire entre deux plans successifs

λ : Longueur d'onde des rayons X

θ : L'angle de diffraction

n: L'ordre de la diffraction

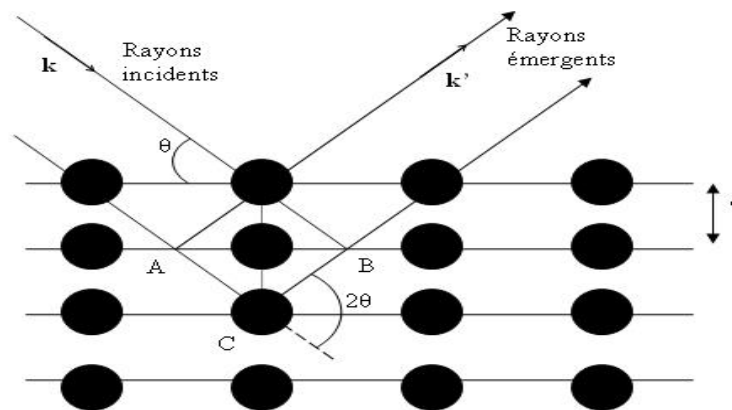


Figure II.6: Schéma représentant l'application de la loi de Bragg

II.3.2. La spectroscopie IR

L'étude des phénomènes d'absorption en infrarouge dans les solides inorganiques, permet d'identifier certains groupements et donner des informations structurales à partir de leurs propriétés vibrationnelles. Le rayonnement infrarouge situé entre 4000 et 400 cm^{-1} excite des modes de vibration (déformation, élongation) spécifiques et caractéristiques des liaisons chimiques, la comparaison entre le rayonnement incident et celui transmis par l'échantillon permet de déterminer les espèces chimiques qu'il contient.

Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption, cela va dépendre aussi de la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie. La position des bandes d'absorption dépend en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leurs masses. Alors pour un matériau de composition chimique et de structure donnée va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier ce matériau.

Préparation de l'échantillon

L'échantillon utilisé pour la caractérisation IR est sous forme de pastilles préparées en mélangeant 1 mg de la poudre à caractériser avec 100 mg de KBr. La mise en forme se fait à l'aide d'un pressage uniaxial, sous une pression de 10 tonnes pendant 2 à 4 min.

Le dispositif expérimental utilisé dans ce travail est un spectromètre à transformée de fourrier (FTIR) de marque Shimadzu FTIR-8400.

II.3.3 Spectroscopie UV-visible

Le principe de cette technique repose sur l'interaction de la lumière émise avec l'échantillon à analyser avec une radiation électromagnétique d'énergie notablement élevée s'étendant du proche UV au très proche IR, soit entre 180 et 1100 nm (Ultraviolet : $200 \leq \lambda \leq 400$ nm et Visible : $400 \leq \lambda \leq 800$ nm).

Ce type de spectroscopie est très utile pour étudier les structures électroniques des molécules insaturées et pour mesurer l'étendue de leur conjugaison. Son principe est basé sur la mesure de la différence entre la lumière incidente et la lumière transmise par la solution. En effet, lorsqu'une lumière d'intensité I_0 passe à travers cette solution une partie de celle-ci est absorbée par le soluté, et l'autre partie sera transmise avec une intensité I inférieure à I_0 [57].

Les spectres enregistrés donnent la transmittance ou l'absorbance en fonction de la longueur d'onde du rayonnement ou parfois du nombre d'onde.

Chapitre II : Méthodes de synthèse et de caractérisation

La loi de Beer-Lambert, indique que pour une longueur d'onde λ , l'absorbance d'une solution est proportionnelle à sa concentration et à la longueur du trajet optique (épaisseur de la solution traversé par la lumière).

$$A = - \log T = \text{Log} (I_0 / I) = \epsilon l c$$

A : Absorbance ou densité optique à une longueur d'onde λ (sans unité)

T : Transmittance définie par la relation

I₀: Intensité lumineuse incidente

I : Intensité lumineuse transmise

ϵ : Coefficient d'extinction molaire, il dépend de la longueur d'onde λ et de la nature chimique de l'entité ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$).

l: Longueur du trajet optique dans la solution traversée, elle correspond à l'épaisseur de la cuve utilisée (cm).

c : Concentration de la substance absorbante (mol/L).

Préparation des échantillons

Les solutions utilisées pour la caractérisation UV-Visible ont été préparées en dissolvant sous ultrason, une masse de la poudre dans de l'eau distillée de sorte à avoir une solution diluée d'une concentration de 10^{-5} mol/L.

Chapitre III

Résultats et discussion

Dans ce chapitre, tous les résultats expérimentaux obtenus sont présentés et discutés. La première partie est consacrée à la caractérisation optique et structurale des échantillons synthétisés et la deuxième partie sera consacrée à l'étude de dégradation du bleu méthylène par les nanoparticules de cuivre synthétisé.

III.1.Caractérisation des CQDs

Pour l'élaboration des nanoparticules de cuivre, on utilise une solution des carbones dots comme stabilisant et réducteur. La couleur de cette solution est rouge brique dont le pH=10.

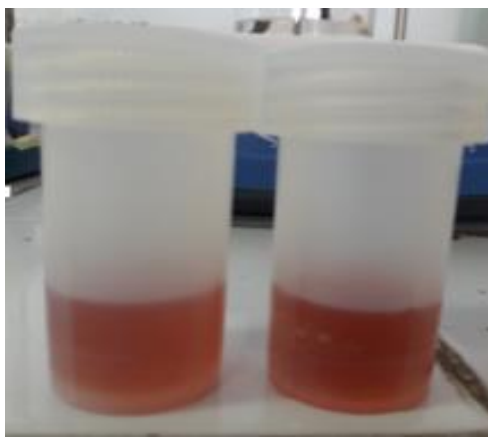


Figure III.1 : Photographie de la solution des CQDs

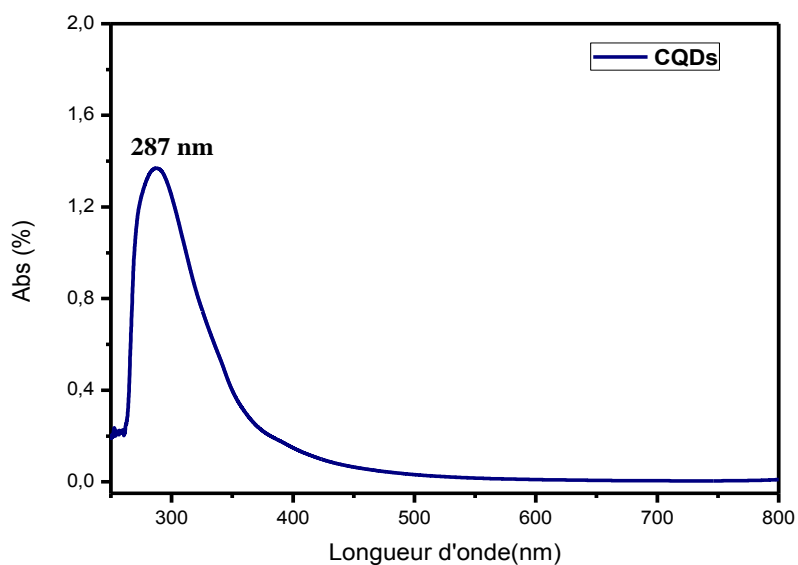


Figure III.2 : Spectres d'absorption UV-Visible de la solution des CQDs préparée par la méthode hydrothermale à 80°C pendant 15 min

La formation de CQDs est confirmée par la spectroscopie UV-Visible. Le spectre d'adsorption UV-visible des CQDs en solution aqueuse et à température ambiante est représenté sur la figure (III.2).

D'après le spectre, il est clair que les CQDs absorbent fortement dans le domaine de l'UV (entre 236 et 387). On observe un large pic d'absorption à 287 nm qui est attribué à la transition π - π^* du système conjugué C=C [58,59].

III .2 Cratérisation des nanoparticules de cuivre

III.2.1 Spectroscopie UV-Visible

Le spectre d'absorption UV-Visible de l'échantillon montre trois bandes d'absorption. Une bande à 572 nm est affecté à l'absorption de nanoparticules de cuivre [60], un épaulement à 345 nm, est attribuée à Cu_2O [61,62] et le pic à 275nm correspond à la transition π - π^* des CQDs [63]. Ces résultats indiquent la formation d'un composite $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}/\text{CQDs}$.

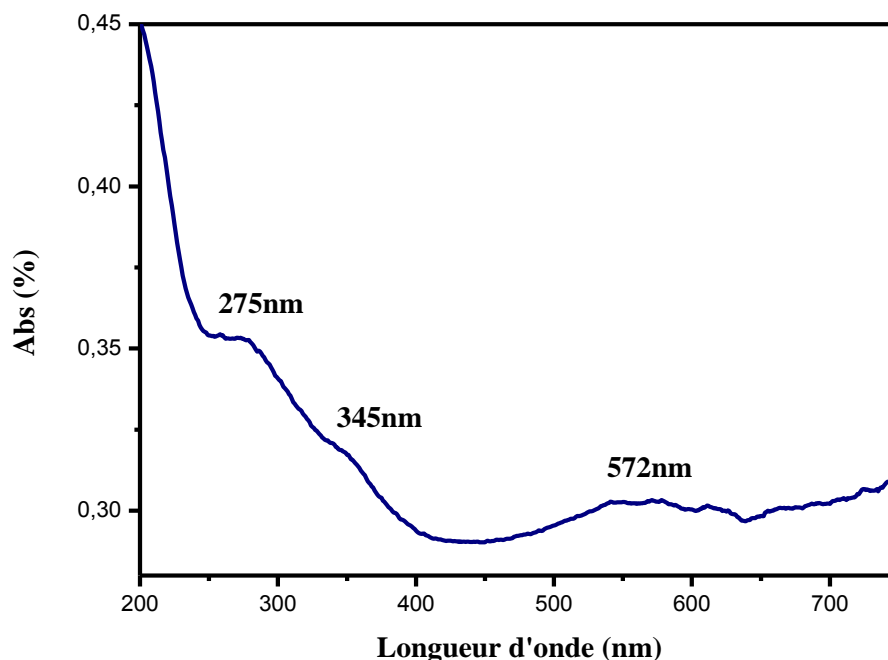


Figure III.3 : Spectres d'absorption UV-Visible des nanoparticules.

III.2.2 Diffraction aux rayons X

Nous avons caractérisé par diffraction aux rayons X (DRX) la poudre de cuivre obtenue par la réduction des nitrates de cuivre $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. La figure III.4 regroupe les résultats obtenus.

Le spectre DRX montre des pics de diffraction pour des valeurs d'angles 2θ de $29,5^\circ$, $36,4^\circ$, $61,5^\circ$, $77,5^\circ$ qui correspondent respectivement aux plans cristallins (110), (111), (220) et (222) de l'oxyde Cu_2O [64]. Les trois autres pics à des valeurs deux thêtas de $42,4^\circ$, $52,5^\circ$ et $75,5^\circ$ correspondent respectivement aux plans cristallins (111), (200) et (220) de Cu^0 [65]. Le pic des CQDs n'est pas apparu sur le spectre DRX ce qui peut être dû à la faible quantité de ces dernières [66].

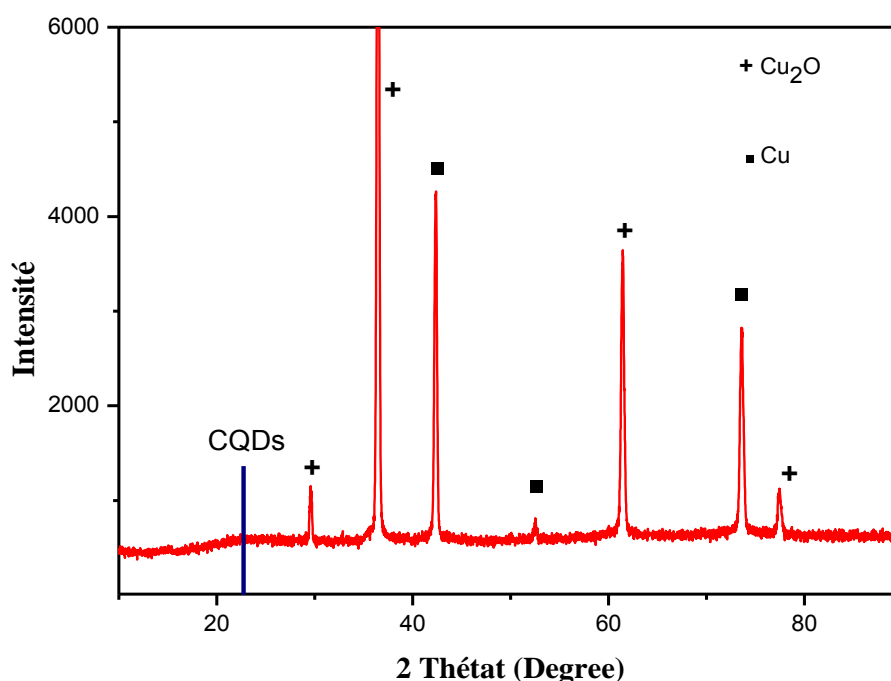


Figure III.4 : Spectres de diffraction de rayon X des nanoparticules

III.3.3 Spectroscopie IR

Le spectre IR a été enregistré dans l'intervalle allant de 400 à 4000 cm^{-1} . Le spectre obtenu est représenté dans la figure III.5. On observe une large bande à 3377 cm^{-1} attribuée à la bande de vibration de groupement $-\text{OH}$ des molécules d'eau adsorbées à la surface des nanoparticules. La bande à 1587 cm^{-1} est attribuée à la bande d'élongation $\text{C}=\text{C}$ des hydrocarbonés aromatique polycyclique. Cependant, les pics à 1426 cm^{-1} et 1028 cm^{-1}

correspondent à la bande de vibration des groupements oxygénés C-O. Des bandes à 2941, 2880 et 2830 cm^{-1} caractérisent généralement les vibrations d'élongations des groupements C-H aliphatiques et une bande à 633 cm^{-1} a été attribuée aux déformations des liaisons C-H. Ces différentes bandes indiquent la présence des CQDs [67,68, 69].

On observe une bande à 458 cm^{-1} et une autre à 540 cm^{-1} , ces bandes correspondent à la vibration Cu-O [70-71]

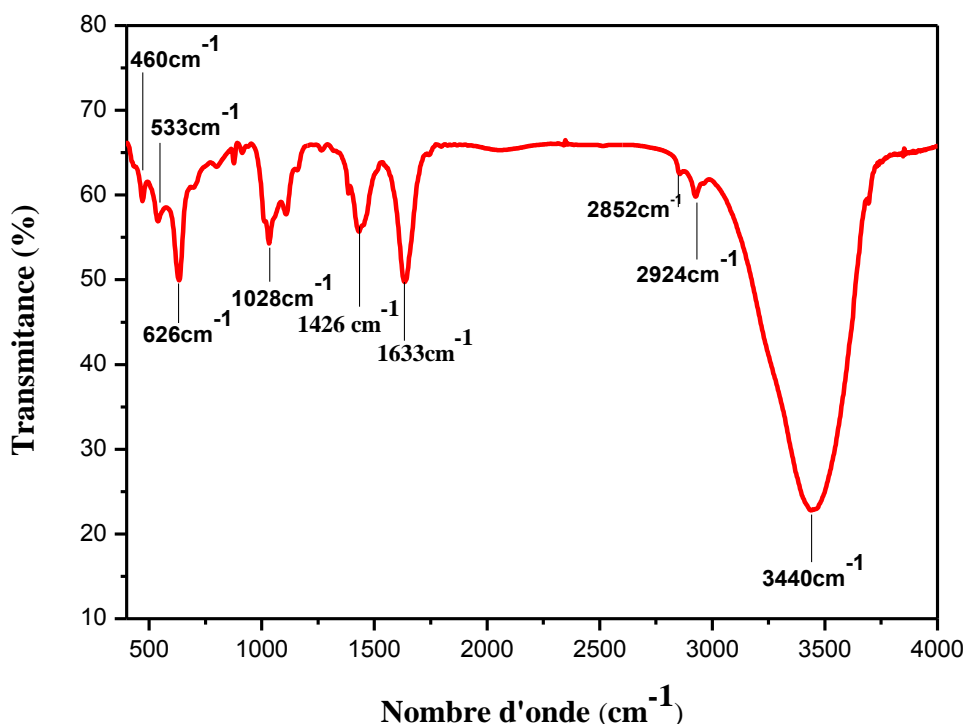


Figure III.5 : Spectre IR des nanoparticules de cuivre

III.3 Dégradation de Bleu de méthylène par le procédé Fenton hétérogène ($\text{Cu}+\text{H}_2\text{O}_2$)

III.3.1 Evolution de spectre UV-Visible en fonction de temps

L'évolution des spectres d'absorption UV-Vis de bleu de méthylène en fonction du temps en présence de H_2O_2 seul est représentée sur la figure III.6.

On remarque que le pic d'absorption à 662nm caractéristique de BM diminue légèrement avec le temps en présence de H_2O_2 seul. Le pic à 291 nm est caché par la forte absorption de H_2O_2 dans le domaine UV [72].

L'évolution des spectres d'absorption UV-Vis de BM en fonction du temps en présence de H_2O_2 et les nanoparticules de cuivre est représentée sur la figure III.7. Ces spectres montrent une diminution importante de la bande d'absorption à 662 de BM en fonction du temps après l'ajout de cuivre, ce qui indique la dégradation de BM.

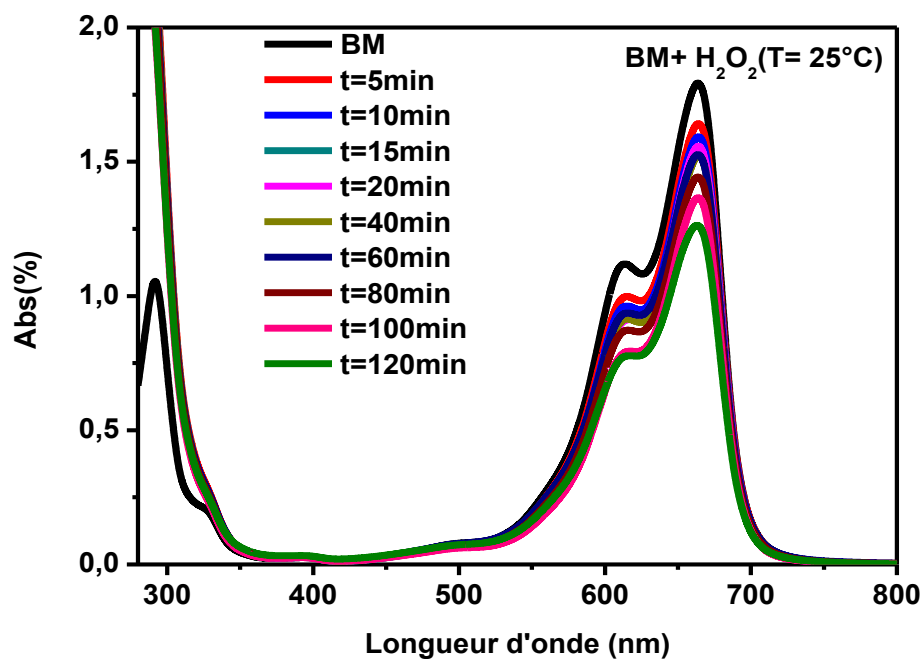


Figure III. 6: Evolution des spectres d'absorption U.V –Visible de Bleu de méthylène en fonction du temps à 25°C en présence de H_2O_2 seul.

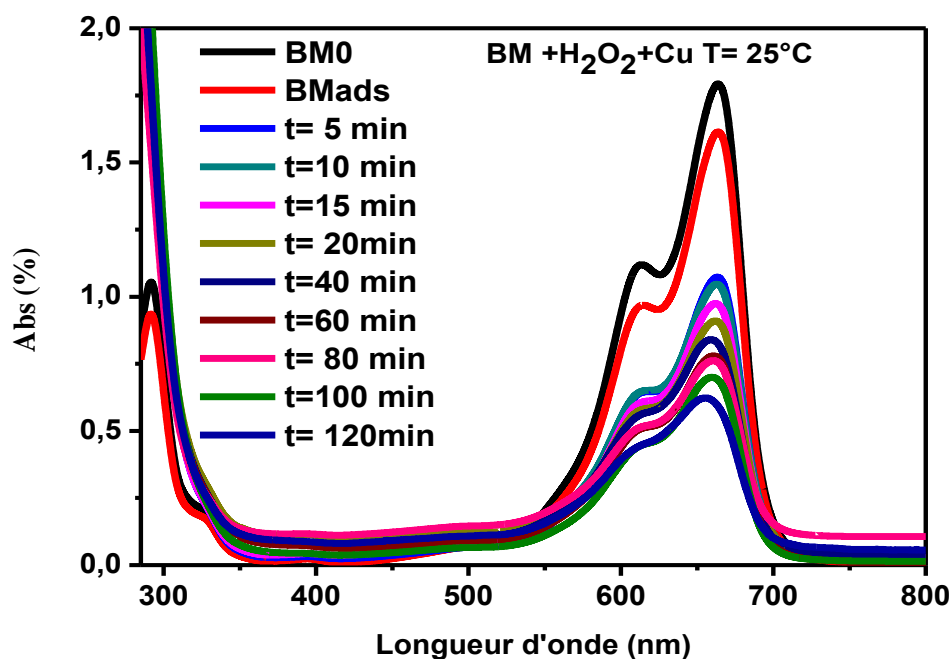


Figure III.7 : Evolution des spectres d'absorption U.V -Visible de Bleu de méthylène en fonction du temps à 25°C en présence de H₂O₂ et les nanoparticules de cuivre.

La figure III.8 montre la variation du rapport C/C_0 qui représente le taux de bleu de méthylène non dégradée à un temps t (C_0 représente la concentration initial et C la concentration).

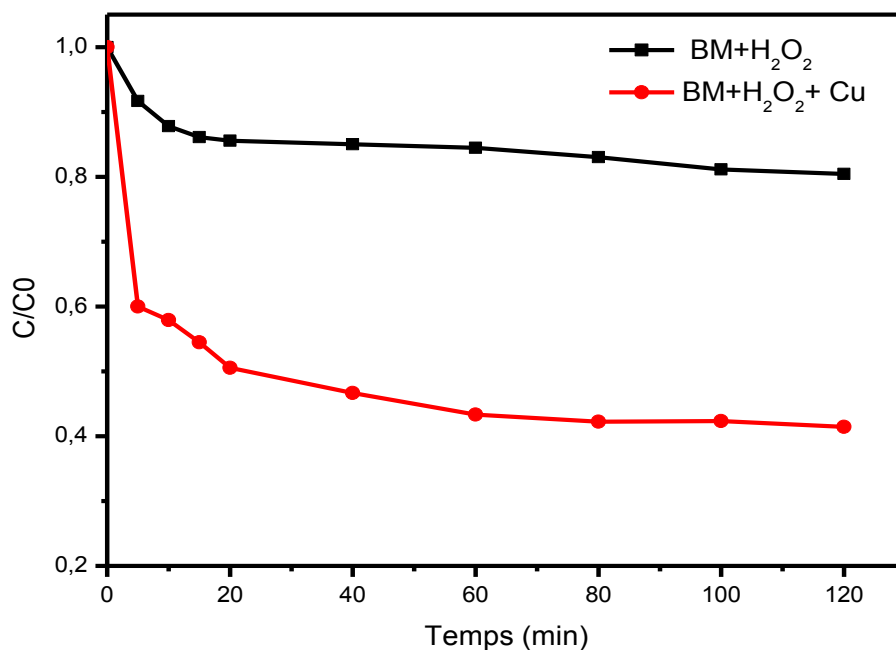


Figure III.8 : Dégradation de Bleu de méthylène en fonction du temps en présence de H₂O₂ seul et en présence de H₂O₂ +Cu.

Les résultats obtenus montrent que le taux de dégradation atteint 20% après 120 min en présence de H₂O₂ seul. Après l'ajout de cuivre le taux de dégradation atteint 67%. Cette augmentation est peut être dû à la présence de cuivre qui facilite la décomposition de H₂O₂ et la formation des radicaux hydroxyles OH \cdot . Ces résultats sont en accord avec les résultats obtenus dans la littérature [73].

III.3 Effet de la température

Le rapport C/C₀ représenté sur la figure III.9 montre que le taux de dégradation augmente en fonction de la température. Le pourcentage de dégradation de BM passe de 67% à 100% après 120 min lorsque la température varie de 25°C à 40°C. Cette augmentation est due à la décomposition de H₂O₂ qui est activée par l'augmentation de la température, puisque le taux de dégradation augmente en fonction de la température en présence de H₂O₂ seul. Le taux de dégradation atteints 100% pour une température de 60°C après 20 min (figure III.10). Ces résultats indiquent que l'effet du catalyseur diminue en fonction de la température pour qu'il s'annule à 60°C.

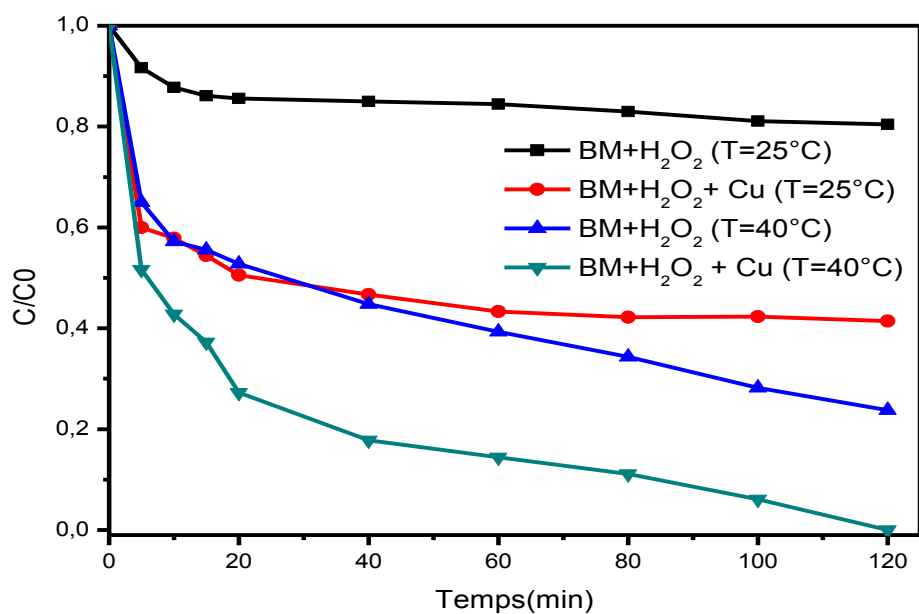


Figure III.9 : Dégradation de Bleu de méthylène en fonction du temps en présence de H₂O₂ seul et en présence de H₂O₂ +Cu à 25°C et 40°C.

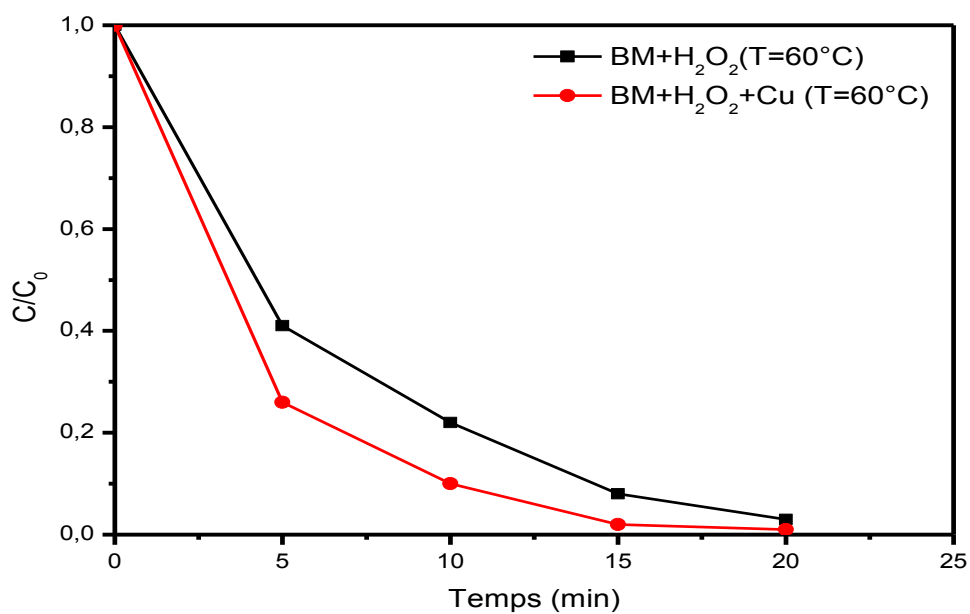


Figure III.10 : Dégradation de Bleu de méthylène en fonction du temps en présence de H₂O₂ seul et en présence de H₂O₂ +Cu à 60°C.

III.4 Effet de la concentration de cuivre

Pour étudier l'effet de la concentration du cuivre sur la dégradation de BM, un autre échantillon a été synthétisé dans les mêmes conditions avec une Concentration de 60mM en cuivre. L'échantillon est notés Cu60 mM.

La figure III.1 représente le spectre d'évolution UV-Visible de BM en présence de H₂O₂ et Cu 60 mM. Ce spectre montre une diminution progressive de la bande à 664nm.

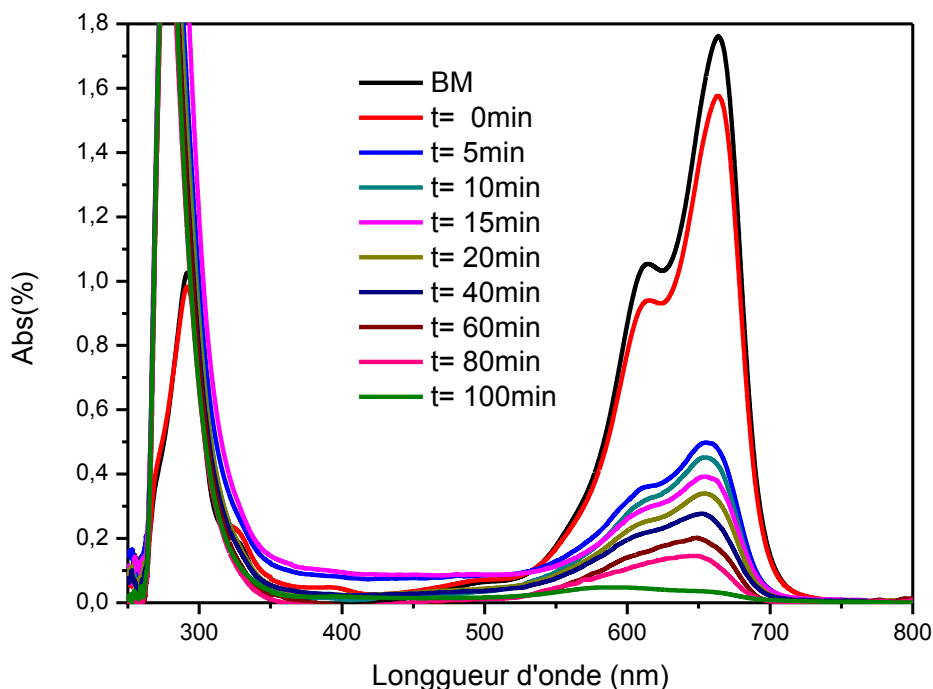


Figure III.11 : Evolution des spectres d'absorption U.V -Visible de Bleu de méthylène en fonction du temps à 25°C en présence de H₂O₂ et les nanoparticules de cuivre 60Mm (T=25°C)

Le rapport C/C_0 en fonction de temps pour les deux échantillons (Cu20mM et Cu 60mM) est représenté sur la figure III.12. Le taux de dégradation augmente en fonction de la concentration de cuivre, le % de dégradation est de 60% pour Cu20Mm. Le % atteint 100% au bout de 100mn pour Cu60mM. Ce résultat peut être expliqué par l'augmentation des radicaux hydroxyles OH[•] formés après la décomposition de H₂O₂.

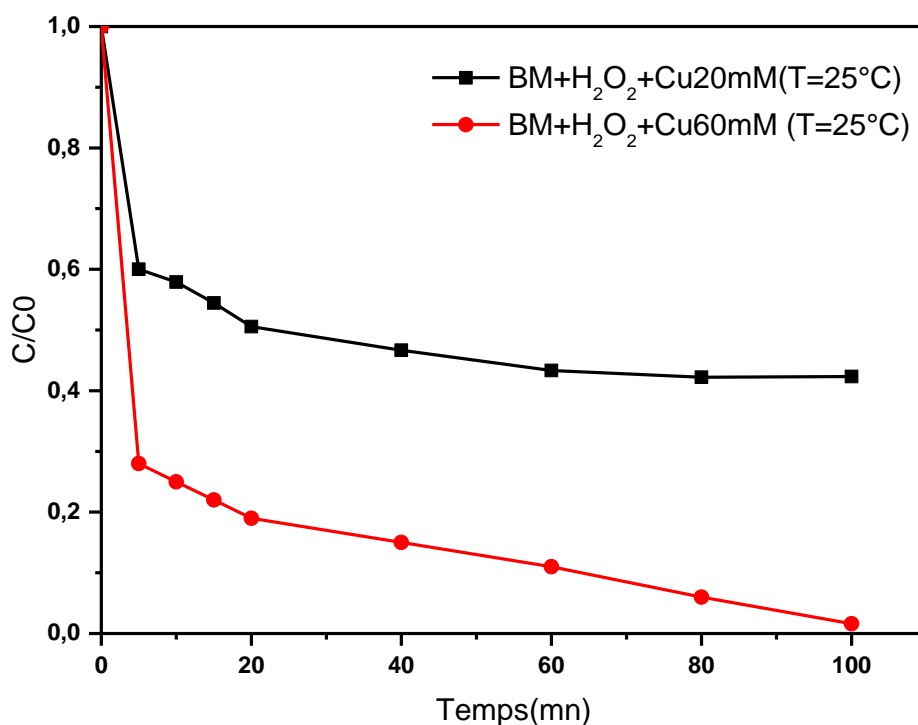


Figure III.12 : Dégradation de Bleu de méthylène en fonction du temps en présence de H₂O₂ +Cu20mM et Cu60mM (T=25°C)

III.4. Etudes cinétiques

Dans le but d'examiner le mécanisme du processus dégradations et pour donner des informations essentielles pour l'utilisation des nanoparticules de cuivre. Plusieurs formalismes sont donnés dans le littérature pour décrire la cinétique de dégradation .dans ce travail nous avons adapté un seule modèle de cinétique ci le pseudo- première ordre.

(Figure. III.13et14). Le tableau III.1 reporte les constantes de vitesse obtenues et les valeurs des coefficients de corrélation correspondants. Ces résultats montrent que les nanoparticules de cuivre a40°C donne la meilleure vitesse de dégradation avec une constante de vitesse $K = (0,0066 \text{ min}^{-1})$.

Températures	K (min ⁻¹)	R ²
25°C	0.0041	0.93
40°C	0.0066	0.94

Tableau.III.1: Constantes de vitesse pour la dégradation de bleu de méthylène à la température ambient (25°C) et à température (40°C).

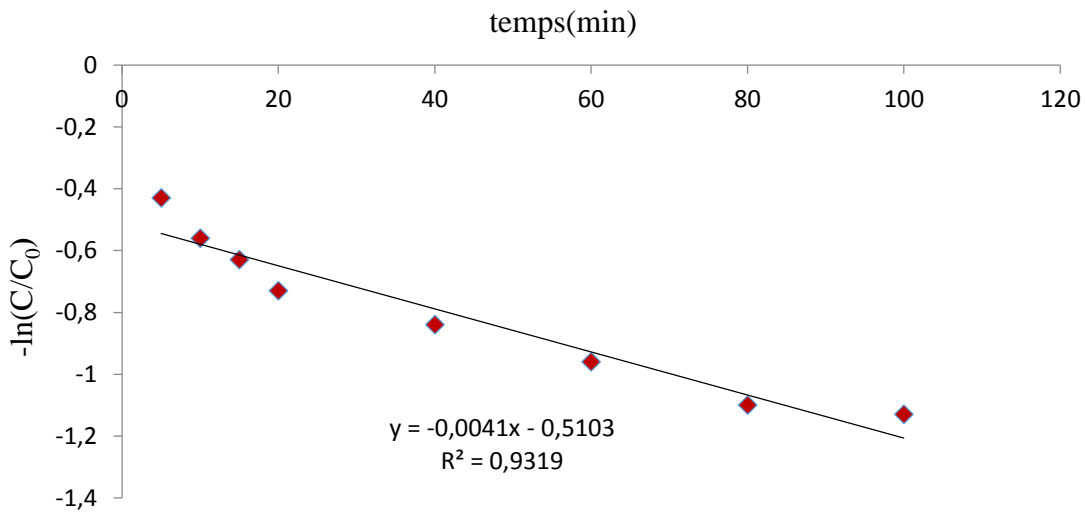


Figure III.13 : cinétique du pseudo première ordre relatif a la dégradation du BM par les nanoparticule de cuivre a température ambient (25°C).

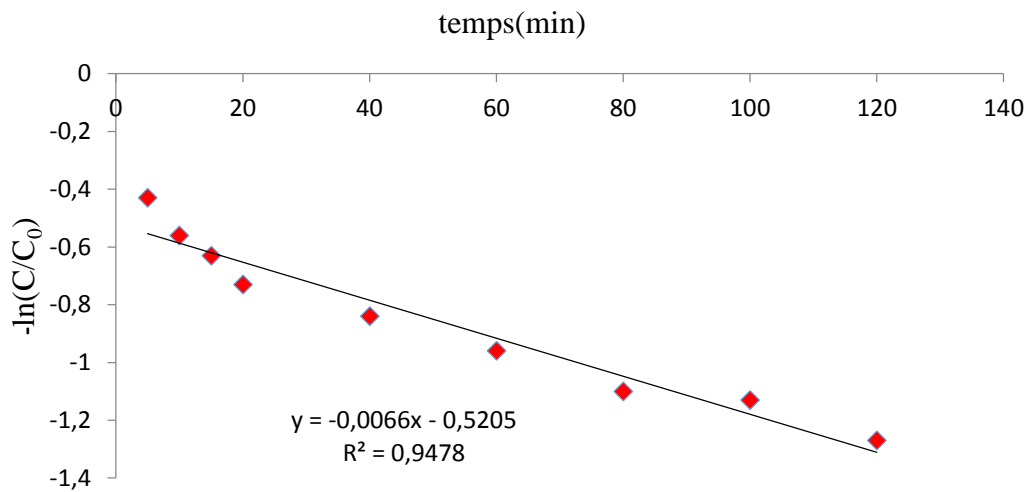


Figure III.14 : cinétique du pseudo première ordre relatif à la dégradation du BM par les nanoparticules de cuivre a température (40°C).

Conclusion Générale

Conclusion Générale

Conclusion générale

Dans ce travail nous avons élaboré et caractériser des nanoparticules de cuivre par la méthode hydrothermale, qui est une méthode non-couteuse et facile à mettre en œuvre. Les nanoparticules de cuivre sont obtenues par réduction chimique en utilisant les CQDs comme agent réducteur et stabilisant. En fin nous avons testé ces nanoparticules pour la dégradation du bleu de méthylène par le procédé fenton hétérogène (H_2O_2/Cu).

La caractérisation des poudres synthétisées de point de vue structurale a été effectuée par la diffraction de rayons X, la spectroscopie infrarouge. La caractérisation optique a été réalisée par l'analyse UV-Visible.

L'analyse UV-Visible a montré trois bandes d'absorption, une bande à 275 nm, un épaulement à 345 nm et une bande à 572 nm. La présence de ces bandes indique la formation d'un composite $Cu_2O/Cu/CQDs$.

La caractérisation DRX indique la formation des deux phases Cu_2O et Cu avec une bonne qualité cristalline.

La caractérisation par la spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier a confirmé la présence des bandes caractéristiques des CQDs et l'oxyde de Cuivre Cu_2O , ce qui indique une interaction entre les CQDs et le cuivre.

Les tests catalytiques montrent que le taux de dégradation de bleu de méthylène à température ambiante et de 67% au bout de 120 min pour une concentration de 20mM de cuivre. Le taux de dégradation augmente en fonction de la concentration de cuivre. L'effet du catalyseur diminue en fonction de la température pour qu'il s'annule à 60°C.

En perspectives, étudier les propriétés photocatalytique des échantillon obtenus.

Références

Bibliographiques

Références

- [1] B.SÉBASTIEN “synthèse de nanoparticules plasmoniques par laser Femtoseconde en milieu liquide pour des applications biomédicales” université de montréal these de doctorat Mai 2010.
- [2] F.William, S.mith, H.Javad “Fundamentals of solid state engineering” Springer.2^e éd. 2006. 154–156.
- [3] E. Cattaruzza ,F. D'Acapito ,F. Gonella ,A. Longo, A.Martorana ,G. Mattei ,C. Maurizio, D.Thiaudière “ GISAXS study of Cu–Ni alloy clusters obtained by double ion implantation in silicate glasses” Applied crystallography.33.2000.740-743.
- [4] T.Dong,H. Wu “Superlattice of Octanethiol-Protected Copper Nanoparticles” langmuir 22.2006. 6754-6756.
- [5] S. Sommers,end all“ Alkanethiolate-Protected Copper Nanoparticles: Spectroscopy, Electrochemistry,and Solid-State Morphological Evolution” J.Phys. Chem.B 105.2001, 8816-8820.
- [6] D.Mott, J. Galkowski, L. Wang, C.Zhong “Synthesis of size -controlled and shped copper nanoparticles ” Langmuir. 23.2007. 5740-5745.
- [7]C.Lisiecki, I. Brioude, A. Urban, J.Pileni “ Chimical synthesis of copper nanoparticules” J. Phys. Chem. B. 108.2004. 13242-13248.
- [8] B.clément, “Synthèse de nanoparticule de cuivre pour la réaction d'interconnexions microèlectronique”universeté de toulouse .2008.
- [9] S.korchev , S.shylyak ,B.slaten “Sulfonated poly(ether ether ketone)poly(vinyl alcohol) sensitizing system for solution photogenerationof smail Ag,Au,and Cu crystallites” J.phys.Chem. B. 370. 2003. 83-87.
- [10] S.Giuffrida, G. Condorelli, L. Costanzo, I. Fragala, G.Ventimiglia, G.Vecchio, “photochemical mechanism of nanometre-sized copper by UVirradiation of ethanol bis(2,4-pentandionato)copper(II)solutions” Chem. Mater.16. 2004. 1260-1266.
- [11] S.Joshi,S. Iyer, S. “synthesis and structural analysis of aluminum nanocrystalline powders”.Nanostructured materials.10.1998.1135-1144.
- [12] M.Reetz, T.Helbig, “functional nanometer-sized clusters of transition metals synthesis,properties and applications”. Am. Chem. Soc. 116.1994. 7401-7402.
- [13] N.Cioffi, L.Torsi, N. Ditaranto, L.Sabbatini, P.Zambonin, G.Tantillo,L. Ghibelli, L.D'Alessio, M. Bleve-Zacheo, T. Traversa “Analysis of the Surface Chemical Composition and Morphological Structure of Vapor-Sensing Gold–Fluoropolymer NanocompositesE”. Appl. Phys. Lett.85. 2004.2417-2419.

- [14] L.Yu, H.Sun, J.He, D.Wang, X.Jin, X.Hu, G.Z.Chen“Electro-reduction of cuprous chloride powder to copper nanoparticles in an ionic liquid ”*Electrochem. Commun.* 9.2007.1374-1381.
- [15] H.Wang, Y.Huang, Z.Tan, X.Hu “Formation of Cu Nanoparticles from CuO Powder by Laser Ablation in 2-Propanol ” *Chim. Acta.*526. 2004.13-17.
- [16]K. Ziegler, R.Doty, K.Johnston, J.Korgel “Hydrothermal Synthesis of Metal Oxide Fine Particles at Supercritical Conditions” *Chem. Soc.* 123.2001.7797 - 7803.
- [17] C.Kitchens, C.Roberts “Copper Nanoparticle Synthesis in Compressed Liquid and Supercritical Fluid Reverse Micelle Systems”*Ind. Eng. Chem. Res.* 2004, 43, 6070-6081.
- [18] C.Desvaux, C.Amiens, P.Fejes, P.Renaud, M.Respaud, P.Lecante, E.Snoeck, B.Chaudret“Bio- and Bioinspired Nanomaterials” *Nat Mater.*4. 2005.750-75
- [19] F.Dumestre, B.Chaudret,C. Amiens, P.Renaud, P.Fejes“Focus on Nanomaterials Research”*Science*303.2004.821- 823.
- [20]M. Cokoja, H.Parala, M.Schroter, A.Birkner, M.Berg, K.Klementiev, W.Grunert, R.Fischer“Organometallic Synthesis of Colloidal α -/ β -NiAl Nanoparticles and Selective Aluminum Oxidation in α -Ni_{1-x}Al_x Nanoalloys” *Mater. Chem.* 16.2006.2420-2428.
- [21]S. Triboulet. «Etude des effets de deux types de nanoparticules métalliques sur des macrophages murins par une approche protéomique». Université de Grenoble, 2013. Français.
- [22]P.Zhang and al“In-situsynthesis of Cu nanoparticles hybridized withcarbon quantum dots spectrum photocatalyst for improvement of photocatalytic H₂evolution”*applied catalysis.*2017.S0926-3373(17)30068-1.
- [23]D.D. Arhin“elaboration et caractérisation des couche mince” Thèse de doctorat, Université de Trento, Italie, 2006.
- [24] Y. Kabouzi, D. B. Graves, E. Castañón-Martínez et M. Moisan, « Modeling of atmospheric-pressure plasma columns sustained by surface waves », *Phys. Rev. E* (2007) 75:016402
- [25] H .Nowakowska, Z. Zakrzewski, M. Moisan et M .Lubanski “ Propagation characteristics of surface waves sustaining atmospheric pressure discharges: the influence of the dischargeprocesses ”*J. Phys. D: Appl. Phys.* 31.1998.1422-1432
- [26] T. Belmonte, R.P. Cardoso, C. Noël, G. Henrion et F. Kosior, “ Microwave plasmas at atmospheric pressure: theoretical insight and applications in surface treatment ” *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* 42.2008.41-46

- [27] P. Bruggeman, D. C. Schram, M. G. Kong et C. Leys, "Is the Rotational Temperature of OH(A-X) for Discharges in and in Contact with Liquids a Good Diagnostic for Determining the Gas Temperature" *Plasma Process. Polym.* (2009) 6:751–762
- [28] K. Jiang, W. Yang, K. Vachet, "Interaction between oxide nanoparticles and biomolecules of the bacterial cell envelope as examined by infrared spectroscopy" *Journal of surfaces and colloids*. 2010. 26.18071-18077.
- [29] B. Fatsiha, D. Lamia "Application électrocatalytique des couches minces de Cu₂O vis-à-vis de l'oxydation du fructose et des ions sulfites" Université A. MIRA - Bejaia. (2016).
- [30] Y. Wang, J. Hu "One-step synthesis of fluorescent carbon dots for imaging bacterial and fungal cells" *Mater. Chem. C*, 2. 2014. 6921 -6939.
- [31] B. De, N. Karak "A novel one-step synthesis of PEG passivated multicolour fluorescent carbon dots for potential biolabeling application" *RSC Advances*, 3. 2013. 8286.
- [32] Z. YANG, Z. LI, XU "controllable synthesis of fluorescent Carbon Dots and Their detection Application as Nanoprobes", *NANO-MICRO Letters* (2013).
- [33] Y. HOU, Q. LU, J. DENG "One-pot electrochemical synthesis of functionalized fluorescent carbon dots and their selective sensing for mercury ion" *Analytica Chimica Acta*, 866. 2015. 69-74.
- [34] S. PAIKARAY, P. MOHARANA, "hydrothermal synthesis of luminescent carbon quantum dots from different molecular precursors" *Mémoire de master, National institut of Technology (NIT)*.
- [35] Z. Yang, Z. LI "controllable synthesis of fluorescent Carbon Dots and Their detection Application as Nanoprobes" *NANO-MICRO Letters* (2013).
- [36] H. Daia, Y. Shia, Y. Wang, Y. Suna, J. Hua, P. Nia and Z. Lia *Sensors and Actuators B*, 202 (2014) 201–208.
- [37] Z. Ma, H. Ming, H. Huang, Y. Liu and Z. Kang "One-step ultrasonic synthesis of fluorescent N-doped carbon dots from glucose and their visible-light sensitive photocatalytic ability" *New J. Chem.* 36 (2012) 8614.
- [38] L. Yao, H. CHai "Concentration-dependent effect of photoluminescent carbon dots on the mic toxicology and pharmacology 39(2015)857-863. robial activity of the soil studied by combination methodse" *environmental*
- [39] Z. Yang, Z. Li "controllable synthesis of fluorescent Carbon Dots and Their detection Application as Nanoprobes" *nano-micro letters* (2013).
- [40] A. P. Demchenko, M. O. Dekaluik "Novel fluorescent carbonic nanomaterials for sensing and imaging" *Methods and application in fluorescence* (2013).

[41] P. Mondal, K. Ghosal, S-K.Bhattacharyya, M. Das, A. Bera, D. Gangulya, P. Kumar, J. Dwivedi, R. K. Gupta, A-A. Martí, B-K. Gupta and S.Maiti, RSC Advances 4 (2014)25863-25866

[42] G.V.Buxton, C.L. Grennstock, W.P Helman, A.B. Ross “Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (OH•/O•-) in aqueous solution” J. Phys. Chem. Ref. Data 17 .1988. 513-886.

[43] W.R.Haag, C.C.D.Yao “Rate constants for reaction of hydroxyl radicals with several drinking water contaminants” Environ. Sci. Technol.1992.26.1005-1013.

[44] D. Fan, P. Tian, S .Xu, Q .Xia, X. Su, L. Zhang. “ A Genome Wide Study of Copy Number Variation Associated with Nasopharyngeal Carcinoma in Malaysian Chinese Identifies” Chem, .2012.22.6568.

[45] S. Paikaray, P. Moharana “hydrothermal synthesis of luminescent carbon quantum dots from different molecular precursors” Mémoire de master, National Institute of Technology (NIIT).

[46] H.Daia, Y.Wanga “A carbon dot based biosensor for melamine detection by fluorescence energy transfer” Sensors and Actuators B.2014.202.201-208.

[47] S.Yamabi, H. Imai J. Growth “conditions for wurtzite zinc oxide films in aqueous solutions ” Mater Chem, 12 .2002. 3773-3778.

[48] T.Rager, Geoffroy, R.Hilfikera, M.D.john “Vibrational cooling, heating, and instability in molecular conducting junctions: full counting statistics analysis” Storeyb phys.chem .14.2012.8074-8082

[49] F.Huang, L.Chen, H.Wang “Water Treatment Using Plasma Discharge with Variation of Electrode Materials ” Chemical Engineering Journal .162.2010.250-256.

[50] N.bennouchen “Techniques spectroscopiques d’analyse / Spectrophotométrie UV /visible” these de doct de universite bejaia (2011).

[51] Y.Liu, N. Xiao, N. Gong “One-step microwave-assisted polyol synthesis of green luminescent carbon dots as optical nanoprobe” International Journal of Nanomedicine.2014.68. 258 –264

- [52] V.N.Mehta, S. Jha, H. Basu“ One-step hydrothermal approach to fabricate carbon dots from apple juice for imaging of mycobacterium and fungal cells”*Sensors and Actuators B: Chemical*, 213 .2015. 434–443
- [53] S. Qiao, B.Fan,Y.Yang, N .Liu, H. Huang Y. Liu“ Copper nanoparticle/carbon quantum dots hybrid as green photocatalyst for high efficiency oxidation of cyclohexane” *The Royal Society of Chemistry* .2015.15. 43058-43064
- [54] C.C Huang, J.R.Hwu, W.C.Su, D.B Shieh, Y. Tzeng,C. S.Yeh “Surfactant-Assisted Hollowing of Cu Nanoparticles Involving Halide-Induced Corrosion–Oxidation Processes”*Chem. Eur. J.* 2006, 12, 3805 – 3810
- [55] K.L Bae, J. Kim, C. K. Lim, K. M. Nam e,H.Song “Colloidal zinc oxide-copper (I) oxide nanocatalysts for selective aqueous photocatalytic carbon dioxide conversion into methane ” *nature communications*.2015 .8. 115
- [56] A.Khan, R.Younas, R. Chong “ A chemical reduction approach to the synthesis of copper Nanoparticles” *Int Nano Lett* .2016. 6.21–26
- [57] A.X Wang,D.Q. Chu, L.M. Wang,B.G. Mao,H.M. Suna ,Z.C.Mab “hydrothermal synthesis of copper hollow microspheres: microstructure” *RSC Adv.* 2014.4. 7545.
- [58] H.Bozetine,Q.Wang, A. Barras, M.Li, T. Hadjersi, S. Szunerits, R. Boukherroub“ Green chemistry approach for the synthesis of ZnO carbon dots nanocomposites with good photocatalytic properties under visible ligh” *Journal of Colloid and Interface Science* . 2015. 465.286-294.
- [59] P.Deka,C.Ramesh , D. P. Bharali“ Porous CuO nanostructure as reusable catalyst for oxidative degradation of organic water pollutants” *New Journal of Chemistry* . 2016.40. 348-357
- [60] R.A.Soomro¹, S.T.H. Sherazi, N. Memon, M. R. Shah, N. H. Kalwar, K. R. Hallam,A.Shah“ Synthesis of air stable copper nanoparticles and their use in catalysis”*Adv. Mat. Lett.* 2014. 5(4). 191- 198.

- [61] C.C.Huang,J.R.Hwu,W.C.Su,D.B.Shieh,Y.Tzeng,C.S.Yeh “Surfactant-Assisted Hollowing of Cu Nanoparticles Involving Halide-Induced Corrosion–Oxidation Processes”*Chem. Eur. J.* 2006, 12, 3805 – 3810
- [62] K.L Bae, J. Kim, C. K. Lim, K. M. Nam e,H.Song “Colloidal zinc oxide-copper (I) oxide nanocatalysts for selective aqueous photocatalytic carbon dioxide conversion into methane ” *nature communications*.2015 .8. 115
- [63] A. Khan, A. R. R Younas, R. Chong “ A chemical reduction approach to the synthesis of copper Nanoparticles” *Int Nano Lett* .2016. 6.21–26
- [64] A.X Wang, D.Q. Chu, L.M. Wang, B.G. Mao, H.M. Suna , Z.C.Mab “hydrothermal synthesis of copper hollow microspheres: microstructure” *RSC Adv.* 2014.4. 7545.
- [65] H.Bozetine, Q.Wang, A. Barras, M.Li, T. Hadjersi, S. Szunerits, R. Boukherroub“ Green chemistry approach for the synthesis of ZnO carbon dots nanocomposites with good photocatalytic properties under visible light” *Journal of Colloid and Interface Science* . 2015. 465.286-294.
- [66] P.Deka, C.Ramesh , D. P. Bharali“ Porous CuO nanostructure as reusable catalyst for oxidativedegradation of organic water pollutants” *New Journal of Chemistry* . 2016.40. 348-357
- [67] R.A. Soomro¹, S.T. H. Sherazi, Sirajuddin, N. Memon, M. R. Shah, N. H. Kalwar, K. R.Hallam, A. Shah“ Synthesis of air stable copper nanoparticles and their use in catalysis”*Adv. Mat. Lett.* 2014. 5(4). 191- 198.
- [67] R.S.Ávila, M.P.Alvarez,G.C.Pliego,C.Á.Orta,R.B.Galindo,E.J.Regalado,R. M.Barrera, and J.G.M.Colunga “Synthesis of Copper Nanoparticles Coated with Nitrogen Ligands”*Journal of Nanomaterials*. 2014.8.
- [68] Q.L.Zhang,Z.M.Yang,B.J.Ding,X.Z.Lan,andY.J.Guo,“Preparation of copper nanoparticles by chemical reductimethod using potassium borohydride,”*Transactions of Nonferrous Metals Society of China*,2010. 20.240–244.
- [68] Z. Zhang, X. Han, and M. Sun, “Preparation of nanocopperpowder,”*Fine Chemical*.2000.17.69–71.
- [69] D. Mott, J.Galkowski, L. Wang, J.Luo, and C.J. Zhong“Synthesis of Size-Controlled and Shaped Copper Nanoparticles”*Langmuir* 2007.23.5740-5745.
- [70] H.Li,R.Liu, Y.Liu, H.Huang, H.Yu, H.Ming, S.Lian,S.Tong and Z. Kang“Carbon quantum dots/Cu₂O composites with protruding nanostructures andtheir highly efficient (near) infrared photocatalytic behavior”*Mater. Chem* 2012.22.17470.

[71] X. An, K. Li, and J.Tang“Cu₂O/Reduced Graphene Oxide Composites for the Photocatalytic Conversion of CO₂”ChemSusChem 2014,7.1086 – 1093.

[72] M.Usman , N.Ibrahim , K.Shameli, N.Zainuddin and W.Zin “Copper Nanoparticles Mediated by Chitosan: Synthesis and Characterization via Chemical Methods”Molecules 2012, 17, 14928-14936.

Résumé

Dans ce travail, les nanoparticules de cuivre ont été synthétisées par la méthode hydrothermale. Les nanoparticules de carbone (CQDs) sont obtenues par le chauffage à 80°C d'un mélange équimolaire de D-Fructose et le NaOH. Les nanoparticules de cuivre sont obtenues par la réduction d'un sel de cuivre $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ par les CQDs à 80°C.

La formation des nanoparticules de carbone est confirmée par la spectroscopie UV-Visible. La caractérisation microstructural de la poudres obtenue a été effectuée par la diffraction des rayons X (DRX) et la spectroscopie Infrarouge (IR). Les propriétés optiques des nanoparticules sont étudiées par la spectroscopie UV-Visible.

Les performances photocatalytiques de composite $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{CQDs}$ sont étudiées par la dégradation de bleu de méthylène par le procédé Fenton hétérogène ($\text{Cu}+\text{H}_2\text{O}_2$).

Mots clés : Cu, CQDs, Cu_2O , hydrothermale, POA, Fenton hétérogène

Abstract

In this work, copper nanoparticles were synthesized by the hydrothermal method. Carbon nanoparticles (CQDs) are obtained by heating at 80 ° c an equimolar mixture of d-fructose and NaOH. The copper nanoparticles are obtained by the reduction of a $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ copper salt by the CQDs at 80 ° c. The formation of carbon nanoparticles is confirmed by UV-Visible spectroscopy. The microstructural characterization of the powders was carried out by X-ray diffraction (XRD) and infrared spectroscopy (IR). The optical properties of nanoparticles are studied by UV-Visible spectroscopy.

The photocatalytic performance of $\text{Cu} / \text{Cu}_2\text{O} / \text{CQDs}$ composite is investigated by the degradation of methylene blue by the heterogeneous Fenton process ($\text{Cu} + \text{H}_2\text{O}_2$).

Key words: Cu, CQDs, Cu_2O , hydrothermal, POA, heterogeneous Fenton