



(12) FASCICULE DE BREVET

- (11) N° de publication : **MA 34204 B1** (51) Cl. internationale : **C01B 00/00**
(43) Date de publication : **02.05.2013**

-
- (21) N° Dépôt : **34304**
(22) Date de Dépôt : **26.10.2011**
(71) Demandeur(s) : **MOROCCAN FOUNDATION FOR ADVANCED SCIENCE, INNOVATION & RESEARCH (MASCIR), 303 BUSINESS CENTER TECHNOLIS RABATSHORE 11000 RABAT-SALE (MA)**
(72) Inventeur(s) : **Mohamed ZAHOUILY ; Abderrahim SOLHY ; Rachid AIT BELALE**
(74) Mandataire : **MOHAMED EL AMRANI**

-
- (54) Titre : **SYNTHÈSE DE MATERIAUX POUR LA DÉCOLORATION ET LA DÉGRADATION DES POLLUANTS ORGANIQUES DANS L'EAU : GRAPHÈNE SEUL ET GRAPHÈNE NANO COMPOSITE (GRAPHÈNE /DIOXYDE DE TITANE)**
(57) Abrégé : L'INVENTION CONCERNE UN PROCÉDÉ DE TRAITEMENT D'EAU CONTENANT DES POLLUANTS ORGANIQUES (COLORANTS ET PESTICIDES), NOTAMMENT EN VUE DE SA RÉUTILISATION POUR L'IRRIGATION, DANS L'INDUSTRIE OU VOIR MÊME EN TANT QU'EAU POTABLE. CE PROCÉDÉ EST ÉGALEMENT APPLICABLE AU TRAITEMENT D'EFFLUENTS INDUSTRIELS RICHES PAR DES IMPURETÉS ORGANIQUES. LE PROCÉDÉ DÉVELOPPÉ CONCERNE L'UTILISATION DES PHOTO-CATALYSEURS À BASE DES CARBONES NANOSTRUCTURÉS ET UN OXYDE MÉTALLIQUE DE TAILLE NANOSCOPIQUE. LES VERROUS SCIENTIFIQUES ET TECHNOLOGIQUES DE CE PROCÉDÉ RÉSIDENT EN FAITE DANS LA PRÉPARATION DES NANOCOMPOSITES À BASE DE GRAPHITE ET GRAPHÈNE (OXYDE DE GRAPHITE, GRAPHÈNE, NANOCOMPOSITE GRAPHÈNE - DIOXYDE DE TITANE) CAPABLES DE DÉGRADER LES POLLUANTS ORGANIQUES DANS L'EAU EN ABSENCE DES IRRADIATIONS AUX ULTRA-VIOLETS (UV), DE MÊME QUE LEURS PROCÉDÉS DE FABRICATION ET LEURS UTILISATIONS.

ABREGE

L'invention concerne un procédé de traitement d'eau contenant des polluants organiques (colorants et pesticides), notamment en vue de sa réutilisation pour l'irrigation, dans l'industrie ou voir même en tant qu'eau potable. Ce procédé est également applicable au traitement d'effluents industriels riches par des impuretés organiques.

Le procédé développé concerne l'utilisation des photo-catalyseurs à base des carbones nanostructurés et un oxyde métallique de taille nanoscopique. Les verrous scientifiques et technologiques de ce procédé résident en fait dans la préparation des nanocomposites à base de graphite et graphène (Oxyde de graphite, Graphène, Nanocomposite graphène - dioxyde de titane) capables de dégrader les polluants organiques dans l'eau en absence des irradiations aux ultra-violets (UV), de même que leurs procédés de fabrication et leurs utilisations.


34204
02 MAI 2013

Etat de l'art

Le carbone est connu pour avoir quatre formes allotropiques à savoir : le diamant, le graphite, les fullerènes et les nanotubes de carbone. La structure tubulaire des nanotubes leur confère des propriétés mécaniques, électriques et chimiques uniques. A ce titre, ils sont couramment utilisés dans les matériaux composites.

Le graphène longtemps considéré comme un objet virtuel, a récemment acquis une existence réelle depuis les travaux de Novoselov et *al.* [K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, et A. A. Firsov « Electric field effect in atomically thin carbon films », *Science*, Volume 306, pp 666-669 (2004); K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos, A. A. Firsov, « Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphène », *Nature*, Volume 438, pp 197-200 (2005)] qui décrivent les propriétés électroniques de cet objet singulier. Depuis 2004 et la publication de Novoselov et *al.*, le monde de la physique se passionne pour les propriétés électroniques du graphène ou plan isolé de graphite (Electric field effect in atomically thin carbon films, Novoselov et *al.* *Science* Volume 306, 666 (2004)).

D'autre part, les traitements classiques de l'eau, afin de le rendre utilisable, comprennent, entre autres étapes, une étape d'élimination des composés organiques. Cette étape devient de plus en plus importante du fait de la contamination croissante des ressources d'eau par l'agriculture, l'industrie et les particuliers utilisant des produits chimiques. Les traitements classiques ne conviennent pas toujours pour résoudre le problème car certains polluants organiques ne sont pas complètement détruits. Certains composés halogénés (en particulier chloroforme, tétrachlorure de carbone, etc.) sont très réfractaires aux traitements conventionnels tels que l'adsorption sur le charbon actif ou l'ozonation seule. On a donc pensé à la destruction photocatalytique des polluants organiques. Cette destruction photocatalytique les transforme en gaz carbonique, eau et acides minéraux dilués, qui sont des substances non toxiques. En outre, il s'est révélé que cette technique n'est pas sélective et permet de traiter la plupart des polluants organiques. Des essais concluants ont été effectués sur des solvants chlorés, des diphenyles polychlorés, des dioxydes, des pesticides et des colorants [cf. D. Ollis, E. Pelizzetti et N. Serpone, « Photocatalyzed Destruction of Water Contaminants », *Environmental Science and Technology*, Volume 25, N° 9, pp



1532-1528 (1991); Y. Shaoqing, H. Jun, W. Jianlong « Radiation-induced catalytic degradation of p-nitrophenol (PNP) in the presence of TiO₂ nanoparticles », Radiation Physics and Chemistry, Volume 79, pp 1039-1046 (2010); X. Wang, Y. Liu, Z. Hu, Y. Chen, W. Liu, G. Zhao « Degradation of methyl orange by composite photocatalysts nano-TiO₂ immobilized on activated carbons of different porosities » Journal of Hazardous Materials, Volume 169, pp 1061-1067 (2009).].

La photocatalyse hétérogène utilise le plus souvent des oxydes semi-conducteurs de type TiO₂, SrTiO₃, Fe₂O₃, FeTiO₃, CrO₃, MnO₂, Si, Ge, ZnO. D'autres matériaux ont été aussi testés, en particulier des quantum-dots CdS et GaP qui ont l'avantage d'absorber, par rapport au TiO₂, une fraction plus importante du spectre solaire. Malheureusement ces semi-conducteurs sont dégradés pendant le processus photocatalytique. Le TiO₂, au contraire, est stable et constitue un bon compromis entre efficacité et stabilité. Sa non-toxicité et son faible coût présentent par ailleurs des avantages considérables.

Les matériaux semi-conducteurs se différencient des matériaux non semi-conducteurs par leurs bandes de valence et de conduction qui sont physiquement distinctes. Lorsque le semi-conducteur est irradié à une longueur d'onde appropriée, des électrons se déplacent de la bande de valence, saturée en électrons, vers la bande de conduction dépourvue d'électrons. Ceci crée des lacunes positives (trous) dans la bande de valence et l'espace entre les bandes permet aux électrons et aux lacunes de conserver plus longtemps leurs états excités. Les électrons et les lacunes montant à la surface du semi-conducteur, ils peuvent être piégés par les composés absorbés à la surface et participer à des réactions d'oxydoréduction. Ainsi, les composés organiques seront oxydés et transformés en composés non toxiques tels que CO₂, H₂O et HCl. Après désorption des composés non toxiques, le matériau semi-conducteur se régénère, le processus est donc, par définition, catalytique.

La photocatalyse est liée à deux phénomènes complémentaires, le premier étant une réaction de surface et l'autre une réaction interne à la cellule, et dus respectivement à la présence d'électrons libres et de radicaux hydroxyles. En plus de ces deux phénomènes, différents facteurs peuvent modifier les réactions catalysées par un semi-conducteur et on peut, en jouant sur la présence d'accepteurs ou de donneurs d'électrons, l'intensité de la lumière, la température, la nature du semi-conducteur, la polarité du solvant et la masse de semi-conducteur, optimiser la transformation photocatalytique.

La photocatalyse est utilisée à l'heure actuelle pour le traitement de l'eau en vue de sa distribution en tant qu'eau potable, en faisant passer l'eau à travers des couches de semi-conducteur sous différentes formes (toile tissée, poudre en suspension, dépôt sur céramique, lits, etc.) irradiées par de la lumière UV. La consommation du semi-conducteur est très importante en raison des grands volumes d'eau à traiter. Plusieurs problèmes se posent lors de la dépollution de l'eau, aussi bien au niveau économique qu'au niveau environnemental. En effet, une étape de filtration onéreuse est nécessaire, dans certains cas, pour récupérer le catalyseur. Dans ces conditions, le catalyseur ne peut être récupéré qu'avec un procédé membranaire, ce qui augmente considérablement le coût du traitement. De plus l'importante charge en catalyseur empêche une bonne transmission du rayonnement.

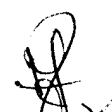
Actuellement les procédés de photocatalyse sont à priori non applicables au traitement des eaux usées chargées en matières en suspension qui augmentent les problèmes de transmission des UV et qui encrasseraient rapidement tant le lit de catalyseur que les lampes UV immergées dans les eaux à traiter.

L'invention résout ces problèmes en fournissant un procédé de traitement d'eau contenant des polluants organiques (colorants ou pesticides), procédé dans lequel on effectue la dégradation des polluants organiques dans l'eau en utilisant des matériaux à base de graphite, graphène et autres sous la lumière solaire et en absence des irradiations ultra-violettes (UV).

DESCRIPTION DE L'INVENTION

La présente invention a précisément pour but de répondre à ce besoin en fournissant un procédé de préparation et d'utilisation des matériaux à base de graphite ou graphène dans la dégradation des polluants organiques dans l'eau en absence des irradiations UV. Le procédé comprend les étapes suivantes :

- a) Préparation d'Oxyde de Graphite (GO) : oxydation chimique ;
- b) Graphène exfolié : exfoliation et réduction chimique par hydrate d'hydrazine ;
- c) Synthèse du nanocomposites graphène-dioxyde de titane en présence ou absence de surfactant anionique ou cationique ;
- d) Dégradation des polluants organiques dans l'eau en absence et en présence des irradiations UV.



Selon un aspect de l'invention, il est prévu un processus pour le traitement des effluents aqueux contenant des polluants industriels caractérisé par l'utilisation de la photo-catalyse hétérogène en présence de catalyseurs à base de graphite et/ou de graphène et en absence ou présence des irradiations ultra-violetes (UV).

Selon un deuxième aspect de l'invention, il est prévu un processus selon la revendication 1, caractérisé par l'utilisation de l'oxyde de graphite comme photo-catalyseur pour la dégradation des polluants organiques dans l'eau.

Selon un troisième aspect de l'invention, il est prévu un processus selon la revendication 1, caractérisé par l'utilisation de graphène comme support solide pour la dégradation des polluants organiques dans l'eau.

Selon un quatrième aspect de l'invention, il est prévu un processus selon la revendication 1, caractérisé par l'utilisation de nanocomposites graphène - dioxyde de titane comme support solide pour la dégradation des polluants organiques dans l'eau.

Selon un cinquième aspect de l'invention, il est prévu un processus selon la revendication 1, caractérisé par l'utilisation du graphène dopé par les semi-conducteurs pour la dégradation des polluants organiques dans l'eau.

Selon un sixième aspect de l'invention, il est prévu un processus selon la revendication 4, caractérisé par l'utilisation d'un solvant polaire et protique tels que l'éthanol et l'eau.

Selon un septième aspect de l'invention, il est prévu un processus selon la revendication 4, caractérisé par l'utilisation d'un surfactant anionique ou cationique.

Selon un huitième aspect de l'invention, il est prévu un processus selon la revendication 4, caractérisé par l'utilisation des ultrasons.

Selon un neuvième aspect de l'invention, il est prévu un processus selon la revendication 1, caractérisé par le fait que la solution à traiter contient des colorants industriels de type alizarine sulfonate de sodium, bleu de méthylène, bleu de bromophénol ou équivalent de concentrations 3 à 100 ppm.



Selon un dixième aspect de l'invention, il est prévu un processus selon la revendication 1, caractérisé par le fait que la solution à traiter contient des pesticides organophosphorés ou équivalent de concentrations 3 à 100 ppm.

Selon un onzième aspect de l'invention, il est prévu un processus selon la revendication 1, caractérisé par le fait que la réaction est entreprise à pression atmosphérique et à des températures comprises entre 18-30 °C.

Selon un douzième aspect de l'invention, il est prévu un processus selon la revendication 1, caractérisé par le fait que les photo-catalyseurs conduisent à une minéralisation partielle et/ou totale du polluant organique.

Selon un treizième aspect de l'invention, il est prévu un processus selon la revendication 1, caractérisé par le fait que les photo-catalyseurs dégradent d'autres polluants organiques.

Selon un quatorzième aspect de l'invention, il est prévu un processus selon la revendication 1, caractérisé par le fait que les photo-catalyseurs sont réutilisables plusieurs fois.

Cette invention permet d'éliminer les inconvénients technologiques dus à l'emploi des semi-conducteurs sous forme de poudre en suspension et à leur dégradation. En plus, le rayonnement de la source lumineuse n'est pas une obligation ce qui présente un avantage pratique, économique et évite les problèmes liés aux transmissions des irradiations UV.

D'autres caractéristiques et avantages de la présente invention apparaîtront à la lecture de la description détaillée qui suit, faite référence aux figures annexées dans lesquelles :

Figure 1. Evaluation de l'importance des irradiations aux rayonnements ultra-violetes lors de la dégradation des polluants organiques ;

Figure 2. Etude cinétique de la dégradation du bleu de méthylène en présence des différents matériaux (Oxyde de graphite, Graphène et Nanocomposite graphène-TiO₂) ;



Figure 3. Etude cinétique de la dégradation des différents polluants organiques (BM : Bleu de Méthylène, ASS : Alizarine Sulfonate de Sodium et BBP : Bleu de Bromophénol) ;

Figure 4. Influence de pH sur la cinétique de dégradation du bleu de méthylène en présence de nanocomposite graphène – dioxyde de titane ;

Figure 5 : Etude de la réutilisation de nanocomposite graphène – TiO_2 lors de la dégradation de bleu de méthylène ;

Figure 6 : Spectres infrarouge de l'oxyde de graphite et de graphène ;

Figure 7: Diffraction des rayons X du graphite, d'oxyde graphite et du graphène ;

Figure 8: Diffraction des rayons X du graphène, dioxyde de titane et du graphène-dioxyde de titane ;

Figure 9: Micrographie MEB de l'oxyde de graphite (a) et du graphène (b) ;

Figure 10: Micrographie MET des nanoparticules du dioxyde de titane seul ;

Figure 11: Micrographie MET du graphène seul ;

Figure 12: Micrographie MET du nanocomposite graphène-dioxyde de titane en absence de surfactant

Figure 13: Micrographie MET du nanocomposite graphène-dioxyde de titane en présence de surfactant.

DESCRIPTION DETAILLE E DE L'INVENTION

1. Réactifs

Le graphite utilisé, est un produit commercial qu'est le Graphite poudre, taille supérieure à $45 \mu\text{m}$ et la pureté supérieure 99,99%, Sigma-Aldrich. Le TiCl_4 utilisé est aussi de qualité Aldrich avec une pureté de 99%.

2. Mode opératoire de dégradation des polluants organiques

La dégradation catalytique des polluants organiques a été réalisée dans un réacteur en pyrex de capacité 500 ml avec des ouvertures destinées pour faire des prélèvements ou qui servent à l'introduction de l'oxygène. Avant son utilisation ce dernier est abondamment lavé avec de l'eau distillée.

Le mode opératoire comporte les étapes suivantes :

- Préparation de la solution du polluant organique (100 ml) ;

- Introduction du photo-catalyseur ;
- mise en agitation en absence des irradiations UV ;
- Les prélèvements effectués aux différents temps de réaction à l'aide d'une seringue suivi par filtration pour séparer les deux phases ;
- Analyse par spectrophotomètre UV/visible ;
- Dans les deux cas, le nettoyage de toute la verrerie, a été réalisé par un rinçage à l'eau distillée.

Les échantillons prélevés sont filtrés sur membrane Millipore de type 0,45 µm HA. Les mesures d'absorbance ont été effectuées à l'aide d'un spectromètre type MICROMÈTRES ASAP série 2020, UV/Visible. La longueur d'onde maximum d'absorption est 510 nm. La dégradation des polluants organiques a été suivie par chromatographie liquide couplée au spectrophotomètre.

La détermination de la concentration des colorants est effectuée par dosage spectrophotométrique dans le domaine du visible, en utilisant la loi de Beer-Lambert :

$$A = \text{Log } I_0 / I = \epsilon.C.L \quad (\text{Eq. 1})$$

Avec:

A : Absorbance, ϵ : Coefficient d'extinction spécifique du soluté, L : Epaisseur de la cellule optique et C : La concentration du soluté.

Les mesures du pH des différentes solutions ont été réalisées à l'aide d'un pH-mètre de laboratoire (Crison model pH 25). Au préalable, l'étalonnage a été effectué à l'aide des solutions tampons commerciales de pH 4,7 et 10.

3. Préparation des matériaux à base du graphite et du graphène

a. Préparation d'oxyde de graphite (GO)

A une température comprise entre 0 et 5 °C on mélange 6 g de graphite et 3 g de nitrate de sodium (NaNO_3) dans 140 ml d'acide sulfurique (H_2SO_4). Après homogénéisation du mélange, 18 g de permanganate de potassium (KMnO_4) est ajouté. La solution est maintenue à température ambiante sous agitation pendant 30 min puis une quantité d'eau distillée est ajoutée à la suspension. La suspension est traitée par une solution d'eau oxygénée puis filtrée.

Le filtra est re-dispersé, lavé par une solution d'acide chlorhydrique puis lavé plusieurs fois par l'eau distillée. L'oxyde de graphite est obtenu après filtration et séchage dans un four.

b. Graphène exfolié

A une solution aqueuse d'oxyde de graphite dispersé par sonication pendant 1h 30min est ajoutée, 1 ml d'hydrate d'hydrazine ou produits équivalents. Après 12h de chauffage à 100°C le graphène réduit sera lavé à l'eau distillée plusieurs fois et séché sous vide dans un four.

c. Synthèse des nanocomposites graphène - dioxyde de titane

1) Synthèse de nanoparticules de dioxyde de titane

A une solution aqueuse glacée de tétrachlorure de titane (50/50 wt%) est ajoutée un surfactant cationique ou anionique, après la dissolution totale, on ajoute une solution de tétrachlorure de titane et de l'ammoniaque, le pH est maintenu à 8. Après 30 min de sonication, on ajoute l'acide nitrique (1 M) jusqu'au pH égale à 2. Après 1h d'agitation, on ajoute de $TiCl_4$ et de l'ammoniaque, le pH est maintenu à 8 pendant 30 min puis baisser à pH égale à 2 par l'ajout d'acide nitrique (1 M). Cette étape est répétée huit à dix fois avant de laver le précipité blanc par l'éthanol et l'eau, puis séché à 120°C. La taille des nanoparticules de dioxyde de titane est comprise entre 10 et 20 nm.

2) Préparation de nanocomposite graphène - dioxyde de titane

Des nanocomposites binaires contenant en poids 95% de graphène (obtenu à partir du graphite) et 5% de nanoparticules de dioxyde de titane (préparé à partir de tétrachlorure de titane en présence d'un surfactant) : Sous agitation, une solution aqueuse d'un surfactant cationique ou anionique et de nanoparticules de dioxyde de titane sont ajoutées à une solution de graphène dans éthanol/eau (50/50 v%). Le mélange est placé dans un bain d'ultrason pendant 2h, agité vigoureusement pendant 1 h par un agitateur magnétique puis placé dans un autoclave et chauffé à 150°C

pendant 3 h. En fin, le mélange est lavé successivement par l'éthanol et l'eau. Le nanocomposite graphène - dioxyde de titane obtenu est séché à 120° C.

4. Exemple de dégradation des polluants organiques dans l'eau en présence des matériaux à base de graphite et du graphène :

La détermination des cinétiques de réaction de dégradation ainsi que l'influence de certains paramètres physico-chimiques sur cette réaction est une étape importante pour la conception d'un tel photo-catalyseur et pour des éventuelles applications à l'échelle industriels. L'étude des cinétiques de réaction photocatalytique du colorant (Bleu de méthylène, Alizarine Sulfonate de sodium, Bromphénol, etc.) en fonction de la concentration initiale a été réalisée en faisant varier les concentrations initiales en colorants (3 - 35 mg/l) à pH initial. Lorsqu'on ajoute le matériau (oxyde de graphite, graphène ou graphène-TiO₂) dans la solution, le temps nécessaire pour la décoloration est fonction de la concentration initiale. En outre, plus la concentration initiale du colorant est importante, plus le temps nécessaire à sa disparition est long. La photocatalyse avec nos matériaux, surtout graphène et graphène-TiO₂, est donc une méthode tout à fait adaptée à la dégradation des polluants en très faible concentration en solution aqueuse.

Le suivi de la cinétique de dégradation des colorants (Bleu de méthylène, Alizarine sulfonate de sodium et bleu de bromophénol, etc.) est réalisé à l'aide de l'analyse des prélèvements échelonnés dans le temps par colorimétrie. La longueur d'onde d'absorption maximale des colorants est de 510 nm.

Comme exemple, nous nous présentons les résultats du suivi de la dégradation du bleu de méthylène, par photolyse (irradiation UV seule), par le graphène (en présence d'irradiation UV, photocatalyse) et par le graphène en obscurité (absence d'irradiation UV). Les résultats obtenus montrent l'efficacité de du graphène seul et en absence des irradiations UV dans la dégradation du colorant. Ces derniers montrent que l'irradiation par les rayonnements ultra-violet n'a aucune importance (Figure 1).

L'étude des cinétiques de réaction de dégradation, en présence des trois matériaux oxyde de graphite, graphène et graphène-dioxyde de titane, du bleu de méthylène en fonction de la concentration initiale a été réalisée. La figure 2 rapporte les cinétiques de dégradation du colorant en fonction du temps. Les courbes des figures montrent que le colorant, en présence des trois matériaux, et en absence des irradiations UV,

est totalement éliminé. Le temps nécessaire pour l'élimination totale varie selon les matériaux utilisés.

Notons que de point de vue cinétique le nanocomposite graphène-TiO₂ est le plus efficace suivi du graphène puis l'oxyde de graphite.

La figure 3 rapporte les cinétiques de dégradation du bleu de méthylène, de l'alzarine sulfonate de sodium et du bleu de bromophénol, respectivement, en fonction du temps en présence du graphène et du nanocomposite graphène-TiO₂ et en absence des irradiations UV.

Le pH est un facteur important dans toute étude de dégradation (Figure 4). Il peut conditionner à la fois la charge superficielle du photo-catalyseur ainsi que la structure de polluant organique. Cette grandeur caractérise les eaux et sa valeur dépendra de l'origine de l'effluent. La technique de traitement à adopter dépendra fortement de la valeur du pH. C'est la raison pour laquelle, dans toute étude relative à la dégradation l'optimisation de la capacité de dégrader les polluants organiques en fonction du pH est indispensable. Dans notre étude, nous avons suivi l'effet du pH sur la dégradation des polluants organiques pour différentes concentrations initiales de 3-35 mg/l. L'acidification du milieu a été réalisée en y additionnant quelques gouttes d'acide chlorydrique. De la soude concentrée a été utilisée pour avoir des pH basiques. Les résultats obtenus (Exemple, cas de la dégradation du bleu de méthylène (35 mg/l) en présence de nanocomposite graphène – dioxyde de titane) sont représentés sur la figure 3.

Les courbes de la figure 4 montrent une diminution rapide de la quantité du colorant à la fois en milieu acide et basique.

Nous pourrions donc conclure que la forme moléculaire présente une meilleure rétention que la forme anionique.

Ceci montre que la dégradation des polluants organiques par nos matériaux nanocomposites n'est pas influencée par le caractère hydrophile ou hydrophobe des composées organiques.

En plus, sous les mêmes conditions nous avons pu dégrader d'autres polluants organiques tels que l'alzarine sulfonate de sodium, bromophénol et des pesticides organophosphorés tels que fénitrothion, méthidathion, malathion, méthyle parathion, éthyle parathion,).

Nos matériaux présentent l'avantage d'être réutilisable après lavage par le méthanol ou l'eau. La figure 5 montre que l'activité catalytique de nanocomposite graphène – dioxyde de titane reste quasiment inchangée après 7 cycles.

La caractérisation des matériaux obtenus a été réalisée à travers différentes techniques :

- Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR);
- Diffraction des rayons X (DRX);
- Microscope électronique à transmission (TEM);
- Microscope électronique à balayage (MEB).

Procédure de caractérisation

1. Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

L'analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) a été réalisée dans l'intervalle $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$, grâce à un spectromètre « modèle FTLA2000-102 » commercialisé par la société ABB Bomem. Il est équipé d'un dispositif de mesure en ATR (Attenuated Total Reflexion) modèle Golden Gate, avec un cristal de diamant modèle Specac.

La calibration du FTIR est effectuée quotidiennement et automatiquement selon une procédure basée sur une bande d'absorption de vapeur d'eau dans l'air ambiant. La pression de contact de l'échantillon sur le cristal de diamant est contrôlée manuellement à l'aide d'un système de fixation qui permet d'optimiser le contact et d'avoir des spectres de qualité. Le balayage des spectres est effectué entre 260 à 4000 cm^{-1} . Une résolution d'un point par 4 cm^{-1} est considérée optimale pour obtenir une bonne qualité de spectre en mode ATR.

La figure 6 illustre les spectres d'absorption infrarouge de l'oxyde de graphite et du graphène. Elle montre la disparition des groupements hydroxyles après la réduction de l'oxyde de graphite et la formation du graphène.

2. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons-X est une technique d'analyse fondée sur l'interaction électron - matière. La diffraction n'ayant lieu que sur la matière cristalline. L'identification des phases cristallines par diffraction rayons X est rendu possible grâce à la périodicité de l'arrangement atomique (structure) des cristaux qui sont uniques d'une phase à l'autre. L'identification des phases présentes dans un échantillon se fait par comparaison de son spectre (positions et intensités des raies diffractées) avec des spectres de phases connues.

Les spectres de diffraction des rayons X des matériaux à base de graphite ou graphène ont été enregistrés à température ambiante au moyen d'un diffractomètre Bruker AXS D-8 en utilisant la raie K_{α} d'une anticathode de cuivre ($\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$) avec une géométrie Bragg-Brentano (θ - 2θ).

La figure 7 montre les raies DRX du graphite, d'oxyde de graphite et du graphène, La raie de forte intensité du graphite à $2\theta = 26,1^{\circ}$ indique un espacement interfoliaire de $3,42 \text{ \AA}$ et caractéristique du plan (0 0 2). Après l'oxydation, il est clair que la raie a été remplacée par une raie bien défini dans les zones des thêtas faibles, exactement à $2\theta = 10,8^{\circ}$, ce qui montre une intercalation entre les feuilles de graphène. Nous pouvons estimer cette intercalation de $3,42 \text{ \AA}$ à $8,1 \text{ \AA}$.

L'oxydation permet d'établir des liaisons d'oxydes entre les couches de graphite, par conséquence, on remarque une augmentation des espaces interfoliaires du graphite.

La réduction de l'oxyde de graphite entraine une exfoliation totale des couches du graphite. Ceci est prouvé par la disparition des la raies caractéristiques de l'oxyde de graphite et l'apparition des la raies caractéristiques du plan (0 0 2).

La figure 8 de diffraction des rayons X montre bien que le dioxyde de titane est supporté sur le graphène.

3. Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) permet une caractérisation microstructurale des matériaux qui fournit à la fois des renseignements relatifs à la morphologie, la répartition des constituants, la cristallographique et la composition. L'appareil utilisé lors de cette étude est « Quanta 200 » de la compagnie FEI et qui peut atteindre une résolution de 3,0 nm à 30 kV. C'est un microscope qui permet l'observation à haute résolution dans des conditions dites environnementales (mode ESEM) avec une pression de gaz dans la chambre pouvant aller jusqu'à 26 mbar. Les échantillons solides sont collés sur des pilons en cuivre par le biais d'une bande à double face collante, puis une couche mince d'or est déposée sous vide. La figure 9 montre les clichés de MEB de l'oxyde de graphite et du graphène obtenu après l'exfoliation totale du graphite.

L'examen de ces clichés nous permet de visualiser la morphologie et la distribution de ses feuilles ainsi que la topographie de la surface.

4. Microscopie électronique à transmission (MET)

L'appareil utilisé dans ce travail est un microscopie électronique à Transmission FEI SIRION-200. Les figures 10 à 13 donnent les tailles des nanoparticules de dioxyde de titane seul ou supporté sur le graphène, ainsi que la taille des feuilles du graphène.

REVENDECATIONS

- 1- Composition des matériaux photo-catalytiques comprenant au moins un agent de dégradation et au moins un semi-conducteur, caractérisé en ce que l'agent de dégradation comprend une dispersion colloïdale aqueuse de matériaux à base de graphite et/ou du graphène seul ou comprenant des particules d'un semi-conducteur aptes à dégrader les polluants organiques.
- 2- Processus pour le traitement des effluents aqueux contenant des polluants industriels caractérisé par l'utilisation de la photo-catalyse hétérogène en présence des photo-catalyseurs à base du graphite et graphène.
- 3- Composition photo-catalytique selon la revendication 1, caractérisée en ce que les nanoparticules du semi-conducteur représentent 5 à 50% en poids du photo-catalyseur à base de graphite et/ou graphène.
- 4- Composition photo-catalytique selon les revendications 2 et 3, caractérisée en ce que le diamètre des particules de semi-conducteur (exemple dioxyde de titane) est compris entre 5 et 50 nanomètres.
- 5- Composition photo-catalytique selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que le semi-conducteur est le TiO_2 anatase ou équivalent.
- 6- Processus selon la revendication 1, caractérisé par l'utilisation de dioxyde de graphite comme support solide pour la dégradation des polluants organiques.
- 7- Processus selon la revendication 1, caractérisé par l'utilisation de graphène comme support solide pour la dégradation des polluants organiques.
- 8- Processus selon la revendication 1, caractérisé par l'utilisation de nanocomposites graphène – semi-conducteur (exemple le dioxyde de titane) comme photo-catalyseur solide pour la dégradation des polluants organiques.
- 9- Processus selon la revendication 1, caractérisé par le fait que la solution à traiter est un colorant industriel de concentrations de 3 à 100 ppm.

- 10- Processus selon la revendication 1, caractérisé par le fait que la réaction est entreprise à pression atmosphérique et à une température comprise entre 18 et 30°C.
- 11- Processus selon la revendication 1, caractérisé par le fait que ces photocatalyseurs conduisent à une minéralisation totale du polluant organique.
- 12- Processus selon la revendication 1, caractérisé par le fait que ces photocatalyseurs dégradent d'autres polluants organiques tels que les pesticides organophosphorés de concentrations de 3 à 100 ppm.
- 13- Processus selon la revendication 1, caractérisé par le fait que ces photocatalyseurs sont réutilisables plusieurs fois.

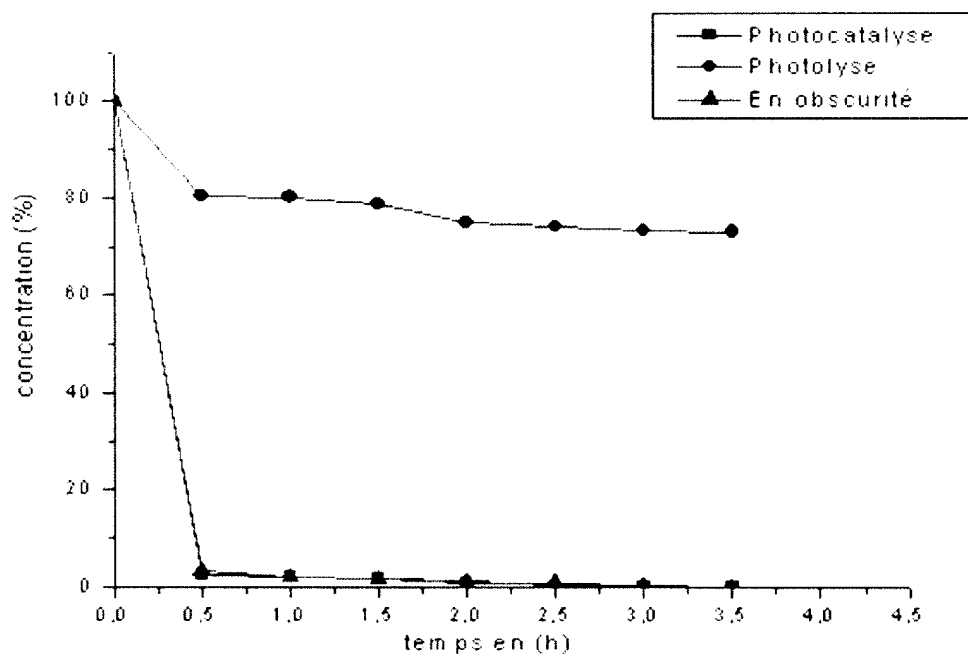


Figure 1

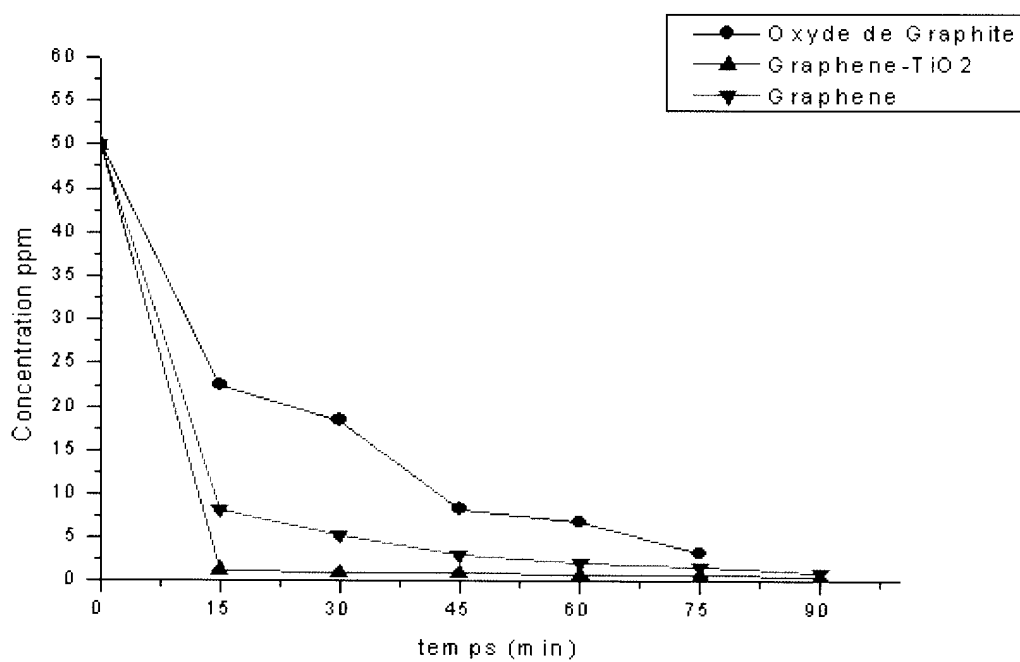


Figure 2

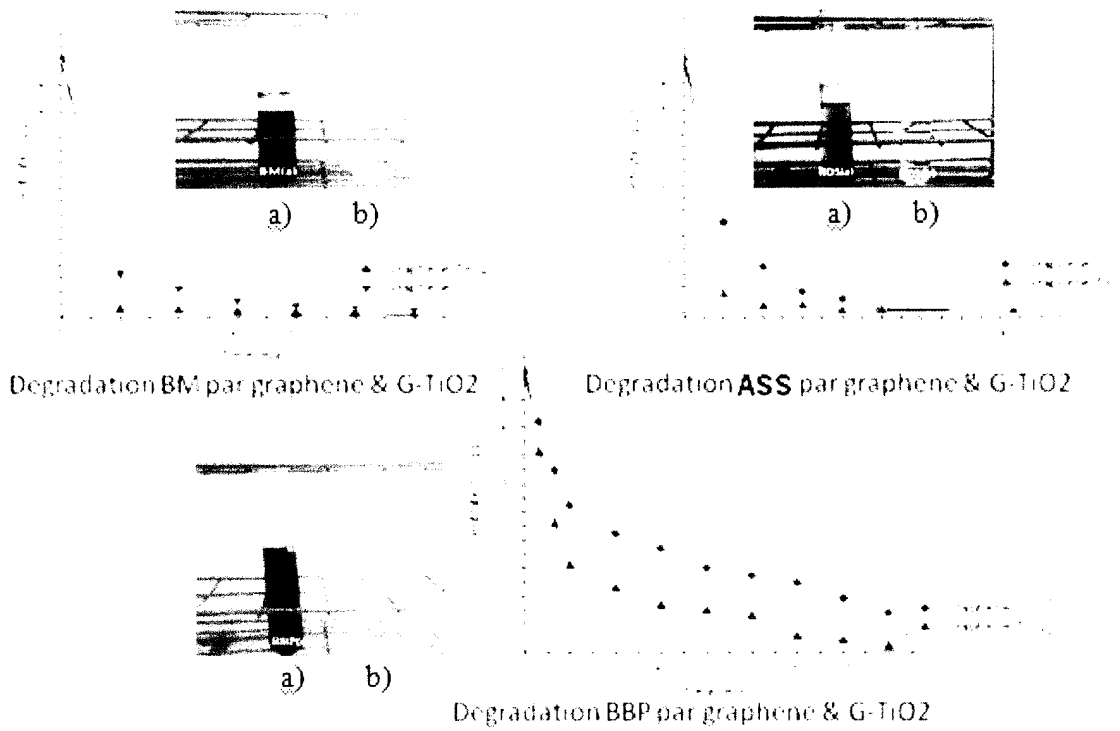


Figure 3

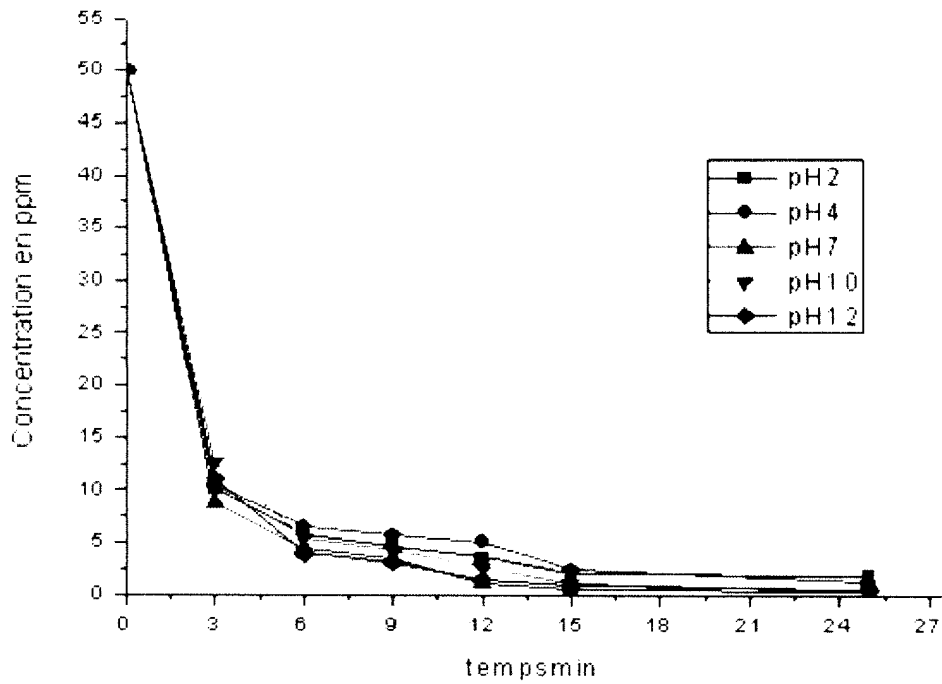


Figure 4

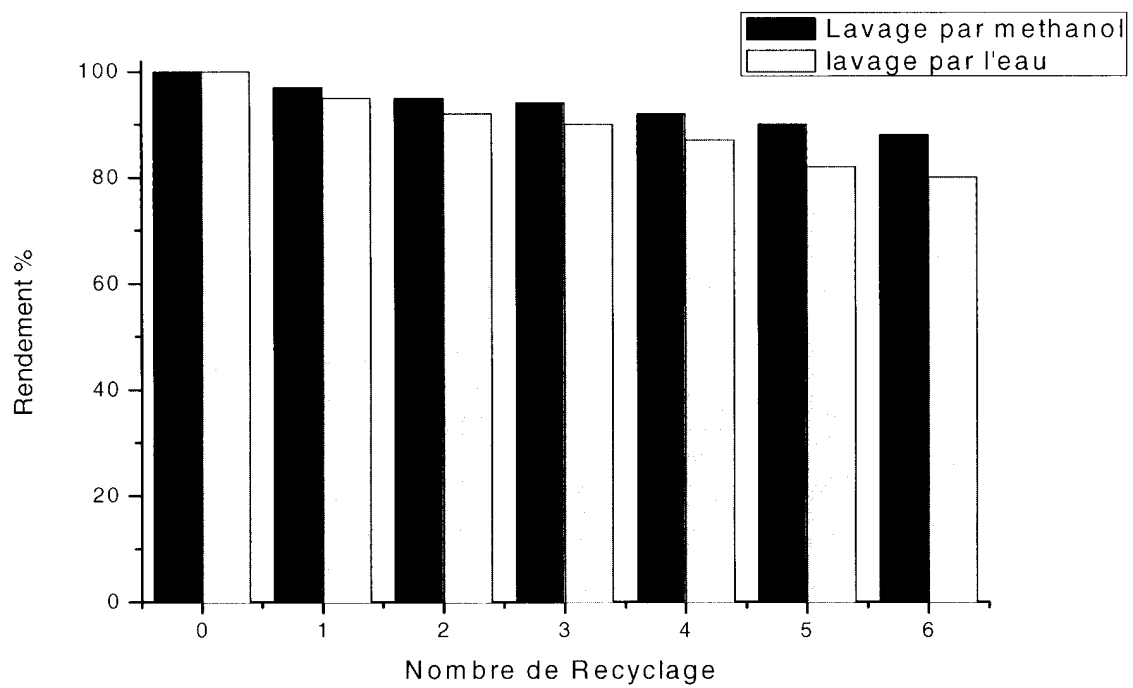


Figure 5

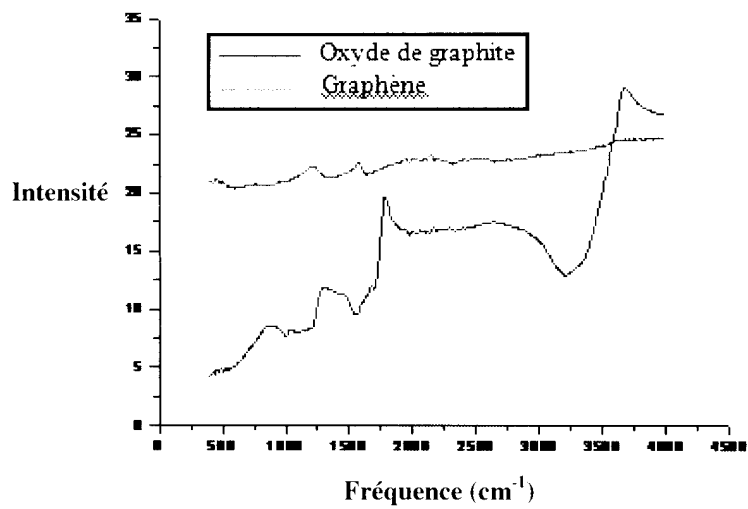


Figure 6

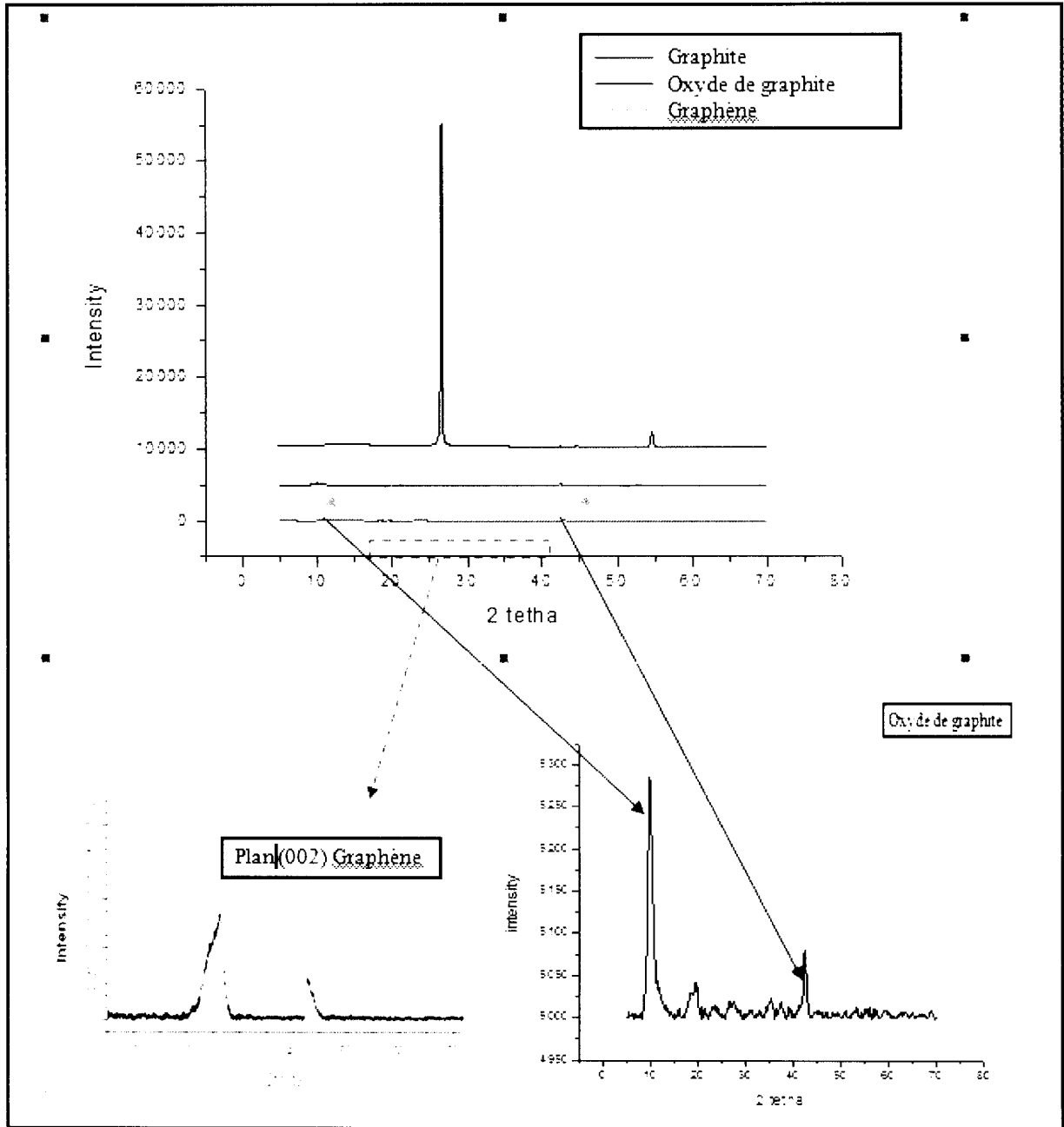


Figure 7

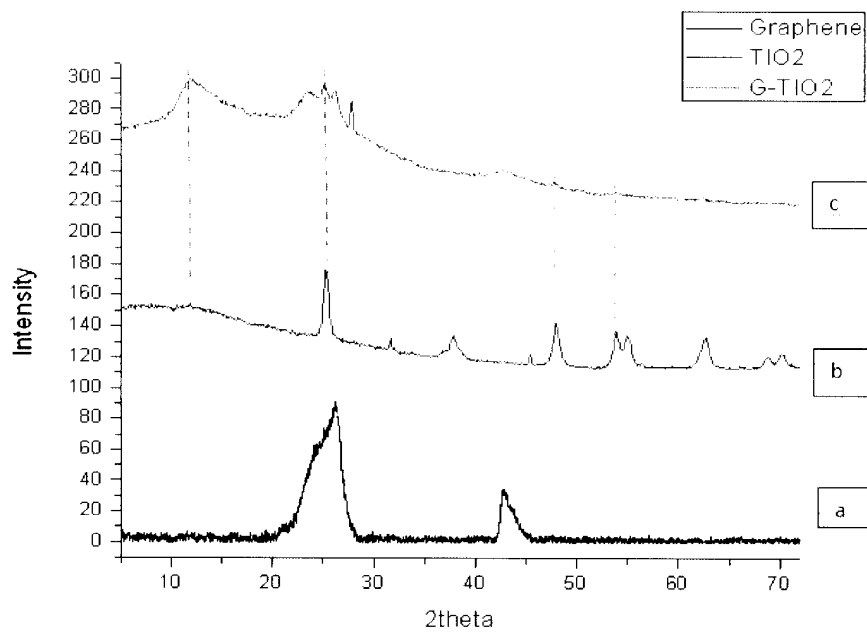


Figure 8

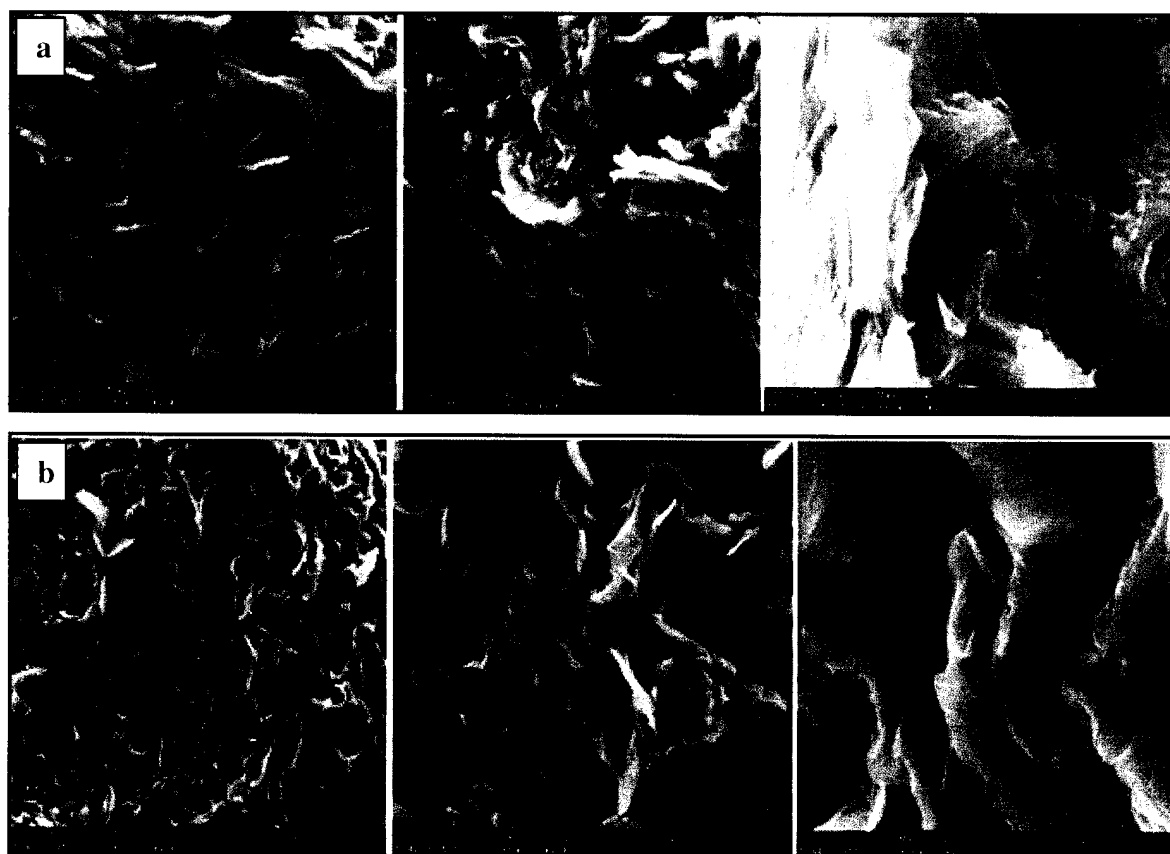


Figure 9

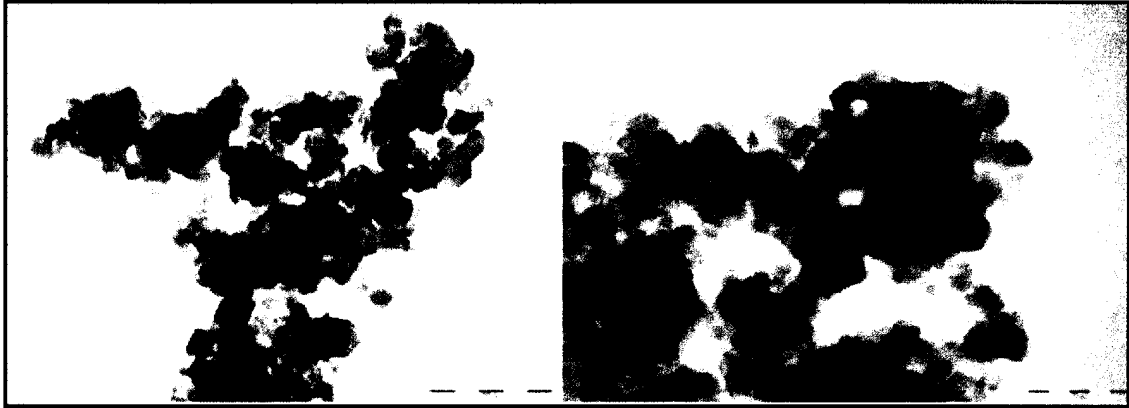


Figure 10

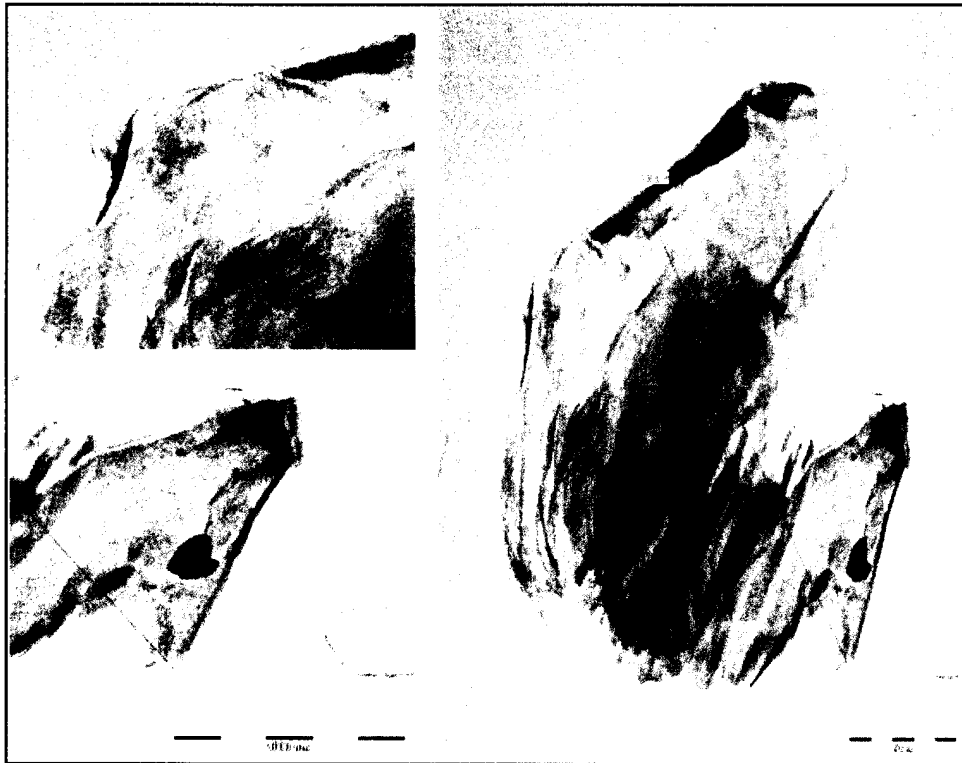


Figure 11

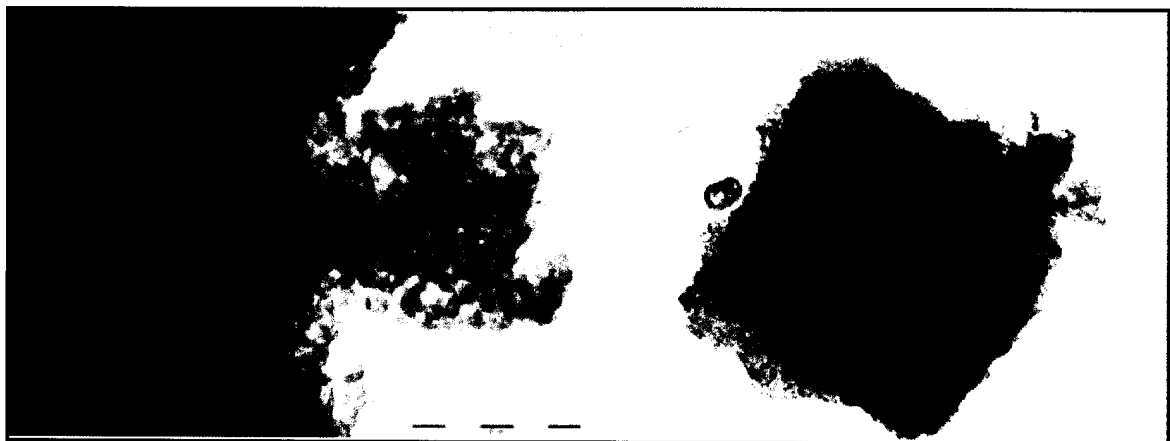


Figure 12

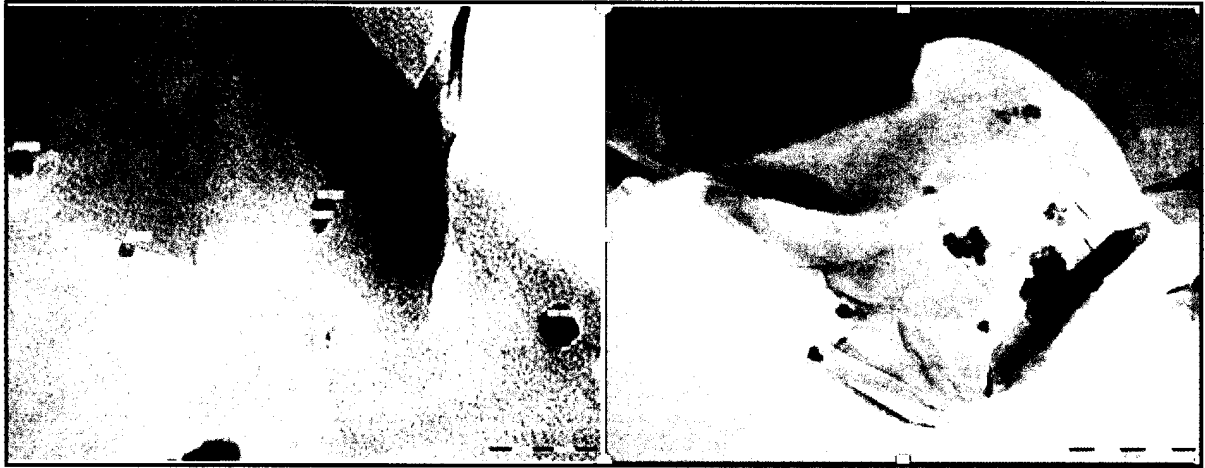


Figure 13