

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

UNIVERSITE Saad Dahlab-Blida1

Faculté de technologie

Département de Génie des procédés



Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER EN GENIE DES PROCEDES

Spécialité : Génie des procédés des matériaux

Intitulé du mémoire

**Synthèse des catalyseurs ZnO/MCM-41 et dégradation
photo catalytique des polluants organique**

Présenté par :

BOUZEKRI Aymene

TAIBI Amel

Encadré par :

M^{ME} : BOUCHENAFSA-SAIB.N

Co-encadré par :

M^R : AIT BEN HAMOU Nabil

2020/2021

REMERCIEMENT

Nous remercions tout d'abord DIEU le tout puissant de nous avoir donné la force, le courage, la bonne santé, la volonté pour pouvoir accomplir notre travail et de nous avoir guidé vers le bon chemin.

Nous aimerions consacrer ces premières lignes à toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à l'aboutissement de ce travail.

*Nous tenons à exprimer notre reconnaissance à notre promotrice Mme **Bouchenafa-Saïb Naima**. Et à nous la remercier vivement de nous avoir encadré, orienté, aidé et conseillé pour faire aboutir ce travail.*

*Nous tenons également à exprimer nos sincères remerciements à notre co-promotrice Mr **Ait Ben hammou Nabil** pour tous ses efforts, pour le soutien qu'il nous a témoigné, la patience énorme tout au long de cette étude et ses encouragements dans tous les moments les conditions et les moments qu'on a passés ensemble. Nous lui exprimons notre profonde gratitude pour son aide, sa disponibilité et sa persévérance pour que nous puissions terminer ce travail et ses précieux conseils.*

*A notre responsable de l'option génie des procédés des matériaux Mme **Zermane Faiza** (Directrice de Laboratoire CPIMAE) pour sa disponibilité et ses encouragements.*

*Nous tenons à remercier également Mr **Boutomi Houcine** Pour nous avoir aidé et nous guider dans la réalisation de ce travail.*

*A toute l'équipe du laboratoire de recherche de génie chimique Et à Mme **Karima**, Mme **Manel**, Pour leur patience et leur compréhension.*

Aussi à toute l'équipe de laboratoire de Chimie Physique des Interfaces des Matériaux Appliquées à l'environnement Pour leur aide et leur disponibilité.

*A Mr **Boucheffa Youcef** Directeur de laboratoire d'étude physico chimique des matériaux et application à l'environnement, Université des sciences et technologie Houari Boumediene Pour nous rendre un service et nous offrir un peu de son précieux temps.*

Sans oublier tous les enseignants qui ont assuré notre formation durant notre Coursus universitaire.

Enfin, nous remercions vivement tous les membres de jury d'avoir accepté de Juger notre travail et tous ceux qui ont contribué, de près ou de loin à la Réalisation de ce travail.

Dédicace

Je dédie ce travail à deux personnes qui sont la chose la plus précieuse que je possède. Ce sont mes parents, je vous remercie de leur patience, de leurs encouragements et de leur présence toujours à mes côtés. Peu importe combien vous les remerciez, ni les mots ni les phrases ne suffiront. Je les remercie du fond du cœur et leur souhaite du bonheur dans la vie.

A mon frère Mbarek un grand merci pour son soutien et sa compréhension lors de la réalisation de ce travail.

A mes petites sœurs Rokia et Hayet je leur souhaite de réussir dans leur vie.

Je dédie également mes remerciements à toute la famille Saidani.

A ma chère amie et binôme AMEL pour sa patience, sa compréhension et son sérieux afin de réussir dans ce travail.

A mes amis Mehdi et Amine, Bilal, Abdelhak, Oussama, Mohamed merci pour votre soutien et tous nos moments de folie ensemble.

A mes amies Razika, Wafa, Rafika, Fatima, Salima, Nerdjass Pour toute l'aide que vous m'avez apporté.

Aussi je ne pourrai oublier de dédier ce travail à tous ceux qui me sont chers.

Aymene

Dédicace

Au nom de dieu Clément est miséricordieux

A ma mère

*Autant de phrases aussi Expressives soient-elles ne sauraient montrer
le degré d'amour et l'affection que j'éprouve pour toi*

*Tu n'as cessé de me soutenir et de m'encourager durant toutes les
années de mes études, tu as toujours été présente à mes côtés pour me
consoler quand il fallait.*

A mon père

Tu as su te montrer patient et compréhensif.

*Ta chaleur paternelle a été et sera toujours pour moi d'un grand
réconfort.*

A ma sœur Hadil

*Merci d'être présente pour m'encourager et soutenu Dans mes
moments les plus difficiles.*

*A mon Binôme Aymene pour ne pas m'avoir déçu pendant la
réalisation de notre travail et pour avoir été là dans les pires moments
avant les bons.*

*A mes amies Rima, Hajder, Amel, Hiba, Rafika, Wafa, Fatima,
Salima , merci pour votre soutien et tous nos moments de folie
ensemble.*

*A mes amis Bilal, Mimo, Yacine, Amine, Pour toute l'aide que vous
m'avez apporté.*

*Aussi je ne pourrai oublier de dédier ce travail à tous ceux qui me
sont chers.*

Amel

ملخص

الهدف من هذه الدراسة هو تخليق مواد مسامية تعتمد على السيليكات تستخدم المادة كدعم لجزيئات أكسيد الزنك النانوية لتجنب السمية ومشكلة التجدد عند استخدام المحفز وحده

أولاً، تم تحضير الجسيمات النانوية لأكسيد الزنك بطريقتين مختلفتين أحدهما بالترسيب والآخر بطريقة محلول-هلام. أجريت دراسة مقارنة بين المحفز الكتلي والمحفز المدعوم لتطهير المياه المحتوية على ملوثات عضوية مثل رودامين 6ج، وتم اختيار هذا الملوث كنموذج جزئي في هذا العمل.

تتم عملية إزالة التلوث بتطبيق عملية أكسدة متقدمة، وهي تحفيز ضوئي غير متجانس.

تم تمييز المحفزات بتقنيات توصيف مختلفة منها : DRX, BET, FTIR,

الكلمات المفتاحية: سيليكات متوسطة المسام، أكسيد الزنك، ترسيب، تشریب، تحفيز ضوئي غير متجانس، ملوثى عضوي.

Résumé

L'objectif de cette étude est la synthèse des matériaux méso poreux à base de silice type MCM-41. Le matériau synthétisé est utilisé comme un support des nanoparticules d'oxyde de zinc, dans le but d'éviter la toxicité et problème de régénération lors de l'utilisation de catalyseur seul.

D'abord, les nanoparticules de ZnO ont été préparé par deux méthodes différentes l'une est précipitation et l'autre sol gel.

Une étude comparative a été réalisé entre le catalyseur massique et le catalyseur supporté pour la décontamination des eaux contenant des polluants organiques telle que Rhodamine 6G, ce polluant a été choisi comme un molécule modèle dans ce travail.

Cette décontamination consiste d'appliqué un processus d'oxydation avancé à savoir la photo catalyse hétérogène.

Nos catalyseurs sont caractérisés par différentes techniques de caractérisation telle que : DRX, BET, FTIR.

Mots clé : MCM-41, ZnO, Dépôt, Imprégnation, Photocatalyse hétérogène, Polluant organique.

Abstract

The objective of this study is the synthesis of mesoporous materials based on silica MCM-41 type. The synthesized material is used as a support for zinc oxide nanoparticles, in order to avoid toxicity and regeneration problem. when using catalyst alone.

First, the ZnO nanoparticles were prepared by two different methods one is precipitation and the other sol gel.

A comparative study was carried out between the mass catalyst and the supported catalyst for the decontamination of water containing organic pollutants such as Rhodamine 6G, this pollutant was chosen as a model molecule in this work.

This decontamination consists of applying an advanced oxidation process, namely heterogeneous photo catalysis.

Our catalysts are characterized by different characterization methods such as: DRX, BET, FTIR.

Keywords: MCM-41, ZnO, Deposition, Impregnation, Heterogeneous photocatalysis, Organic pollutant.

SOMMAIRE

Remerciement

Résumé

Liste d'abréviations

Liste des figures

Liste des Tableaux

Introduction générale... ..1

Chapitre I : Pollution des eaux

I.1	Généralité sur les colorants.....	3
I.1.1	Introduction.....	3
I.1.2	Définition.....	3
I.1.3	Classification des colorants.....	4
I.1.4	Toxicité et Impacts environnementaux.....	4
I.2	Traitement des eaux.....	5
I.3	Les Procédés d'Oxydation Avancée (POAs).....	5
I.3.1	Introduction.....	5
I.3.2	Définition.....	5
I.3.3	Les POA hétérogènes.....	7
I.3.4	Avantages et inconvénients de POA hétérogène.....	7
I.4	Photocatalyse.....	8
I.4.1	Définitions de Catalyseur.....	8
I.4.2	Principe de photocatalyse hétérogène.....	8
I.4.3	Facteurs influençant la photocatalyse hétérogène.....	9
I.5	L'oxyde de zinc.....	9
I.5.1	Introduction.....	9
I.5.2	Généralité.....	10
I.5.3	Propriétés de ZnO.....	10
I.5.3.a	Propriétés structurales.....	10
I.5.3.b	Propriétés optoélectriques.....	11
I.5.3.c	Propriétés chimiques et catalytiques.....	12

Chapitre II : les matériaux mésoporeux

II.1	Généralité sur les matériaux poreux.....	13
II.2	Les matériaux mésoporeux.....	14
II.2.1	Les différents types des matériaux mésoporeux.....	14
II.3	Matériaux M41S.....	15

II.4	Méthodes de synthèse.....	16
II.4.1	Méthode sol-gel.....	16
II.4.2	Technique assistée par modèle.....	16
II.4.2.1	Approche par matrice à cristaux liquides (LCTA).....	17
II.4.3	Technique assistée par micro-ondes.....	18
II.4.4	Technique de gravure chimique.....	18
II.5	Applications des Matériaux Mésoporeux.....	19
II.5.1	Catalyse et support.....	19
II.6	Les méthodes de préparation des catalyseurs supportés.....	20
II.6.1	La méthode céramique.....	20
II.6.2	Les méthodes de chimie douce.....	21
II.6.2.1	La méthode sol-gel.....	21
II.6.2.2	La méthode de co-précipitation.....	21
II.6.2.3	La méthode d'imprégnation.....	21
II.7	Les paramètres influençant les propriétés catalytiques.....	22
II.7.1	Influence de la méthode de préparation.....	22
II.7.2	Influence du support.....	22
II.7.2.1	Influence du support sur l'activité des catalyseurs.....	22
II.7.3	Désactivation des catalyseurs.....	23
II.7.4	Régénération des catalyseurs désactivés.....	23
II.7.4.1	Régénération des catalyseurs.....	23
II.7.4.2	Lixiviation régénération.....	23
II.7.4.3	Frittage des particules et régénération.....	24
II.7.4.4	Dépôt carboné et régénération.....	24

Chapitre III : Matériels et Méthodes

III.1	Produits chimiques utilisés.....	25
III.2	Les appareils utilisés	25
III.3	Synthèse de catalyseur ZnO/MCM-41.....	26
III.3.1	Synthèse de support MCM-41.....	26
III.3.2	Synthèse de catalyseur Nanoparticules de ZnO.....	27
III.3.3	Synthèse de catalyseur supporté.....	30
III.4	Application de catalyseur	31
III.4.1	Evaluation de l'activité photocatalytique.....	31
III.4.2	Photo-réacteur et sources d'irradiation.....	31
III.4.2.1	Domaines d'irradiation UV-365.....	32
III.4.3	Choix de colorant	32
III.4.3.1	Méthodes d'analyse.....	32
III.4.3.1.a	La loi d'adsorption de la lumière-loi de BEER-LAMBERT.....	33
III.4.3.2	Détermination de courbe d'étalonnage.....	35
III.4.4	Test photolyse.....	35
III.4.5	Tests sur le catalyseur des nanoparticules de ZnO.....	36
III.4.5.1	Tests d'adsorption.....	36

III.4.5.2	Tests de Photocatalyse.....	36
III.4.6	Application de catalyseur supporté dans MCM-41.....	37
III.4.6.1	Tests Adsorption.....	37
III.4.6.2	Tests Photocatalyse.....	37
III.5	Les techniques de caractérisation physico-chimique	38
III.5.1	Diffraction des rayons X (DRX).....	38
III.5.2	La spectrométrie de fluorescence X.....	40
III.5.3	Adsorption physique de gaz (BET).....	42
III.5.4	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)....	43

Chapitre IV : Résultats et Discussions

IV.1	Caractérisations Physico-chimiques.....	44
IV.1.1	Support catalytique (MCM-41).....	44
IV.1.1.a	Diffractions des rayons X (DRX).....	44
IV.1.1.b	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	47
IV.1.1.c	Adsorption physique de gaz (BET).....	48
IV.1.2	Catalyseur.....	48
IV.1.2.1	Catalyseur massique ZnO.....	48
IV.1.2.1.a	Diffractions des rayons X (DRX).....	48
IV.1.2.2	Catalyseur supporté ZnO/ MCM 41.....	51
IV.1.2.2.a	Diffractions des rayons X (DRX).....	51
IV.1.3	Tests photocatalytiques.....	51
IV.1.3.1	Courbe d'étalonnage.....	52
IV.1.3.2	Test photolyse.....	53
IV.1.3.3	Test adsorption.....	54
IV.1.3.3.a	Adsorption MCM-41.....	54
IV.1.3.3.b	Adsorption de catalyseur ZnO.....	55
IV.1.3.4	Teste photocatalyse.....	56
IV.1.3.4.a	Activité catalytique de catalyseur massique (ZnO).....	56
IV.1.3.4.b	Activité catalytique de catalyseur supporté (ZnO/MCM-41)....	61

Conclusion Générale	66
----------------------------------	----

Bibliographie

Annexe

Liste des abréviations

BET: Brunauer, Emmet et Teller

CTAB : Bromure de cetyltriméthylammonium

DRX : Diffraction des rayons X

IRTF : Transformée de Fourier infrarouge

FX : fluorescence X

HMS : Matériau hexagonal désordonné

IUPAC : Union internationale de chimie pure et appliquée

LCTA : Approche par matrice à cristaux liquides

MCM : Matériaux cristallins mobiles

M41S : Matériaux mésoporeux nanostructurés

OH[•] : radicaux hydroxyles

POA : Procédés d'Oxydation Avancée

PPM : Partie par million (égale à 1 mg/l)

R6G : Rhodamine 6G.

SBA : Santa Barbara amorphe

UV : Ultra-Violet

ZnO : oxyde de zinc

Liste des figures

Figure I.1: Schéma représentatif des caractéristiques des radicaux hydroxyles	6
Figure I.2 Le processus photocatalytique adopté par la littérature	8
Figure I.3 : Structure cristalline du ZnO (a) cubique de type rocksalt, (b) cubique de type zinc blende et (c) hexagonale de type wurtzite	10
Figure 1.4 : Structure cristallographique wurtzite et sites tétraédriques du ZnO	11
Figure I.5 : Structure électronique de bande d'énergie du semi-conducteur ZnO calculée par HybridDFT	12
Figure II-1 : Classification des matériaux poreux selon IUPAC	14
Figure II-2 : Représentation des matériaux de la famille des M41S.	16
Figure II-3 : Méthode endotemplate (modèle de matière molle) pour les matériaux mésoporeux	17
Figure II-4 : Methode Exotemplate (approche basée sur des modèles de matière dure).	17
Figure II-5 : Voies de synthèse possibles pour la synthèse de SBA-15 (technique LCTA).	18
Figure II-6 : Processus de gravure chimique	19
Figure III.1 : Description schématique du protocole de synthèse de MCM-41.	26
Figure III.2 : MCM-41 synthétisé.	27
Figure III.3 : Description schématique du protocole de synthèse des nano particules de nanoparticules de ZnO (Méthode I).	28
Figure III.4 : Description schématique du protocole de synthèse des nano particules de nanoparticules de ZnO (Méthode II).	29
Figure III.5 : les nanoparticules de ZnO avant et après calcination.	29
Figure III.6 : Description schématique du protocole de l'imprégnation sec.	30
Figure III.7 : Montage du photo-réacteur.	31
Figure III.8 : Principe de Spectroscopie UV-Visible.	33
Figure III.9 : UV-vis SHIMADZU UV-1800.	34
Figure III.10 : Description schématique du protocole de photolyse de la Rhodamine 6G.	35
Figure III.11 : Description schématique du protocole de l'adsorption.	36
Figure III.12 : Description schématique du protocole de la photocatalyse.	37
Figure III.13 : schéma de la loi de Bragg donnant les directions où les interférences sont constructives.	38
Figure III.14 : Indexation des pics : association d'un pic de diffraction et d'un plan (hkl) note : forme du faisceau incident.	39
Figure III.15 : Schéma simplifié d'un diffractomètre à rayons X.	40
Figure III.16 : Principe de la fluorescence X.	41

Figure IV.1 : DRX représente l'effet d'autoclave ; a) MCM avec autoclave, b) MCM sans autoclave	44
Figure IV.2 : DRX représente l'effet de vieillissement ; a) vieillissement 48h, b) vieillissement 24h	45
Figure IV.3 : DRX représente l'effet de calcination ;a) calcination 5h , b) calcination 2h	46
Figure IV.4 : Spectre DRX représente a) MCM-41 synthétisé, b) MCM-41 référence.	46
Figure IV.5 : spectre IR de MCM-41.	47
Figure IV.6 : L'isothermes d'adsorption de CO ₂ sur MCM-41.	48
Figure IV. 7 : diffractogramme de diffraction X des nanoparticules de ZnO synthétisé par deux méthodes : a) sol gel, b) précipitation (eau), c) précipitation (éthanol).	49
Figure IV.8 : diffractogramme référence de diffraction X des nanoparticules de ZnO structure wurtzite.	49
Figure IV.9 : diffractogramme de différents pourcentages de ZnO/MCM-41.	51
Figure IV.10 : Spectre UV-Visible de la Rhodamine 6G.	52
Figure IV.11 : Courbe d'étalonnage de la Rhodamine 6G.	53
Figure IV.12 : Test photolyse. [Colorant]=20ppm, temps=6 jours.	53
Figure IV.13 Adsorption de Rhodamine 6G 30ppm en présence de support MCM 41 [Colorant]=30ppm, Volume=50 ml, a) [MCM-41]=0.1g.L ⁻¹ , b) [MCM-41]=0.4g.L ⁻¹	54
Figure IV.14 :Adsorption de Rhodamine 6G en présence des nanoparticules de ZnO (eau) [Colorant]=20ppm , Volume=100 ml, ,[ZnO]=1g.L ⁻¹	55
Figure IV.15 :Adsorption de Rhodamine 6Gen présence des nanoparticules de ZnO (ethanol) [Colorant]=20ppm , Volume=100 ml, ,[ZnO]=1g.L ⁻¹	55
Figure IV.16 :Photocatalyse de Rhodamine 6G en présence des nanoparticules de ZnO (eau) [Colorant]=20ppm , Volume=100 ml, ,[ZnO]=1g.L ⁻¹	56
Figure IV.17 :Photocatalyse de Rhodamine 6G en présence des nanoparticules de ZnO (ethanol). [Colorant]=20ppm , Volume=100 ml, ,[ZnO]=1g.L ⁻¹	56
Figure IV.18 : dégradation de colorant à l'équilibre en présence des trois catalyseurs.	57
Figure IV.19 : Cinétique d'ordre 1 de la dégradation R6G sous irradiation en présence des nanoparticules de ZnO (eau). [Colorant]=20ppm , Volume=100 ml, [ZnO]=1g.L ⁻¹	58
Figure IV.20 : Cinétique d'ordre 1 de la dégradation de R6G sous irradiation en présence des nanoparticules de ZnO (ethanol). [Colorant]=20ppm , Volume=100 ml, [ZnO]=1g.L ⁻¹	58

Figure IV.21 : Cinétique d'ordre 2 de la dégradation R6G sous irradiation en présence des nanoparticules de ZnO (eau). [Colorant]=20ppm , Volume=100 ml, [ZnO]=1g.L ⁻¹	59
Figure IV.22 : Cinétique d'ordre 2 de la dégradation R6G sous irradiation en présence des nanoparticules de ZnO (éthanol). [Colorant]=20ppm , Volume=100 ml, [ZnO]=1g.L ⁻¹	59
Figure IV.23 : diagramme à barres représente le taux de dégradation [Colorant]=20ppm , Volume=100 ml, [ZnO]=1g.L ⁻¹	61
Figure IV.24 : Photocatalyse de Rhodamine 6G en présence de ZnO/MCM-41. [Colorant]=30ppm , Volume=100 ml, [ZnO/MCM-41]=0.1g.L ⁻¹	62
Figure IV.25 : dégradation de colorant en présence de catalyseur ZnO/MCM-41 avec différents pourcentages (40%, 50%, 70%, 90%).	62
Figure IV.26 : Cinétique d'ordre 1 de la dégradation R6G sous irradiation en présence de ZnO/MCM-41 . [Colorant]=30ppm , Volume=100 ml, [ZnO/MCM-41]=0.1g.L ⁻¹ , % = 40%	63
Figure IV.27 : Cinétique d'ordre 2 de la dégradation R6G sous irradiation en présence de ZnO/MCM-41 . [Colorant]=30ppm , Volume=100 ml, [ZnO/MCM-41]=0.1g.L ⁻¹ , % = 40%	64
Figure IV.28 : Cinétique d'ordre 1 de la dégradation R6G sous irradiation en présence de ZnO/MCM-41 . [Colorant]=30ppm , Volume=100 ml, [ZnO/MCM-41]=0.1g.L ⁻¹ , % = 70%	64
Figure IV.29 : Cinétique d'ordre 2 de la dégradation R6G sous irradiation en présence de ZnO/MCM-41 . [Colorant]=30ppm , Volume=100 ml, [ZnO/MCM-41]=0.1g.L ⁻¹ , % = 40%	65

Liste des tableaux

Tableau I-1 : Principaux groupes chromophores et auxochromes.	3
Tableau I. 2 : Classification des colorants	4
Tableau I.3 : Différents procédés d'oxydation avancée	6
Tableau III.1 : Produits chimiques utilisés	25
Tableau III.2 : Caractéristiques du colorant Rhodamine 6G	32
Tableau IV.1 : Propriétés texturales de MCM-41 synthétisé.	47
Tableau IV.2 : la constante du vitesse K dans le 1 ^{er} ordre et les facteurs de corrélation	60
Tableau IV.3 : Taux de dégradation de chaque pourcentage au bous de 150min	63
Tableau IV.4 : la constante du vitesse K dans le 1 ^{er} ordre et les facteurs de corrélation	65

INTRODUCTION GENERALE

Le rejet de colorants dans l'hydrosphère peut causer des dommages à l'environnement car ils réduisent la pénétration de lumière du soleil dans les eaux entraînant un déséquilibre de l'écosystème. Ainsi, certains colorants peuvent être carcinogènes et toxiques [1] et pourtant des fractions importantes de colorants réactifs (10-50 %) sont gaspillées durant le processus de teinture [2], sachant que plus de 700000 tonnes de 100000 types de colorants sont produits dans le monde chaque année, tandis que 1 à 15 % d'entre eux se trouvent dans les cours d'eaux.[3] La raison pour laquelle de nombreux chercheurs dans le domaine de traitement des eaux s'intéressent à l'élimination des colorants réactifs.

L'utilisation des colorants synthétiques par l'industrie algérienne (textiles, papiers.) entraîne une contamination des eaux de rejets qui sont souvent utilisées par les agriculteurs dans l'irrigation de leur terre. Ce qui affecte négativement la qualité de leur récolte.

Les procédés classiques de leur élimination (biologique, adsorption sur charbon actif, osmose inverse...) restent inadaptés à une réglementation de plus en plus sévère et la présence de ces colorants dans les rejets posent des problèmes de santé publique.

Certain de ces polluants sont très stables et par conséquent difficiles à se dégrader, d'autres parviennent à se dégrader partiellement mais en produisant des composés intermédiaires très stables pouvant avoir un effet plus toxique que le polluant de départ. L'effet de ces polluants sur la santé et de leurs risques écologiques nécessite le développement de procédés plus efficaces capables de dégrader des polluants récalcitrants aux méthodes conventionnelles.

La catalyse joue également un rôle important dans la science de l'environnement. C'est ainsi que plusieurs procédés de dépollution, appelés procédés avancés d'oxydation, font appel à la catalyse [4,5,6]. Cette dernière repose sur l'utilisation d'un catalyseur avec d'excellentes performances. Durant ces dernières années, les chercheurs se sont orientés vers la synthèse de nouveaux matériaux susceptibles d'avoir des propriétés catalytiques importantes. Le traitement photocatalytique se présente donc comme une technologie de choix pour la dépollution et l'intégration de ces eaux usées du fait qu'il parvient à minéraliser entièrement le colorant. Ainsi les oxydes tels que ZnO [7] jouent un rôle prépondérant.

Sachant que l'oxyde de zinc utilisé seul peut engendrer une contamination supplémentaire nous nous sommes proposés de l'immobiliser dans une matrice solide (la MCM-41) récupérable en fin de traitement.

Notre mémoire est structuré en deux grandes parties, la première présente une étude bibliographique et celle-ci se divise en deux chapitres :

Dans le premier chapitre nous allons présenter des données bibliographiques sur les colorants utilisés dans le domaine du textile. Nous exposerons également les problèmes de pollution et de santé que peuvent engendrer ces substances ainsi que les traitements qui s'y accommodent. Aussi une synthèse bibliographique sur les procédés d'oxydation avancé (POAs), Une attention particulière a été apportée à la photocatalyse hétérogène et aux effets de différents paramètres sur son efficacité puis on a parlé un peu sur le catalyseur utilisé qui est le ZnO.

Et l'autre chapitre présente des généralités sur les matériaux mésoporeux et leurs types, après nous avons également discuté sur ces méthodes de synthèse, les applications, et notamment sur le domaine de catalyse, à la fin nous avons mentionné les méthodes de préparation des catalyseurs supportés et quelques paramètres qui influencent les propriétés catalytiques.

La 2^{ème} partie divisé à deux chapitres Le premier chapitre consacré à la description du matériel et des méthodes expérimentales ayant permis la réalisation pratique de cette étude. Le 2^{ème} regroupera les résultats expérimentaux, leur exploitation et leur interprétation .il présente l'étude de la photodégradation de colorant R6G sous une source d'irradiation artificiel (lampe UV).

Enfin, une conclusion générale récapitule les principaux résultats obtenus au cours de ce travail ainsi que des perspectives futures envisageables pour suivre et d'élargir cette étude vers d'autres applications.

CHAPITRE I
POLLUTION DES EAUX

I.1 Généralité sur les colorants

I.1.1 Introduction

L'industrie textile est considérée comme étant celle qui utilise de grands volumes d'eau. De ce fait un grand nombre de colorants en quantité appréciable est rejeté dans l'environnement. [8]. La pollution des eaux par les colorants qui est la plus courante reste un défi majeur, surtout dans les pays en voie de développement qui n'ont pas encore toutes les possibilités d'intégrer les concepts de développement durable. L'industrie textile est encline à synthétiser des colorants de plus en plus stables, donc difficiles à éliminer dans les eaux de rejet [9]. Les colorants ne sont pas facilement biodégradables dans les conditions aérobies en raison de la complexité des structures chimiques et de la présence de cycles aromatiques [10].

I.1.2 Définition

Les colorants textiles synthétiques sont exclusivement composés de produits organiques. Ils peuvent être classés selon leur composition chimique ou selon leur domaine d'application.

Chimiquement, ils sont constitués d'un assemblage de groupements chromophores, auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, perylene, etc.). Ces groupements sont capables de transformer la lumière blanche dans le spectre visible (de 380 à 750 nm), en lumière colorée [11]. Les chromophores et auxochromes habituels sont résumés dans le tableau I-1 [12].

Tableau I.1: Principaux groupes chromophores et auxochromes.

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH ₂)
Nitroso (-NO ou -N-OH)	Méthylamino (-NHCH ₃)
Carbonyl (=C=O)	Diméthylamino (-N(CH ₃) ₂)
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-HO)
Nitro (-NO ₂)	Alkoxy (-OR)
Sulfure (>C=S)	Groupes donneurs d'électrons

Chapitre I : Pollution des eaux

L'utilisation d'une matière colorante doit répondre à un certain nombre de critères :

- Résistance à l'abrasion.
- Stabilité photolytique des couleurs.
- Résistance à l'oxydation chimique et aux attaques microbiennes.

Ces critères confèrent donc aux colorants une stabilité importante difficile à dégrader dans les milieux naturels.

I.1.3 Classification des colorants

La classification peut être faite selon plusieurs manières : chimique, tinctoriale et Commerciale. Toutefois, le classement chimique et tinctorial est le plus fréquent (tableau I.1.2).

La classification chimique repose sur la nature du groupe chromophore [12] alors que celle tinctoriale se définit par les auxochromes [13].

Tableau I.2: Classification des colorants [13].

Classification chimique	Classification Tinctoriale
Les colorants azoïques Les colorants anthraquinoniques Les colorants indigoïdes Les colorants xanthènes Les phtalocyanines Les colorants nitrés et nitrosés Les colorants triphénylméthanes	Les colorants acides ou anioniques. Les colorants basiques ou cationiques Les colorants de cuve Les colorants réactifs Les colorants développés ou azoïques insolubles Les colorants au soufre

I.1.4 Toxicité et Impacts environnementaux

Les rejets d'effluents des industries textiles, chargés en colorants, dans les rivières, peuvent nuire considérablement à la faune et la flore à cause de la diminution de l'oxygène dissout dans ces milieux. Par ailleurs, leur très faible biodégradabilité, due à leur poids moléculaire élevé et à leurs structures complexes, confère à ces composés un caractère toxique pouvant être élevé plus au moins. De ce fait, ils peuvent persister longtemps dans ce milieu, engendrant ainsi des perturbations importantes dans les différents mécanismes naturels existant dans la flore (pouvoir d'auto épuration des cours d'eau, inhibition de la croissance des végétaux aquatiques...) et dans la faune (destruction d'une catégorie de poissons,

de microorganismes...) [14]. Le rejet de ces résiduaire dans l'écosystème est une source dramatique de pollution dans la vie aquatique et par conséquent présente un danger potentiel de bioaccumulation qui peut affecter l'homme par transport à travers la chaîne alimentaire [15].

I.2 Traitement des eaux

L'évolution de la réglementation implique la nécessité de mettre en place un traitement des eaux de haute qualité alors que les eaux usées sont des mélanges de composés organiques et inorganiques très complexes. L'utilisation de combinaison des différentes techniques physico-chimiques est alors indispensable pour arriver à ce but. [16]. Les techniques de dépollution intervenant le plus couramment en deuxième étape dans les industries textiles d'après Barclay et al. [17] sont :

- **Physiques:** coagulation, floculation, filtration, osmose inverse, adsorption...
- **Chimiques:** oxydation classique, réduction par $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, méthode compleximétrique...
- **Biologiques :** traitement sur un lit fluidisé, boue activée...[18]

I.3 Les Procédés d'Oxydation Avancée (POAs)

I.3.1 Introduction

Les procédés classiques ne conduisent pas à la minéralisation totale du colorant, ils ne font, en général, que déplacer la pollution d'une phase à une autre. Il devient donc nécessaire de développer une méthode plus efficace pour le traitement des effluents du textile, permettant une minéralisation complète tel que les procédés d'oxydation avancée [19].

I.3.2 Définition

Le terme POA désigne un ensemble de procédés d'oxydation, faisant appel à des espèces oxydantes hautement réactives tels que les radicaux $\text{OH}\cdot$. Ces derniers sont mis à contribution afin de détruire les composés organiques complexes, non biodégradables et les plus récalcitrants. Les OH radicalaires réagissent avec les composés organiques à travers les doubles liaisons $-\text{C}=\text{C}-$ et attaquent les noyaux aromatiques, composants majeurs des composés réfractaires [20].

Chapitre I : Pollution des eaux

Les applications des procédés avancés d'oxydation sont multiples. En effet, ils ont été utilisés dans le traitement des eaux de surface et souterraine, dans l'élimination des odeurs et des composés organiques volatiles, dans la décoloration des eaux, la dégradation de produits phytosanitaires et pharmaceutiques, la désinfection des eaux et le traitement de lixiviation [21]. Les POA peuvent être photochimiques et ne pas être. Le tableau I.2.1 résume les différents types de procédés d'oxydation avancée.

Tableau I.3 : Différents procédés d'oxydation avancée [22].

POAs photochimiques	POAs non photochimiques
Photolyse de H_2O_2 ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$)	Peroxonation ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$)
Photolyse de O_3 (O_3/UV)	Procédé Fenton ($\text{Fe}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2$)
Photoperoxonation ($\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$)	Sonochimie
Photo-Fenton ($\text{Fe}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$)	Radiolyse
Photocatalyse hétérogène	Oxydation électrochimique

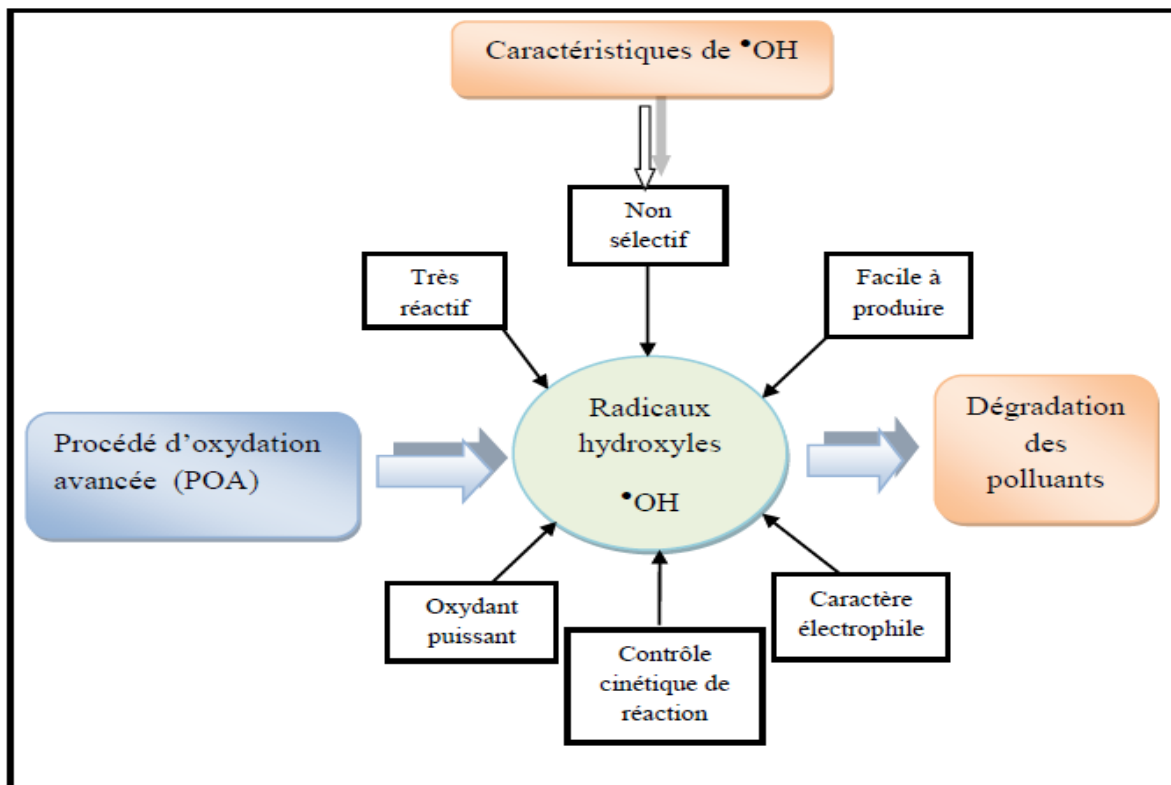


Figure I.1: Schéma représentatif des caractéristiques des radicaux hydroxyles [23].

Les scientifiques qui travaillent sur les procédés d'oxydation avancés, cherchent à développer le meilleur moyen pour générer le radical hydroxyle. Deux systèmes sont actuellement largement utilisés :

- En système homogène (généralement aqueuse)
- En système hétérogène (en présence d'un solide).

Dans ces deux systèmes, la dégradation initiée ou assistée par les irradiations s'est montrée la plus prometteuse.

I.3.3 Les POA hétérogènes

Ces techniques comptent parmi les procédés les plus étudiés durant ces vingt dernières années. Leurs applications à grande échelle n'ont cessé de se développer.

Parmi ces techniques, la photocatalyse hétérogène particulièrement sur l'oxyde de zinc, s'est révélée comme un moyen potentiel pour l'élimination des micropolluants présents dans l'eau. La technique repose sur l'excitation d'un semi-conducteur (ZnO) par une source de lumière ultraviolette en phase aqueuse.

Le traitement de l'eau par photocatalyse hétérogène utilise la partie la plus énergétique du spectre solaire ($\lambda < 400$ nm) afin d'induire des réactions d'oxydoréductions. Nous cherchons dans ce contexte à ce qu'une substance toxique se trouvant dans le milieu soit soumise à une oxydation qui modifie sa structure la rendant moins toxique et plus biodégradable. Il s'agit d'un procédé propre à énergie renouvelable. En effet, le soleil est une source d'énergie propre, abondante, inépuisable et gratuite. Ses potentialités sont considérables et fort diversifiées.

I.3.4 Avantages et inconvénients de POA hétérogène

Ces procédés offrent de nombreux avantages [24] :

- Simple à réaliser.
- Élimination rapide des polluants.
- Production in-situ des radicaux réactifs.
- Ne produisent pas de déchets secondaires.
- Efficaces pour le traitement des composés récalcitrants, toxiques et non biodégradable.

Les inconvénients de certains de ces procédés d'oxydation avancée sont :

- La consommation relativement importante de réactifs nécessaire à leur mise en œuvre, qui les rend très coûteuse, pour traiter des polluants très concentrés [25].
- Ils ne sont pas favorisés pour le traitement de grands volumes.
- Ce sont des procédés émergents.

I.4 Photocatalyse

Durant ces dernières années, se sont développées de nouvelles technologies efficaces pour éliminer et décomposer complètement de tels polluants organiques et minimiser leurs effets sur la nature. La technologie la plus attrayante et la plus prometteuse semble être la photocatalyse. L'utilisation de la photocatalyse hétérogène pour l'oxydation des polluants organiques et inorganiques dans l'eau et l'air a été intensément étudiée durant ces vingt dernières années [26]. Ce procédé, utilise des semi-conducteurs, tels que TiO_2 et ZnO , et peut mener à la minéralisation totale des composés organiques [27].

I.4.1 Définitions de Catalyseur

Un catalyseur est une substance qui augmente notablement la vitesse d'une réaction sans être transformée de manière définitive. Elle est transformée de façon transitoire dans le processus réactionnel puis, totalement régénérée. La présence du catalyseur ne modifie pas l'enthalpie libre de la réaction considérée et donc l'état d'équilibre susceptible d'être atteint en fin de réaction. Ceci implique que le catalyseur d'une réaction catalyse également la réaction inverse. [28]

I.4.2 Principe de photocatalyse hétérogène

La photocatalyse hétérogène repose sur l'excitation d'un semi-conducteur par une source lumineuse (UV ou visible) [29]. La longueur d'onde de ce rayonnement lumineux doit être inférieure à 400 nm correspondante à une énergie $h\nu$ égale ou supérieure à la largeur de la bande interdite (E_g) (Figure I.3), pour créer des espèces réactives très oxydantes qui vont mener à la photo dégradation des polluants organiques.

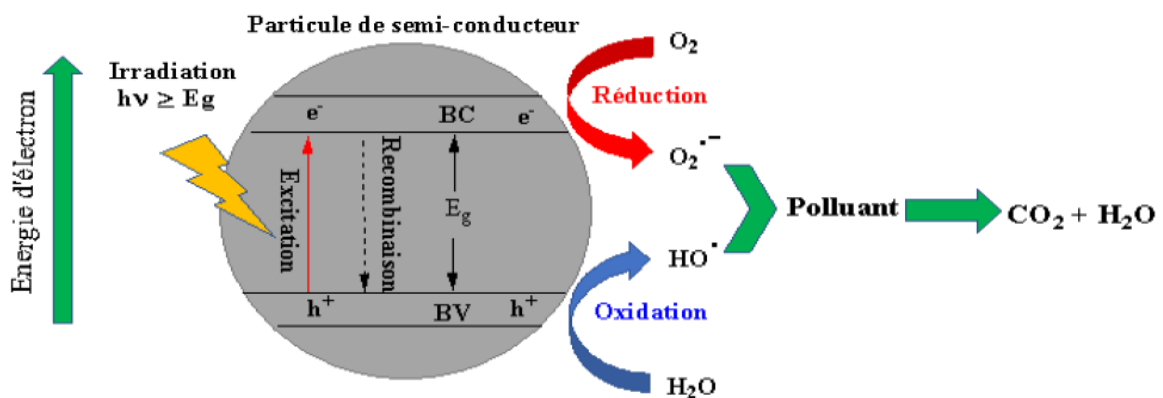


Figure I.2 Le processus photocatalytique adopté par la littérature [30]

Chapitre I : Pollution des eaux

Le processus de la photocatalyse hétérogène peut se décomposer en 5 étapes indépendantes comme tout procédé de catalyse hétérogène :

- Transfert des réactifs vers la surface du catalyseur
- Adsorption des réactifs sur le catalyseur
- Interactions entre réactifs adsorbés à la surface
- Désorption des produits de la surface catalytique
- Transfert des produits quittant le catalyseur [31]

I.4.3 Facteurs influençant la photocatalyse hétérogène

L'efficacité de la dégradation photocatalytique dépend fortement des conditions opératoires telles que :

- la nature du photocatalyseur
- sa concentration en suspension dans l'eau
- L'intensité lumineuse
- la concentration en O₂ dissout
- la température
- le pH
- la concentration en polluants [32]

Elle peut dépendre également du taux d'adsorption des molécules à la surface du semi-conducteur [30].

I.5 L'oxyde de zinc

I.5.1 Introduction

Plusieurs semi-conducteurs ont été testés dans la photocatalyse comme TiO₂, ZnO, ZnS, WO₃, GaP, Fe₂O₃ et CdS [33].

Le TiO₂ est à l'heure actuelle le catalyseur le plus efficace dans ce domaine grâce à sa forte activité photocatalytique sous irradiation UV. Le ZnO possède une bande interdite similaire à celle du TiO₂. Il fait l'objet de recherches intensives en raison de ses propriétés remarquables favorisant le déroulement de phénomènes photo-induits. « Daneshvar et al » Confirment que le ZnO est une alternative au TiO₂ pour le traitement de l'eau étant donné que son mécanisme de photo dégradation est similaire à celui du TiO₂ d'autant plus que la synthèse du photocatalyseur à base de TiO₂ est très simple [34].

« Sakthivel et al. » ont étudié la capacité d'absorption du TiO₂ et du ZnO sous rayonnement solaire. Les résultats montrent que l'absorbance du ZnO est plus élevée que celle du TiO₂. [35]

I.5.2 Généralité

L'oxyde de Zinc est un composé inorganique, de formule ZnO. Il apparaît généralement sous forme de poudre blanche, presque insoluble dans l'eau, largement utilisée comme additif dans de nombreux matériaux et produits biomédicaux [36].

ZnO est un semi-conducteur de la classe II-VI, de type n, Ce semi-conducteur possède plusieurs propriétés intéressantes : une bonne transparence, une mobilité des électrons importante, une large bande interdite et une forte luminescence à température ambiante.

I.5.3 Propriétés de ZnO

1.5.3.a Propriétés structurales

Le ZnO est un semi-conducteur binaire du groupe II-VI. La **Figure I.3** présente les trois types de structure cristalline dans lesquelles cristallise ce matériau : la structure B1 cubique de type rocksalt, la B3 cubique de type zinc blende et la B4 hexagonale de type Wurtzite. La structure wurtzite est la plus stable thermodynamiquement à température ambiante, tandis que la structure cubique zinc blende est observée lors d'une croissance par épitaxie du ZnO. Quant à la structure de type rocksalt (NaCl), elle apparaît à des pressions très élevées.

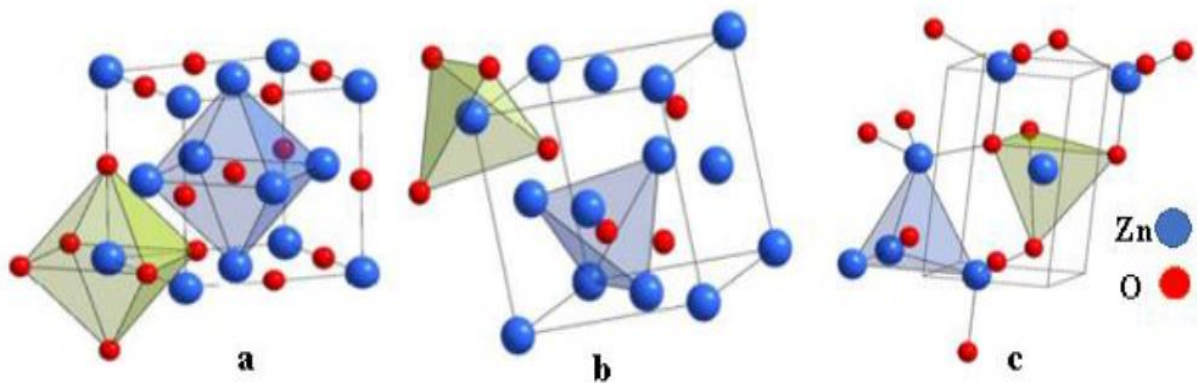


Figure I.3 : Structure cristalline du ZnO (a) cubique de type rocksalt, (b) cubique de type zinc blende et (c) hexagonale de type wurtzite [37]

Chapitre I : Pollution des eaux

Dans cette étude, nous nous sommes focalisés sur la structure hexagonale de type wurtzite appartenant au groupe d'espace P63mc (**Figure I.4**). Dans cette structure, les atomes de zinc Zn^{2+} occupent la moitié des sites interstitiels tétraédriques avec un arrangement identique aux atomes O^{2-} et les atomes d'oxygène O^{2-} sont positionnés suivant un réseau de type hexagonal compact et Chaque atome de zinc est entouré par quatre atomes d'oxygène situés au sommet d'un tétraèdre [38]. Cette coordination tétraédrique est une liaison de type covalent sp^3 .

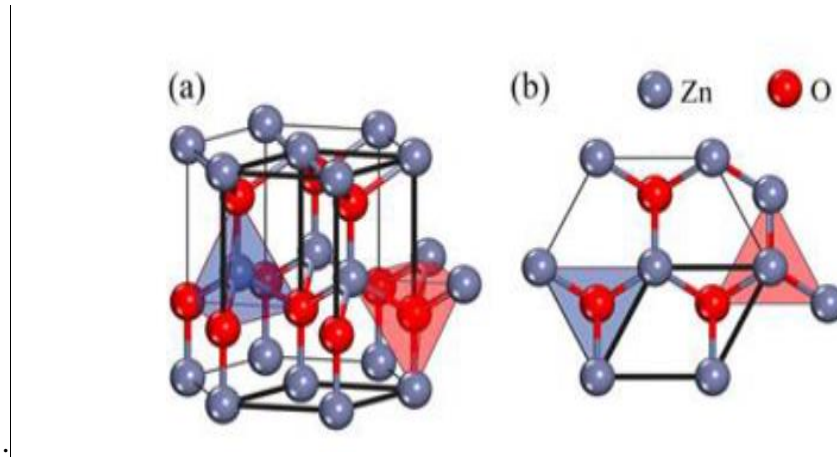


Figure 1.4 : Structure cristallographique wurtzite et sites tétraédriques du ZnO

I.5.3.b Propriétés optoélectriques

Au cours de ces dernières années, la structure électronique de bande d'énergie de l'oxyde de zinc a fait l'objet de différentes études en utilisant des approches théoriques et expérimentales [39]. Les résultats obtenus par « Preston et al » montrent sur la **Figure 1.5** qu'au point Γ ou $K = 0$, au minimum absolu d'énergie de la bande de conduction et au maximum absolu d'énergie de la bande de valence, le ZnO est un semi-conducteur à gap direct de l'ordre de 3.37 eV à la température ambiante. Cette valeur d'énergie de gap optique correspond à un seuil d'absorption dans le proche ultraviolet d'environ 370 nm. La structure électronique de bande d'énergie du ZnO comporte une bande de valence composée essentiellement d'états 2p de l'oxygène et d'une bande de conduction constituée d'états 4s de zinc.

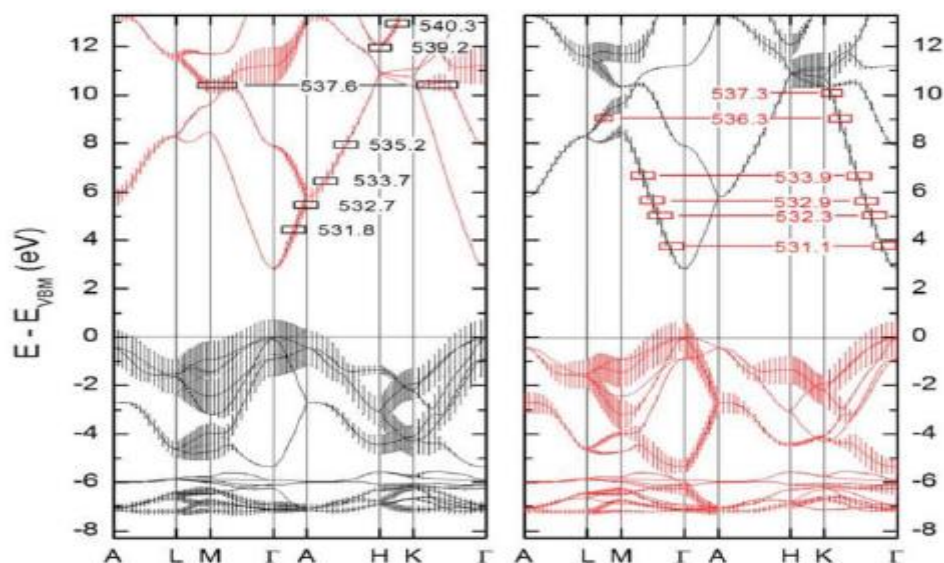


Figure I.5 : Structure électronique de bande d'énergie du semi-conducteur ZnO calculée par HybridDFT [39]

I.5.3.c Propriétés chimiques et catalytiques

La capacité d'une substance à être un catalyseur dans un système spécifique dépend de sa nature chimique et de ses propriétés de surface. L'efficacité de l'oxyde de zinc dépend de son mode de préparation. Elle est essentiellement due au degré de perfection du réseau cristallin, et aux propriétés semi-conductrices (lacunes, atomes en positions interstitielles, ...) [40].

L'oxyde de zinc est utilisé en tant que piège et capteur chimique de gaz (H_2S , CO_2 , H_2 , CH_4). En suspension dans l'eau, il peut jouer le rôle de catalyseur photochimique pour un certain nombre de réactions comme l'oxydation de l'oxygène en ozone, l'oxydation de l'ammoniaque en nitrate, la réduction du bleu de méthylène, la synthèse du peroxyde d'hydrogène, et aussi de l'oxydation des phénols [40]. Les couches minces de ZnO ont été aussi utilisées pour catalyser la réaction de dépôt de cuivre [41] ou la photo dégradation de la rhodamine 6G [42].

CHAPITRE II
LES MATERIAUX MESOPOREUX

Chapitre II : Matériaux mésoporeux

II.1 Généralité sur les matériaux poreux

Les matériaux poreux sont des solides qui contiennent des pores dispersés dans leurs charpentes. Les pores peuvent être ouverts se reliant à l'extérieur du matériau ou fermés isolés de l'extérieur. La porosité fournit aux matériaux une plus faible densité et des propriétés plus élevées de surface comparée aux matériaux denses. Les matériaux poreux, les céramiques et les verres sont particulièrement importants pour des applications industrielles en chimie, biotechnologie et électronique. Pour la plupart, ces matériaux ont des applications industrielles. [43]

Les pores ouverts aux extrémités jouent un rôle très important puisqu'ils sont perméables aux fluides. Ils sont destinés dans diverses applications telles que l'adsorption, la séparation et la catalyse. Des matériaux poreux fermés sont employés principalement pour l'isolation thermique et les composants structuraux de faible densité. [43]

Les matériaux poreux sont classés, selon la nomenclature IUPAC [44], en fonction de la taille de leurs pores comme le montre la **figure II-1**. On y distingue donc :

- Les matériaux microporeux dont le diamètre des pores (\emptyset) est inférieur à 20 Å. Les zéolithes, en font partie, et contiennent des pores de géométrie plus ou moins variable dans le réseau [45]
- Les solides mésoporeux avec un diamètre compris entre 20 et 500 Å. Les gels de silice, les silices poreux organisées, l'alumine sont des exemples de matériaux mésoporeux d'apparence amorphe, et dont les forment un réseau plus ou moins ordonné dans le solide.
- Les solides macroporeux dont les pores se situent au-dessus de 500 Å comme les verres poreux et certains gels de silice qu'on retrouve dans les applications d'isolation thermique, par exemple.[43]

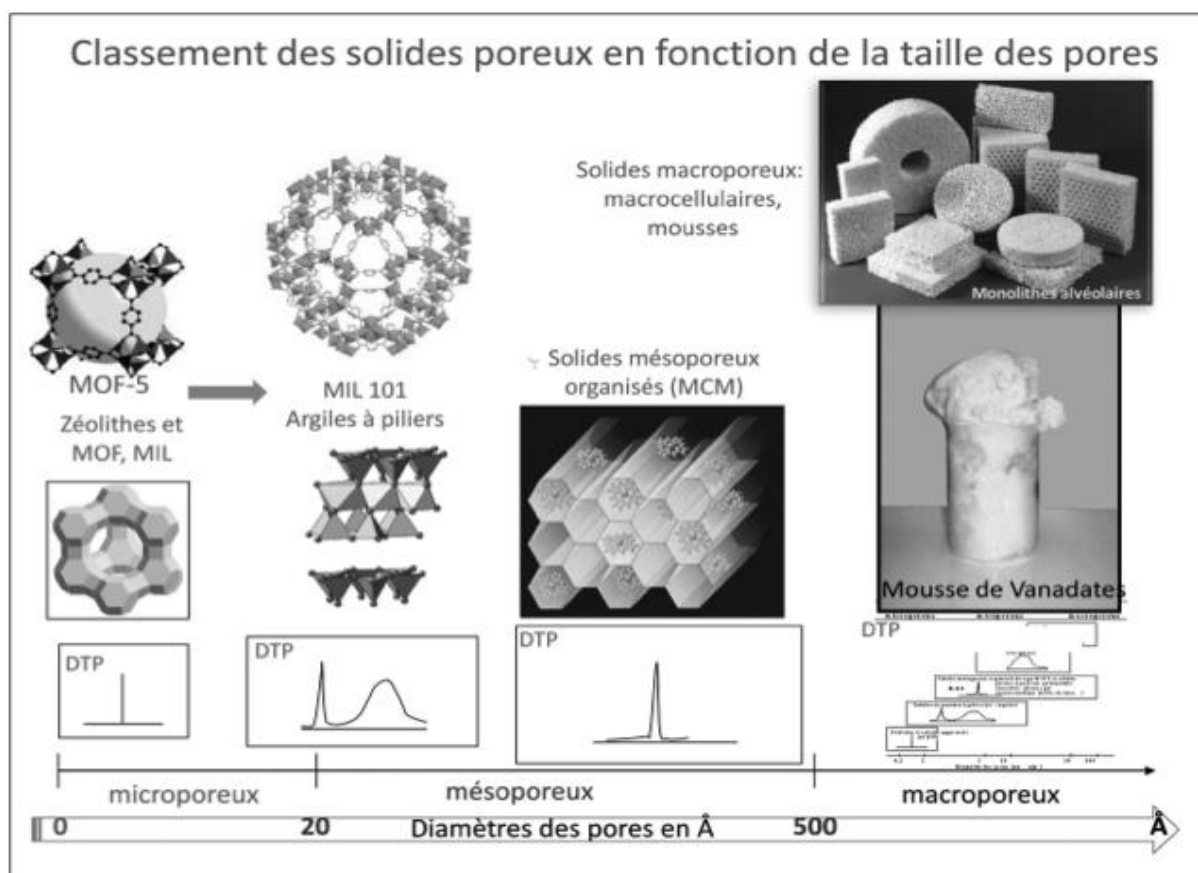


Figure II-1 : Classification des matériaux poreux selon IUPAC.[43]

II.2 Les matériaux mésoporeux

Un matériau mésoporeux est un matériau dont les pores ont un diamètre compris entre 2 et 50 nm selon la définition de l'IUPAC [44]. L'IUPAC définit également un matériau mésoporeux comme désordonné ou ordonné dans une mésostrucure. Dans les substances minérales cristallisées, une structure mésoporeuse réduit sensiblement le nombre de mailles cristallines du matériau, ce qui modifie significativement ses propriétés chimiques. Ainsi, les performances des matériaux mésoporeux électroactifs dans les accumulateurs électriques diffèrent sensiblement de celles des matériaux massifs [46].

II.2.1 Les différents types des matériaux mésoporeux

Les matériaux mésoporeux peuvent être divisés en deux catégories

1) Les matériaux mésoporeux à base de silicium

Les matériaux mésoporeux à base de silicium sont appelés silicates mésoporeux et peuvent en outre être divisés en deux catégories, l'une est les silicates purs et l'autre est modifiée.

Chapitre II : Matériaux mésoporeux

Les matériaux silicates purs sont MCM, SBA, HMS, tandis que les matériaux mésoporeux non siliceux comprennent les oxydes de métaux de transition (tels que la zircone, le dioxyde de titane, l'oxyde d'étain, l'oxyde de manganèse, l'oxyde de niobium, l'oxyde de tantale, etc.) et les oxydes non métalliques (comme le phosphate, le sulfate et le carbone mésoporeux). Les matériaux mésoporeux habituels sont la silice, l'alumine et les oxydes de métaux de transition avec des fins mésopores.[47]

Les verres poreux sont généralement des matériaux mésoporeux désordonnés. Ils ont une large distribution de pores et la structure des pores est désordonnée. On voit que les M41S sont des matériaux mésoporeux très ordonnés. Ce ne sont pas des matériaux cristallins, mais plutôt des matériaux amorphes comme le verre. [48]

2) Les matériaux mésoporeux non siliceux

D'autres types de matériaux poreux qui ne sont pas à base de silicate sont le carbone poreux, les solides de coordination ou les sels d'hétéropolyanion poreux. Le carbone poreux ordonné est un matériau intéressant en raison de certaines propriétés uniques telles que la nature hydrophobe de leur surface.[48]

Certaines caractéristiques importantes des matériaux mésoporeux sont :

- Ils ont une structure poreuse ordonnée de longue portée.
- La distribution de la taille de leurs pores est généralement assez étroite et la taille des pores peut varier de 2 nm à 30 nm en changeant la composition du mélange de synthèse ou des tensioactifs ;
- Ils ont de grandes surfaces, on leur permettant des processus de sorption.
- Différentes structures de ces matériaux telles que des tiges, des feuilles plats et des structures 3D peuvent être obtenues en utilisant différents tensioactifs.
- Une stabilité thermique et une stabilité hydrothermale élevées peuvent être obtenues après modification.

II.3 Matériaux M41S

Les solides M41S constituent la première famille des matériaux mésoporeux qui a été découverte en 1992. [49] et présentés à la **figure II.2** Cette famille comprend :

MCM-41 : avec une structure hexagonale et des pores unidimensionnels.

MCM-48 : présente structure cubique avec un système des pores tridimensionnels.

MCM-50 : présente une structure lamellaire.

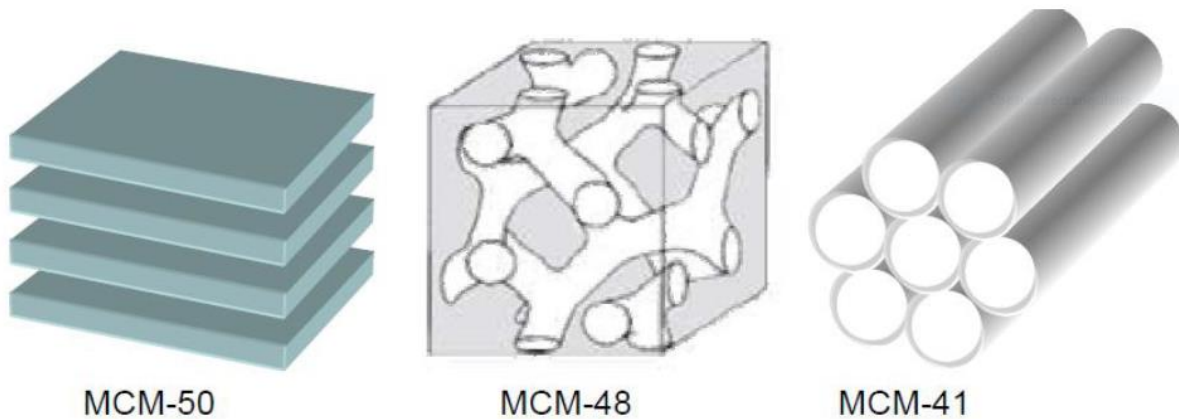


Figure II-2 : Représentation des matériaux de la famille des M41S.

II.4 Méthodes de synthèse

Les matériaux mésoporeux peuvent être synthétisés par différentes techniques telles que :

- Traitement Sol-Gel,
- Techniques assistées par gabarit,
- Techniques assistées par micro-ondes,
- Technique de gravure chimique

II.4.1 Méthode sol-gel

Le procédé sol-gel est une technique chimique par voie humide largement utilisée dans les domaines de la science des matériaux et du génie céramique. Dans le processus sol-gel, au démarrage, une suspension colloïdale (c'est-à-dire appelée sol) est préparée pour la croissance du réseau inorganique, puis le processus de gélification du sol est effectué pour former un réseau dans une phase liquide continue (c'est-à-dire appelée gel). [50]

Pour la synthèse de matériau mésoporeux par procédé sol-gel, différents modèles peuvent être utilisés comme agents de direction de structure tels que des tensioactifs cation, des copolymères triblocs et de petites molécules organiques. [51]

II.4.2 Technique assistée par modèle

La technique assistée par gabarit est une technique bien connue et moins chère pour synthétiser des matériaux mésoporeux ordonnés. Les figures suivantes montrent les deux méthodes de synthèse par cette technique.

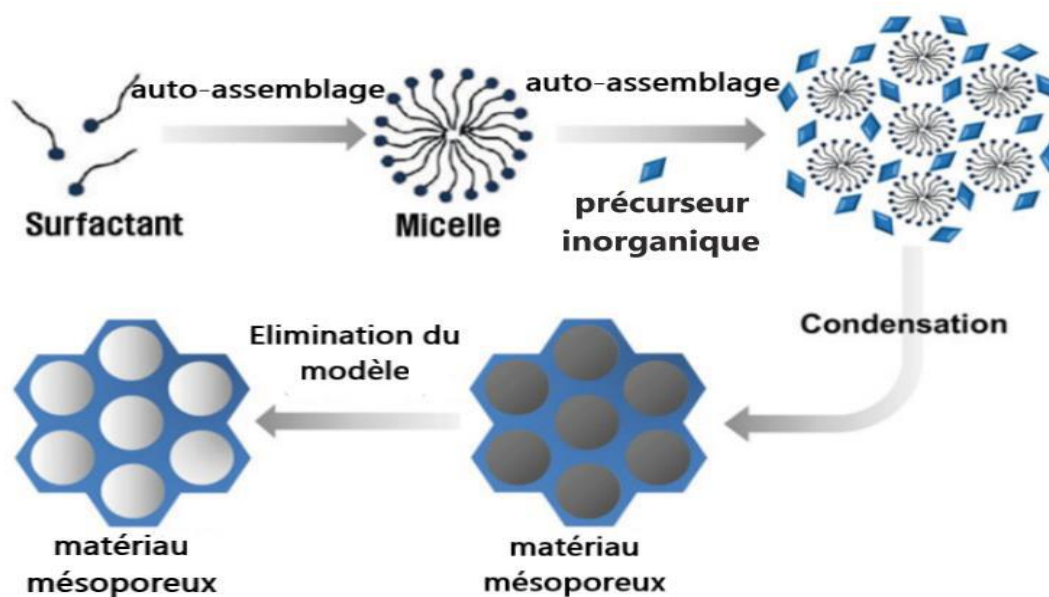


Figure II-3 : Méthode endotemplate (modèle de matière molle) pour les matériaux mésoporeux.[52]

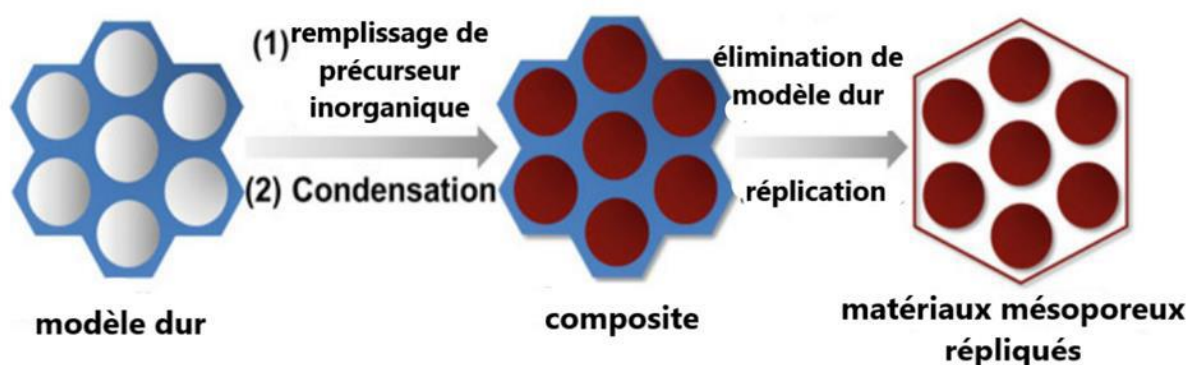


Figure II-4 : Méthode Exotemplate (approche basée sur des modèles de matière dure). [53]

II.4.2.1 Approche par matrice à cristaux liquides (LCTA)

Dans la méthode LCTA, les molécules de surfactant sont utilisées comme matrice pour diriger la structure de la phase de silice. Aucun gabarit solide n'est utilisé dans cette méthode. Par conséquent, il est également appelé méthode de modélisation de la matière molle. [54]

En 1992, cette méthode a été introduite pour la première fois dans la synthèse du MCM-41 et SBA-15 par voies différentes.

Chapitre II : Matériaux mésoporeux

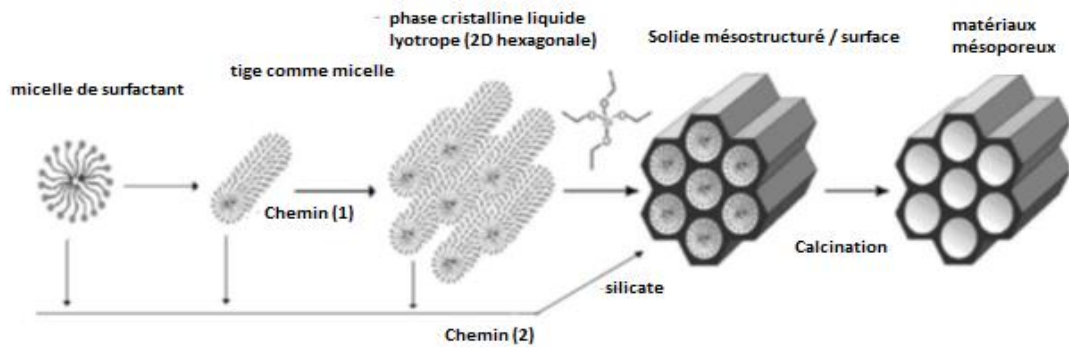


Figure II-5 : Voies de synthèse possibles pour la synthèse de SBA-15 (technique LCTA).[51]

II.4.3 Technique assistée par micro-ondes

Le procédé hydrothermal micro-ondes a été découvert en 1992 et ce procédé est utilisé pour la synthèse rapide de nombreux oxydes céramiques, phases hydroxylées, matériaux poreux et poudres métalliques. La synthèse assistée par micro-ondes pour la fabrication de tamis moléculaires est une technique relativement nouvelle dans le domaine de la technologie de la recherche. [55]

Des techniques assistées par micro-ondes ont également été valorisées pour la synthèse de matériaux mésoporeux. Il a été rapporté que les matériaux mésoporeux MCM-41 peuvent être obtenus par chauffage par micro-ondes en utilisant le bromure de cétyle triméthyle ammonium (CTAB) comme modèle et a constaté que le résultat par chauffage par micro-ondes, des matériaux mésoporeux de haut ordre peuvent être synthétisés en très peu de temps. [56]

II.4.4 Technique de gravure chimique

Dans cette technique, les mésopores de type creux sont créés sur la base de différences structurales entre le noyau et l'enveloppe d'une structure noyau de silice / silice mésoporeuse pour créer des intérieurs creux. En utilisant cette technique, de la silice mésoporeuse creuse hautement dispersée avec une taille de pore contrôlable peut être synthétisée, comme l'indique la figure II.6

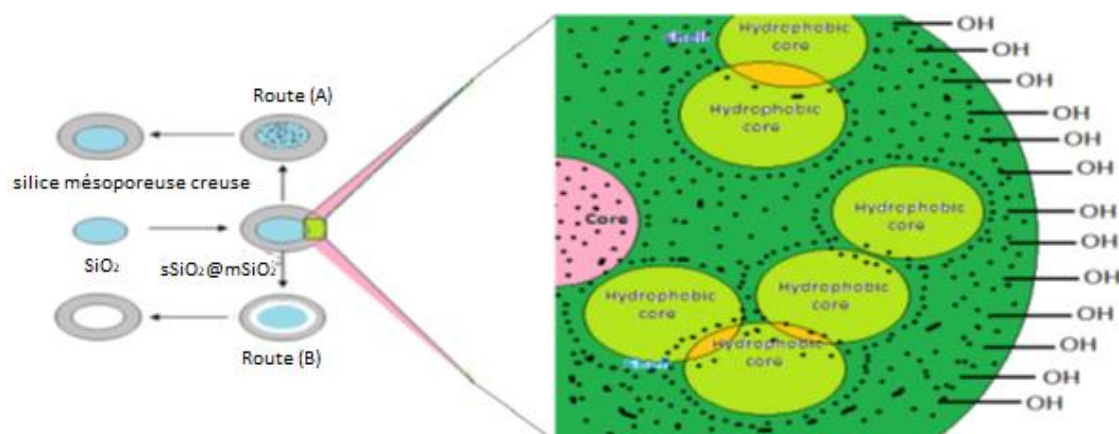


Figure II-6 : Processus de gravure chimique.[51]

II.5 Applications des Matériaux Mésoporeux

Depuis 1992 les chercheurs se sont intéressés aux matériaux mésoporeux organisés à base de SiO_2 . Ils présentent des propriétés texturales intéressantes grâce à leurs importante surface spécifique pouvant atteindre jusqu'à $1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, des pores de diamètre élevé (50 à 300 Å) présentant une distribution en taille de pore étroite et une grande stabilité hydrothermique grâce à des parois épaisses allant jusqu'à 40 Å. [57]

Ces matériaux mésoporeux peuvent être utilisés donc différentes applications, telles que la catalyse, l'échange ionique, l'adsorption et la séparation [58], la chromatographie [59-60], la séquestration du méthane [61] ou de l'hydrogène. [62]

D'autre part ces matériaux mésoporeux présentent des propriétés intéressantes qui peuvent être mises à profit pour différentes applications, telles que la nanofiltration et l'encapsulation de principe actif. Néanmoins, c'est en tant que support pour la catalyse que ces matériaux présentent le plus d'intérêt. [63]

II.5.1 Catalyse et support

La silice mésoporeuse fournit une plate-forme unique pour les processus catalytiques avec plusieurs avantages par rapport à la catalyse homogène traditionnelle. Des distributions et des agencements de taille de pore hautement ajustables (c'est-à-dire hexagonaux, lamellaires, cubiques, sphériques, etc.) permettent une catalyse sélective de taille et de forme. Des superficies élevées et des techniques d'isolement de site permettent l'attachement covalent de quantités significatives de sites catalytiques sans interaction.

Chapitre II : Matériaux mésoporeux

Les matériaux homogènes tels que les composés organométalliques peuvent être coûteux à synthétiser et nécessitent des méthodologies de récupération longues et / ou exotiques. D'autres réactifs catalytiques tels que les acides / bases dans les réactions catalysées par un acide ou une base peuvent limiter le choix des systèmes de solvants et nécessitent des procédures de traitement approfondies.[64]

Contrairement aux catalyseurs homogènes, cependant, la mésostructure de silice peut être modifiée (c'est-à-dire hydrophilie / phobicité, taille et forme) pour la stabilité dans une large gamme de milieux réactionnels, températures et pressions et peut être facilement séparée du mélange réactionnel par filtration sous vide ou par gravité. Et recyclé pour de multiples usages avec peu ou pas de perte d'activité catalytique. À ce jour, il y a eu une pléthore de catalyseurs organiques, inorganiques et organométalliques immobilisés sur de la silice mésoporeuse hautement ordonnée.[64]

La silice est l'un des supports les plus utilisés en raison de son coût, de sa robustesse mécanique, de sa disponibilité et de ses conditions de synthèse aisées. Elle est constituée de ponts Si-O-Si dans son cœur et de fonctions silanols (Si-OH) en surface.[65]

Parmi les silices utilisées comme support catalytique est la famille des MCM qui entre dans la catégorie mésoporeuse. Le représentant le plus connu de cette famille est le support MCM-41, dont les pores sont agencés de façon hexagonale 2D à l'instar des nids d'abeille.[66]

Dans notre étude, nous allons déposer le catalyseur ZnO sur MCM-41 par imprégnation. L'activité photocatalytique du ZnO massif sera comparée à celle du ZnO supporté.

II.6 Les méthodes de préparation des catalyseurs supportés

Le choix d'une méthode de préparation adéquate est primordial pour l'obtention des catalyseurs présentant des caractéristiques physiques et chimiques recherchées. On distingue deux grandes approches de la synthèse des matériaux catalytiques : la méthode céramique et les méthodes de chimie douce.[67]

II.6.1 La méthode céramique

La méthode céramique est utilisée pour les préparations industrielles et l'établissement des diagrammes de phases, ainsi que l'étude cristallographique. Elle consiste à broyer intimement une quantité stœchiométrique de composés solides, en général ; des oxydes ou des carbonates métalliques, puis calciner la poudre obtenue à température de cristallisation du composé.

Chapitre II : Matériaux mésoporeux

Ainsi, la préparation est d'autant plus efficace que les successions de broyages et de traitement thermique sont nombreuses. Cependant, le grand coût énergétique, l'hétérogénéité et les faibles surfaces spécifiques des composés obtenus limitent l'utilisation de cette méthode. [67]

II.6.2 Les méthodes de chimie douce

Ces méthodes proposent un mélange à l'échelle moléculaire de différents cations par un passage en solutions de sels métalliques, à très basses températures. Ceci permet d'obtenir des phases cristallines plus homogènes. Les méthodes les plus utilisées actuellement sont :

- La méthode sol-gel
- La co-précipitation
- La méthode d'imprégnation

II.6.2.1 La méthode sol-gel

Est une méthode de synthèse et d'élaboration des matériaux catalytiques à partir d'un précurseur moléculaire en solution. Cette méthode consiste à gélifier une solution, et permet ainsi d'obtenir des espaces de plus en plus condensés qui forment un gel, et de créer progressivement un réseau d'oxyde tridimensionnel par un traitement thermique de séchage et de calcination. [68]

II.6.2.2 La méthode de co-précipitation

La co-précipitation consiste à dissoudre différents sels métalliques, en proportions stoechiométriques, généralement dans l'eau, puis de précipiter les cations métalliques par l'addition d'un agent précipitant tels que (l'hydroxyde, silicate, carbonate, l'acide oxalique ou l'ammoniaque) [69], suivie d'un lavage et filtration du précipité obtenu. Ce dernier, soumis à une calcination, est converti en oxyde qui peut constituer la phase active ou le précurseur de la phase active.

II.6.2.3 La méthode d'imprégnation

La préparation des catalyseurs par imprégnation est la méthode la plus facile à développer selon le rapport volume de la solution contenant le précurseur au volume poreux. Elle consiste à effectuer un mouillage d'un support, généralement un oxyde réfractaire stable avec une solution de sel métallique appelée précurseur de la phase active, suivi d'un séchage contrôlé et d'une calcination à des températures convenables. [67]

Chapitre II : Matériaux mésoporeux

- Les types d'imprégnation

L'imprégnation du support par la solution métallique, est réalisable selon deux procédés.

Dans le premier cas, le solide est immergé dans la solution métallique pendant un temps donné. Le volume de la solution introduite excède le volume des pores. On parle ainsi d'imprégnation humide.[70]

En ce qui concerne le deuxième procédé ; la solution est pulvérisée sur le support maintenu en mouvement dans un tambour rotatif. La quantité de solution introduite est équivalente au volume total des pores, ou légèrement plus faible. [71] Ce type d'imprégnation est appelée imprégnation à sec.

II.7 Les paramètres influençant les propriétés catalytiques

II.7.1 Influence de la méthode de préparation

La méthode de préparation des catalyseurs joue un rôle considérable pour leur activité et la stabilité catalytique. De nombreuses études ont été réalisées dans ce sens à savoir ? les effets de la méthode de préparation des catalyseurs [72]. Il a été démontré que la co-précipitation et l'imprégnation sont les méthodes les plus utilisées pour la préparation des catalyseurs supportés, mais la différence entre ces deux méthodes, est que les catalyseurs obtenus par imprégnation ont une grande résistance thermique et les plus adaptés pour assurer la bonne dispersion de la phase active.[67]

II.7.2 Influence du support

La nature d'un support est fortement liée à sa surface spécifique et ces propriétés acidobasiques. Ces caractéristiques sont spécifiques à chaque support, et influent sur les performances catalytiques des catalyseurs à cause des interactions métal-support. Le choix d'un support adéquat est imposé par la nature de la réaction à étudier [73]. Ainsi, le support facilitant la formation de fines particules métalliques, permet une meilleure dispersion de la phase active et offre une grande surface spécifique.

II.7.2.1 Influence du support sur l'activité des catalyseurs

De nombreux travaux ont montré que le choix d'un support est un facteur déterminant pouvant influencer l'activité et la stabilité mécanique et thermique d'un catalyseur, ainsi que sa résistance au dépôt du carbone. [67]

II.7.3 Désactivation des catalyseurs

Au cours de son fonctionnement, le catalyseur subit des altérations conduisant au blocage des centres actifs ; d'où leur disparition progressive. Cette désactivation est essentiellement due, à une altération chimique ou mécanique. En effet, la désactivation peut être la conséquence de soit à la transformation structurale par agglomération et croissance des micro-cristallites de l'espèce catalytique, soit à un empoisonnement de la surface. A ce titre, le catalyseur peut être contaminé par des substances contenues dans la charge à traiter qui s'adsorbent sur les sites actifs menant à une désactivation rapide du catalyseur, ou par un dépôt de coke dû à la formation de carbone pendant la réaction de dismutation, qui peut étouffer le catalyseur.[67]

II.7.4 Régénération des catalyseurs désactivés

II.7.4.1 Régénération des catalyseurs

Comme cela a été montré dans la partie précédente, plusieurs phénomènes sont susceptibles de désactiver les catalyseurs solides. Des procédures ont été mises au point pour redonner à ces catalyseurs leur activité initiale.[74]

Du point de vue industriel, les catalyseurs désactivés sont, préférentiellement, régénérés ex situ plutôt qu'in situ et ce pour plusieurs raisons incluant des considérations de temps, de sécurité et un meilleur retour de l'activité Lixiviation.

II.7.4.2 Lixiviation régénération

La lixiviation des espèces actives du catalyseur constitue une altération généralement irréversible. Ainsi, la meilleure attitude à adopter vis-à-vis de ce mode de désactivation consiste, tout simplement, à l'éviter. Ainsi, la lixiviation intervient de façon notable pour des valeurs de pH inférieures à 4 et il est possible de limiter – mais pas de supprimer totalement - ce phénomène en ajustant le pH entre 10 et 12. Ceci implique, une étape supplémentaire d'ajustement de l'acidité de l'effluent à traiter et, en conséquence, une augmentation de la durée et du coût du procédé.[74]

Plusieurs stratégies ont été mises au point pour tenter de stabiliser les éléments actifs (Co, Cu, Fe, Mn, etc.) des catalyseurs employés dans les réactions redox. Ces stratégies reposent sur l'emploi de méthodes de synthèse avancées (greffage, sol-gel, etc.), sur l'insertion des espèces actives dans la structure de tamis moléculaires ou encore sur des techniques d'encapsulation [75].

Chapitre II : Matériaux mésoporeux

La plupart des systèmes catalytiques préparés par ces moyens se révèlent, en réalité, instables vis-à-vis du passage en solution. L'emploi de catalyseurs à base de métaux nobles reste donc, malgré le prix élevé de ces derniers, le meilleur moyen d'empêcher la lixiviation.

II.7.4.3 Frittage des particules et régénération

Tout comme le passage en solution des constituants du catalyseur, l'augmentation de la taille des particules est, a priori, responsable d'une désactivation définitive. Toutefois, les phases métalliques supportées peuvent être redispersées grâce à certaines stratégies. C'est, par exemple, le cas des catalyseurs à base de Pt supporté sur Al_2O_3 employés en reformage. En raison du coût et de l'utilisation très répandue de ces derniers, une procédure de régénération est fréquemment pratiquée. Elle consiste à traiter le catalyseur désactivé en présence d'un gaz fortement oxydant, à une température élevée (400- 700 °C) [76]. Le métal noble oxydé devient mobile puisqu'il est partiellement vaporisé dans la phase gazeuse et peut, également, migrer sur la surface catalytique. La ré-adsorption de ces espèces oxydées sur les sites actifs du support permet d'améliorer la dispersion métallique. L'emploi de promoteurs appropriés peut également s'avérer être une tactique efficace. L'ajout de Zr permet, par exemple, d'augmenter la stabilité thermique de la cérine.[77]

II.7.4.4 Dépôt carboné et régénération

Les stratégies employées pour éliminer les espèces adsorbées sont multiples. La dégradation du dépôt peut se faire par oxydation en présence d'un agent oxydant (dioxygène [78], ozone [79] ou oxyde nitreux [80]), par hydrocraquage sous pression de dihydrogène [81] et par extraction par des solvants liquides [79]. Différents exemples de traitements régénérants ainsi que leurs efficacités respectives sont présentés dans le Tableau suivant. L'élimination du dépôt carboné est réalisée, dans la majorité des cas, par combustion. Contrairement à l'oxygène comme oxydant, les autres oxydants tels que le O_3 ne permettent, pas toujours d'éliminer la totalité des espèces adsorbées et certains résultats contradictoires indiquent que l'efficacité de l'agent oxydant dépend, également, de la structure chimique du dépôt mais, aussi, de la nature et de la morphologie du catalyseur [80,82,83]. La réactivation par oxydation en présence de dioxygène est une procédure reconnue pour son efficacité, sa facilité de mise en œuvre et sa rapidité [78,80]

CHAPITRE III
MATERIELS ET METHODES

Chapitre III : Matériels et méthodes

Il est à rappeler que cette partie traitera de la synthèse des catalyseurs supportés à savoir le support MCM 41, le dépôt des nanoparticules de ZnO leur caractérisation physicochimique ainsi leurs application dans la photodégradation de la Rhodamine 6G

III.1 Produits chimiques utilisés

Les produits chimiques utilisés pour notre étude sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau III.1 : Produits chimiques utilisés

Nom du produit	Formule chimique	Marque
Ethanol (96%)	C_6H_6O	Eden Labo
Hydroxyde de Sodium (98%)	NaOH	Panreac
Acétate de Zinc di-hydraté (99%)	$Zn(OOCCH_3)_2 \cdot 2H_2O$	Biochem
Bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB) (96%)	$C_{19}H_{42}BrN$	SIGMA-ALDRICH
Silicate de sodium	$Na_2 SiO_3$	SIGMA-ALDRICH
Ammoniaque (30-33%)	NH_4OH	Fluka

III.2 Les appareils utilisés

Les appareils utilisés dans notre étude sont les suivants et sont représentés dans Annexe A

- Centrifugeuse (EPPENDROF 5804)
- Etuve (MEMMERT)
- Four à calcination (NABERTHERM B180)
- Agitateur magnétique chauffant
- Balance (OHAUS)
- Micropipette (EXACTA)
- Réfrigérant
- Autoclave Hydrothermal
- pH mètre (HANA HI 2210).

Chapitre III : Matériels et méthodes

III.3 Synthèse de catalyseur ZnO/MCM-41

Il s'agit de déposer du ZnO sur un support silicique poreux qui est la MCM-41. Pour ce faire, nous procéderons d'abord à la synthèse du support puis on procède au dépôt par imprégnation.

L'activité du ZnO/MCM 41 sera comparé à celle du ZnO massique.

III.3.1 Synthèse de support MCM-41

Tout d'abord, nous dissolvons 2.4g de CTAB dans 120 ml d'eau distillée qu'on mettra sous agitation constante pendant 30 min. Puis on ajoute 8 ml de la solution Ammoniaque sous agitation pendant quelques minutes. Enfin 10ml de la solution de Silicate de sodium ont été ajoutés goutte à goutte dans le mélange. L'agitation est ensuite maintenue pendant 2h. Le mélange obtenu est mis dans un autoclave à 100 C° pendant 72h. [84]

Le précipité obtenu a été séparé et lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée puis avec l'éthanol. Il est ensuite séché à 100 C° pendant 48h puis calciné à 500 C° sous une rampe 2 C°/min pendant 5h.

La MCM 41 est donc prête à l'emploi pour supporter l'oxyde.

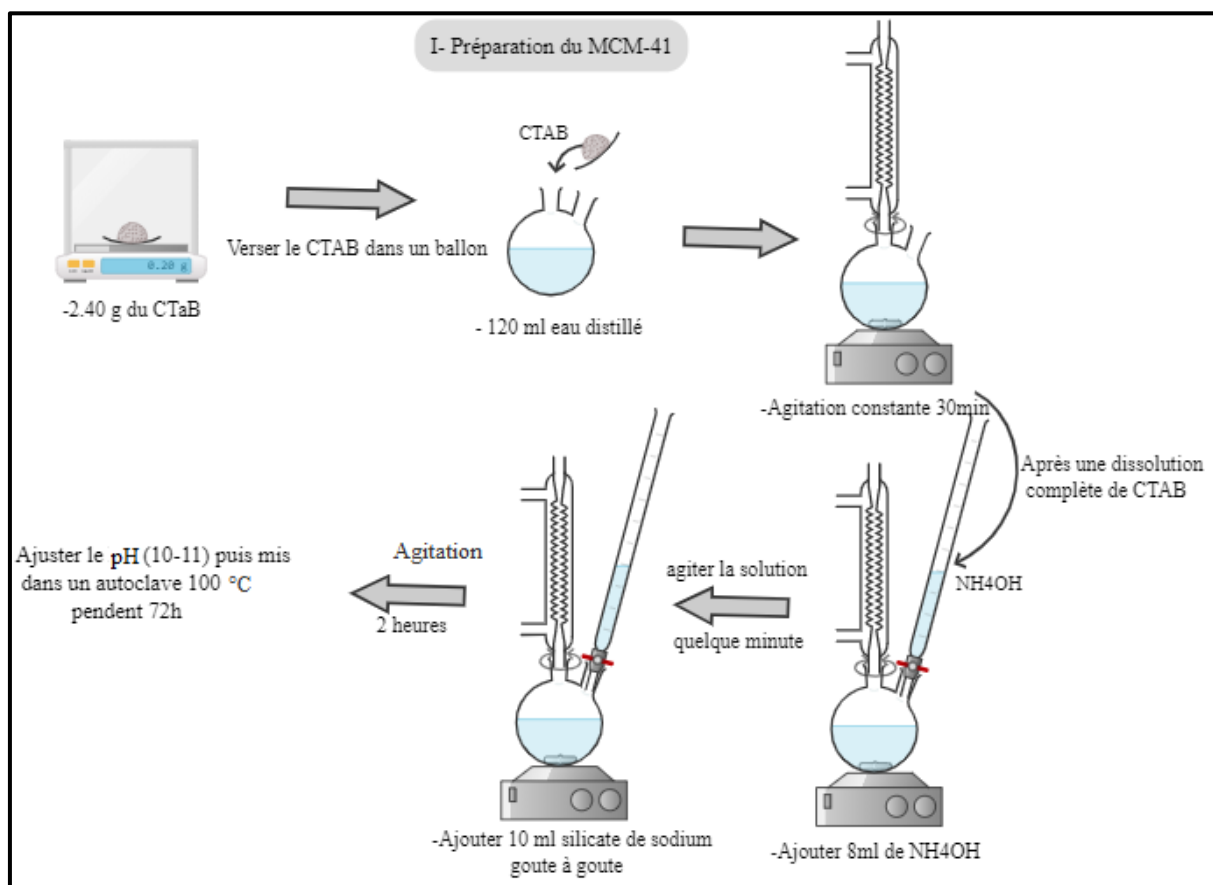


Figure III.1 : Description schématique du protocole de synthèse de MCM-41.

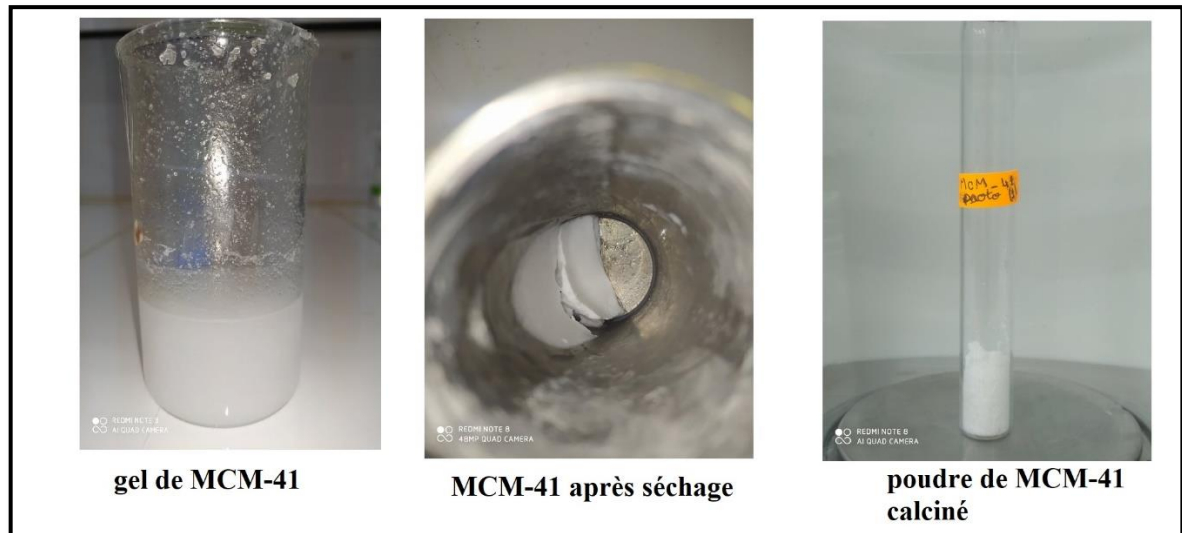


Figure III.2 : MCM-41 synthétisé

III.3.2 Synthèse de catalyseur Nanoparticules de ZnO

L'oxyde de zinc a été synthétisé suivant deux méthodes. La première est la méthode de précipitation. Cette méthode est l'une des plus efficaces et la plus simple pour la synthèse de nanoparticules de ZnO. La deuxième méthode est sol-gel.

Méthode I (Précipitation)

Une quantité de 140 mmol de NaOH est ajoutée à 100 ml d'éthanol. La solution est portée sous agitation chauffante à 50°C. Dans un autre bécher on met 22,5 mmol d'acétate de zinc dihydraté ($CH_3COO)_2Zn \cdot 2H_2O$, contenant 100 ml d'éthanol. La solution de NaOH a été ajoutée goutte à goutte à la solution contenant l'acétate de zinc sous agitation tout en chauffant à 50°C après la dernière goutte on laisse sous agitation pendant 2 h. La solution ainsi obtenue est laissée refroidir à la température ambiante et vieillir pendant 48h. Le précipité ainsi, formé a été séparé par filtration et lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée puis à l'éthanol. Il est ensuite séché à 120 °C pour obtenir la poudre nanocristalline de Nanoparticules de ZnO. [85]

Pour étudier l'effet du solvant sur les nanoparticules de ZnO, nous nous sommes proposé d'opérer dans l'éthanol, puis dans l'eau afin d'élucider la contribution du type de solvant sur le ZnO.

A ce titre, le même protocole est suivi lorsque l'éthanol remplacé par l'eau.

Chapitre III : Matériels et méthodes

Méthode II (Sol-gel)

Au départ, la solution de zinc est préparée par dissolution de 1,1 g d'acétate de zinc dans 20 ml d'éthanol. Le mélange est mis sous agitation constante à température ambiante. Le pH de la solution a été maintenu dans la plage alcaline par addition de 0,05 mole de NaOH. Après une agitation continue pendant 8 h à température ambiante 23C° la solution a été séchée à 80 °C puis calcinée à 400°C pendant 15 minutes sous une rampe de 4°C/min. [86]

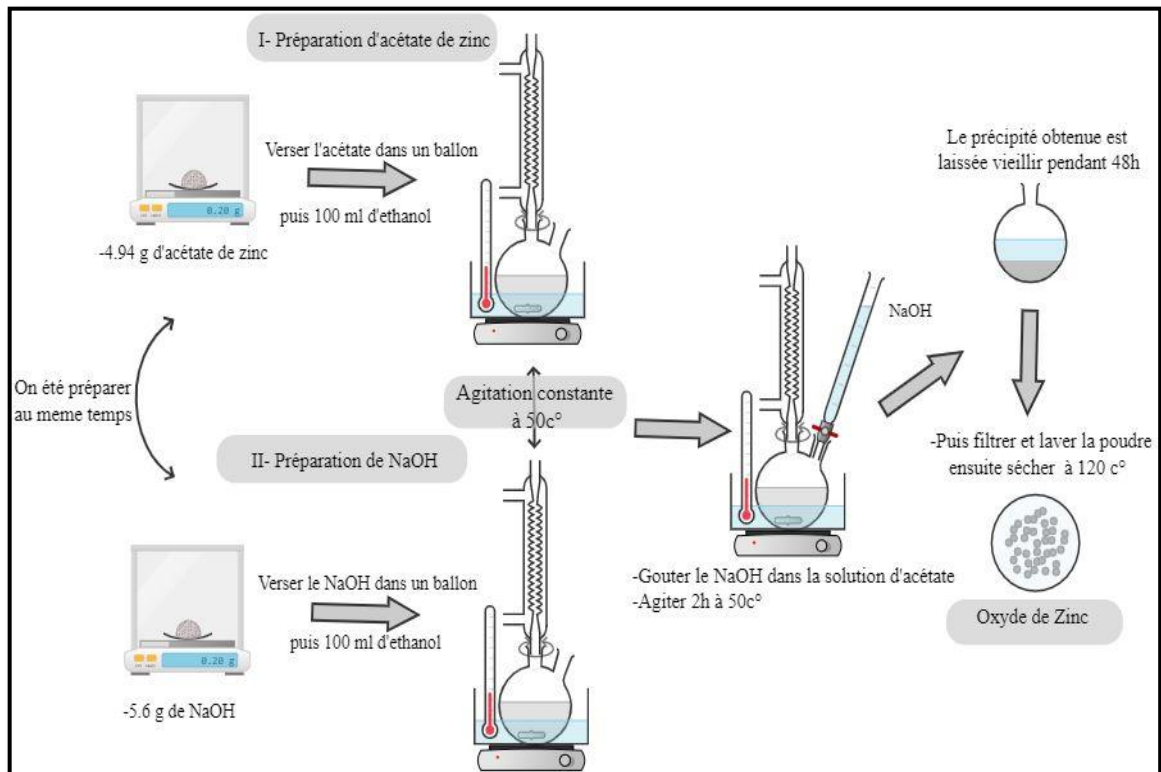


Figure III.3 : Description schématique du protocole de synthèse des nanoparticules de ZnO (Méthode I).

Chapitre III : Matériels et méthodes

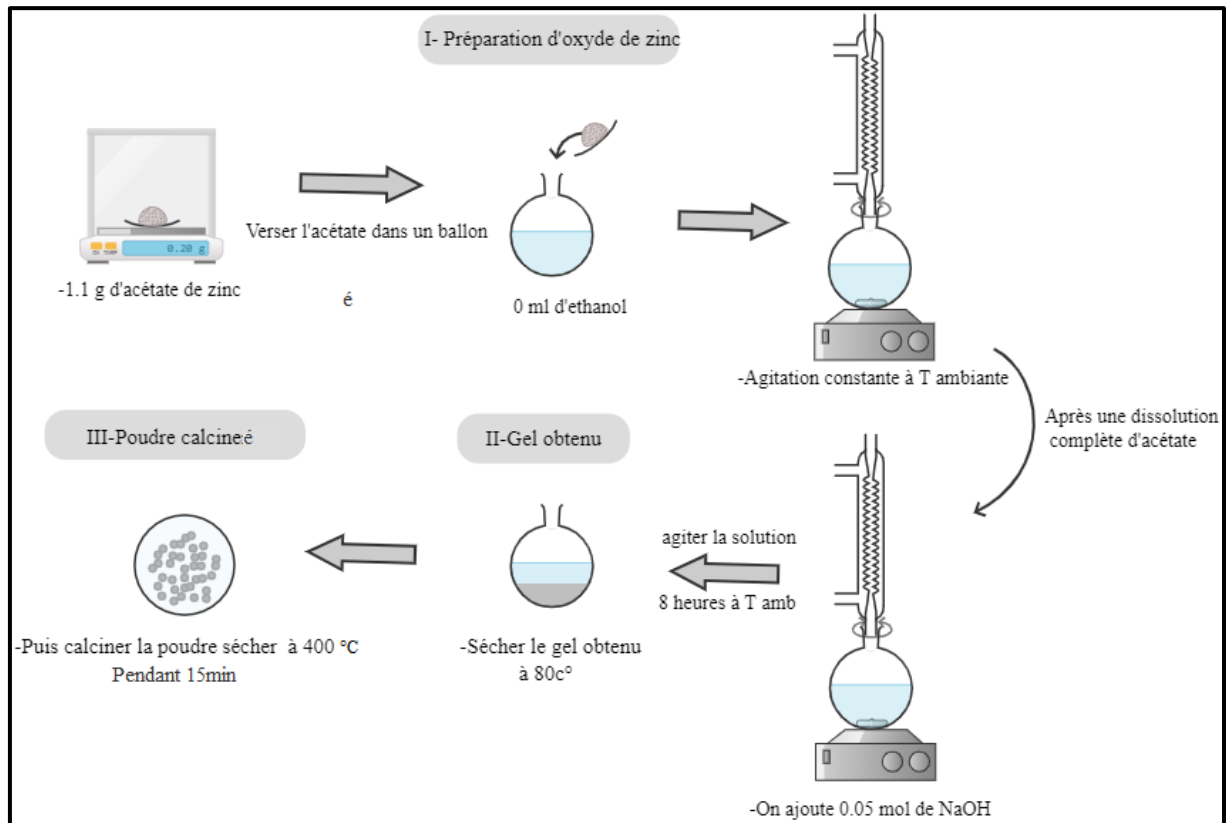


Figure III.4 : Description schématique du protocole de synthèse des nanoparticules de ZnO (Méthode II)

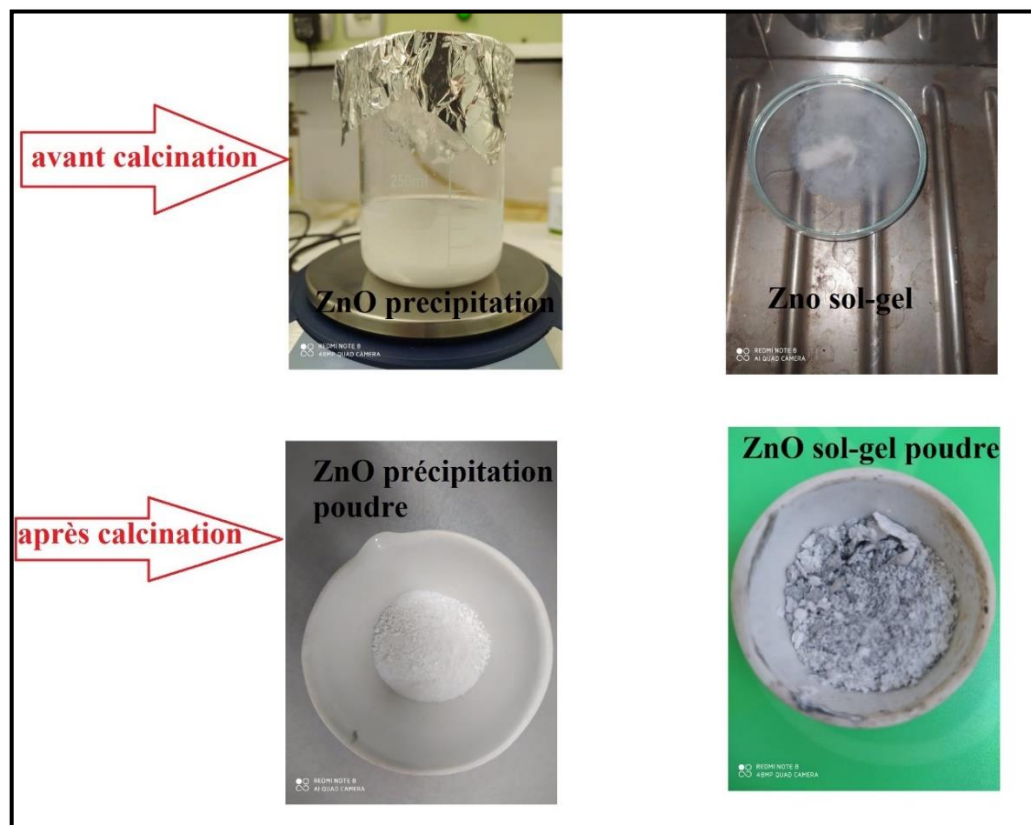


Figure III.5 : les nanoparticules de ZnO avant et après calcination

III.3.3 Synthèse de catalyseur supporté (ZnO /MCM-41)

Dans cette partie on va déposer l'oxyde de zinc sur MCM-41. Pour cela on utilise l'imprégnation à sec.

- Variation des pourcentages

10% du nanoparticules de ZnO sur MCM-41

Pour imprégner les nanoparticules de ZnO sur MCM-41 on procède de la manière suivante ; une solution d'acétate de Zinc a été préparée par dissolution de 0.11 g dans un volume égal à 3 fois le volume poreux de la MCM 41 qui est de 0.3 g en utilisant une micropipette de 100 μ l. La trituration à l'aide d'une spatule est maintenue 5 min après chaque ajout jusqu'à épuisement total de la solution d'acétate.

Une fois les ajouts terminés, la MCM 41 imprégnée de ZnO est calcinée à 400°C pendant 15 min.

Différents taux de ZnO (10% ,40%, 50%, 70%, 90%) ont été déposé en suivant le même protocole d'imprégnation (voire figure III .6)

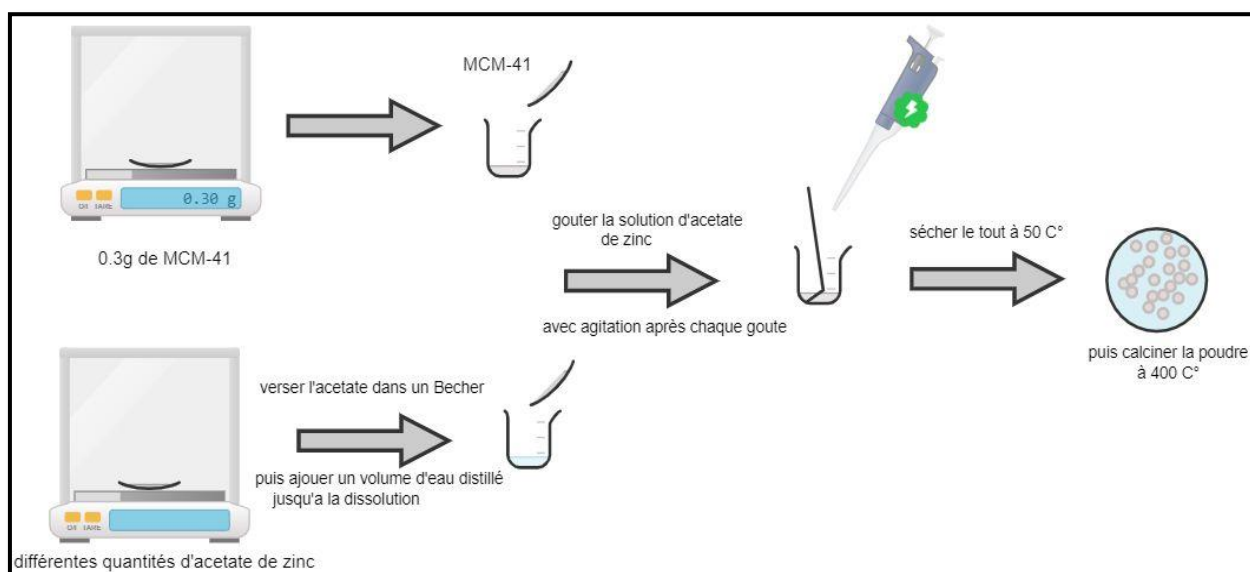


Figure III.6 : Description schématique du protocole de l'imprégnation sec

III.4 Application de catalyseur

III.4.1 Evaluation de l'activité photocatalytique

L'évaluation des propriétés photocatalytiques a été réalisée au sein des **laboratoire de génie chimie et laboratoire de Chimie physique des interfaces des matériaux appliqués à l'environnement**.

III.4.2 Photo-réacteur et sources d'irradiation

Le photo-réacteur utilisé est un cylindre de pyrex à col étroit et ouvert. Sa surface de base est de 12.5 cm² et son volume est de 80 ml. Ce photo-réacteur est irradié par sa face inférieure.

La source d'irradiation lumineuse est une lampe à vapeur de mercure Philips HPK 125W. Un système de circulation d'eau installé au-dessus du système d'irradiation permet l'absorption des radiations infrarouges pour éviter l'échauffement du réacteur et par la suite du milieu réactionnel. (Voir figure III.7)

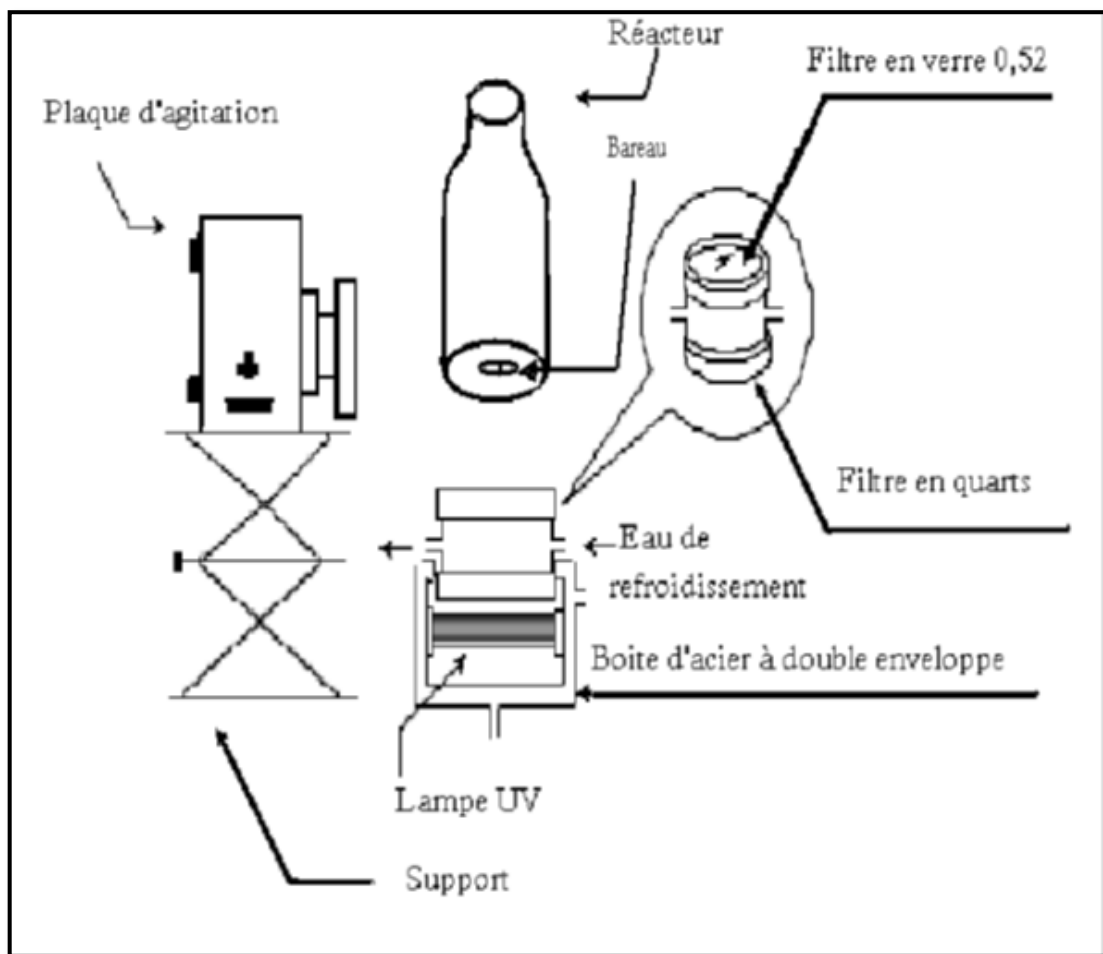


Figure III.7 : Montage du photo-réacteur

Chapitre III : Matériels et méthodes

III.4.2.1 Domaines d'irradiation UV-365

Un seul domaine d'irradiation a été utilisé durant cette thèse : de l'ultraviolet et proche visible (UV-Vis), les filtres utilisés en verre dont leurs rôles est d'éliminer les irradianations dont la longueur d'onde dépasse les 340 nm. Ceci permet d'obtenir des conditions similaires à celles apportées par un rayonnement solaire.

III.4.3 Choix de colorant

Notre choix s'est porté sur le colorant Rhodamine 6G à cause de sa faible biodégradabilité d'une part et d'autre part car il constitue l'un des polluants du secteur industriel textile en Algérie.

Tableau III.2 : Caractéristiques du colorant Rhodamine 6G

Marque	Sigma
Formule brute	$C_{28}H_{31}N_2O_3.Cl$
Nom	Ester méthylique de la rhodamine
Apparence	Poudre cristalline de brun à noir avec des nuances pourpre rouge foncé
Masse molaire ($g.mol^{-1}$)	479,02
Solubilité	20 $g.L^{-1}$ dans l'eau à 25 °C
λ_{max} (nm)	526
pKa	6.13
Structure chimique	

III.4.3.1 Méthodes d'analyse

La spectroscopie d'absorption ultraviolette-visible a été utilisée pour quantifier la concentration du Rhodamine 6G durant les tests d'adsorption et de photocatalyse. La R6G absorbe les photons dans le domaine UV-Vis. Cette absorption est liée à la concentration du R6G par la loi de Beer-Lambert.

Chapitre III : Matériels et méthodes

La spectroscopie d'absorption dans l'UV permet de déterminer quantitativement la concentration d'espèces absorbant dans ce domaine spectral.[87]

Dans une molécule, les transitions électroniques ont lieu dans la région de l'ultraviolet et du visible.

Le domaine UV-visible s'étend environ de 10 à 800 nm.

- Visible : 400 nm -800 nm.
- Proche-UV : 200 nm -400 nm.
- UV-lointain : 10 nm- 200 nm.

Le spectrophotomètre UV-visible est constitué des éléments suivants :

- Source de lumière monochromatique :
- Monochromateur (sélection de la longueur d'onde)
- Cuve
- Détecteur = Photomultiplicateur ou photopiles

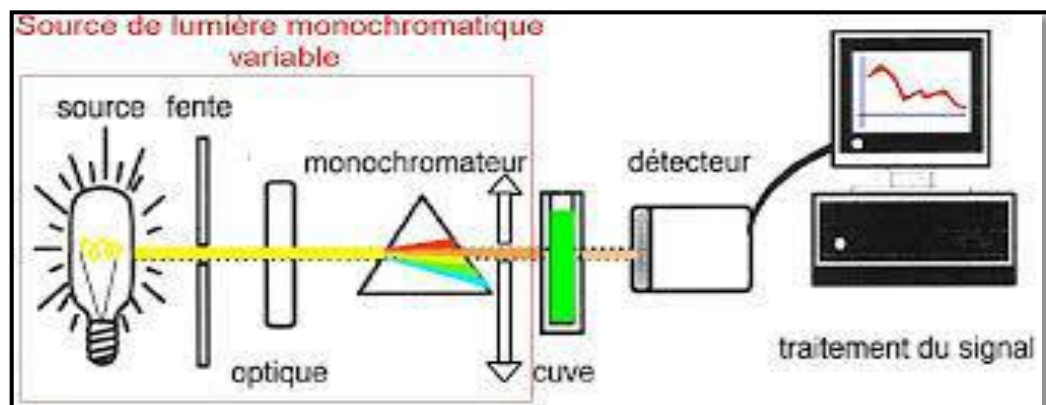


Figure III.8 : Principe de Spectroscopie UV-Visible.

III.4.3.1.a La loi d'adsorption de la lumière-loi de BEER-LAMBERT

La spectroscopie UV-Visible se réalise à l'aide d'un spectrophotomètre. Lorsque la cuve contenant la solution est placée dans un spectroscope, elle reçoit un rayonnement d'intensité I_0 . Une partie de cette lumière incidente notée I_0 est absorbée par le milieu et le reste, noté I , est transmis. L'intensité I du rayonnement issu de la cuve est donc inférieure à l'intensité du rayonnement initial I_0 [88].

Chapitre III : Matériels et méthodes

La fraction de la lumière incidente absorbée par une substance de concentration C contenue dans une cuve de longueur L . On obtient alors la relation de Beer-Lambert :

$$A = \log(I_0/I) = \epsilon L C.$$

A : absorbance autrefois appelée densité optique (D.O.) (sans unité)

ϵ : le coefficient d'extinction molaire (coefficient d'absorption molaire) (en $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$).

L : est la largeur (épaisseur) de cuve (en cm)

C : la concentration de la solution ($mol \cdot L^{-1}$)

Il est à noter qu'une substance incolore, comme l'eau, n'absorbe aucune radiation visible : son absorbance est nulle quel que soit la longueur d'onde λ .

- Les molécules organiques possédant au moins 7 doubles liaisons conjuguées sont visibles car elles absorbent des radiations visibles ($400 \text{ nm} < \lambda < 800 \text{ nm}$).
- Les molécules organiques possédant entre 1 et 6 doubles liaisons conjuguées absorbent des radiations dans le domaine de l'ultraviolet ($\lambda < 400 \text{ nm}$) [88]

L'appareil utilisé dans notre étude est un spectrophotomètre UV-vis SHIMADZU UV-1800 à double faisceaux, piloté par un micro-ordinateur avec une cellule de 10 mm comme le montre la figure III.9.



Figure III.9 : UV-vis SHIMADZU UV-1800.

Chapitre III : Matériels et méthodes

III.4.3.2 Détermination de la courbe d'étalonnage

La détermination de la concentration et de l'absorbance de colorant ont été effectuée dans le domaine UV-Visible. La longueur d'onde maximale d'adsorption été obtenue directement par balayage automatique et vaut 526 nm.

III.4.4 Test photolyse

Dans cette expérience, nous voulons mettre en évidence l'effet des rayonnements proche-UV sur la dégradation du colorant. Pour cela, une solution du colorant est soumise au rayonnement proche-UV en absence de catalyseur, sa concentration est suivie au cours du temps.

Pour obtenir une solution de concentration 20ppm (solution fille) ; on prend 40 ml de solution mère du Rhodamine 6G (100ppm) dans 160 ml d'eau distillé. On laisse la solution soumise au rayonnement proche-UV pendant 6jours. On procède à la mesure de la concentration par Spectroscopie UV-Visible chaque jour. L'expérience est schématisée sur la figure III.10 suivante.

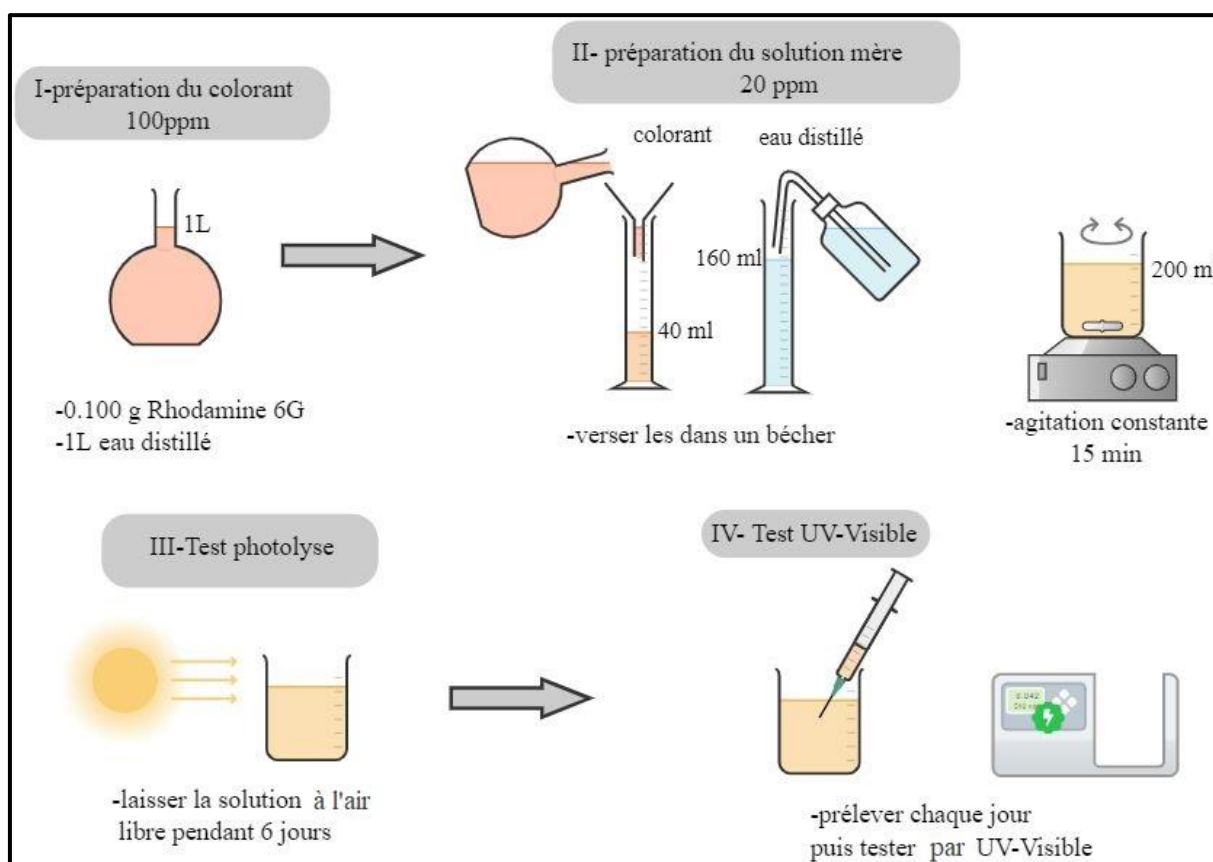


Figure III.10 : Description schématique du protocole de photolyse de la Rhodamine 6G.

III.4.5 Tests sur le catalyseur des nanoparticules de ZnO

III.4.5.1 Tests d'adsorption

Une solution de colorant est mise en contact avec le catalyseur constitué des nanoparticules de ZnO. L'effet du catalyseur a été étudiés en suivant la variation de la concentration au cours du temps pour faire remarquer l'effet de ce catalyseur sur la solution de colorant.

Pour ce faire, on ajoute 0.2g de catalyseur (nanoparticules de ZnO_{eau}, nanoparticules de ZnO_{ethanol}, nanoparticules de ZnO_{sol-gel}) dans la solution fille sous agitation et obscurité, avec un prélèvement chaque 15min, suivi par une analyse UV-Visible jusqu'à la stabilisation de concentration.

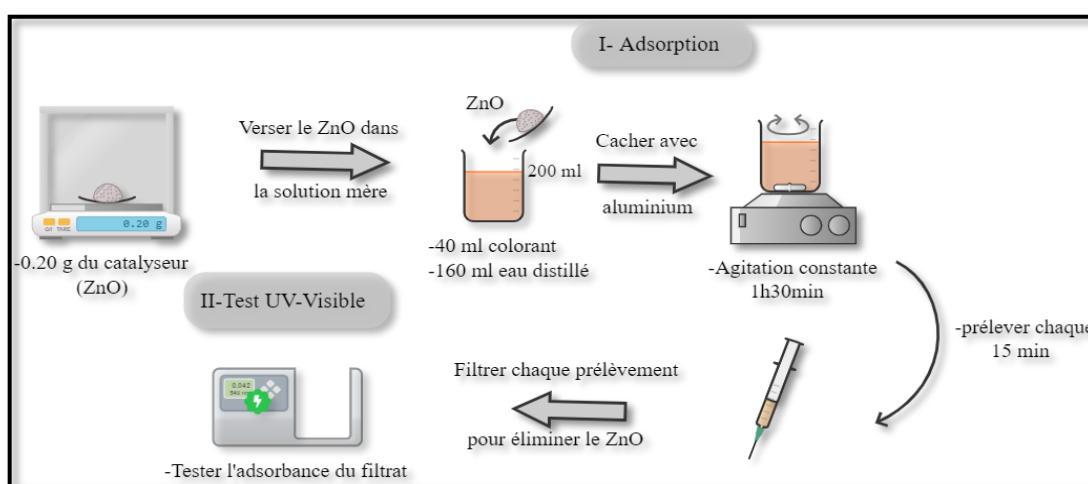


Figure III.11 : Description schématique du protocole de l'adsorption.

III.4.5.2 Tests de Photocatalyse

Une solution de colorant est exposée au rayon UV en présence du catalyseur au nanoparticules de ZnO, afin de mettre en évidence l'effet de ce dernier sur ce colorant. La concentration de la solution de Rhodamine est suivie au cours de temps.

Pour cela, on ajoute 0.2g de catalyseur (nanoparticules de ZnO_{eau}, nanoparticules de ZnO_{ethanol}, nanoparticules de ZnO_{sol-gel}) dans la solution fille pendant 1h d'agitation (phénomène d'adsorption), après on l'expose à une lampe UV. On procède au prélève chaque 15min.

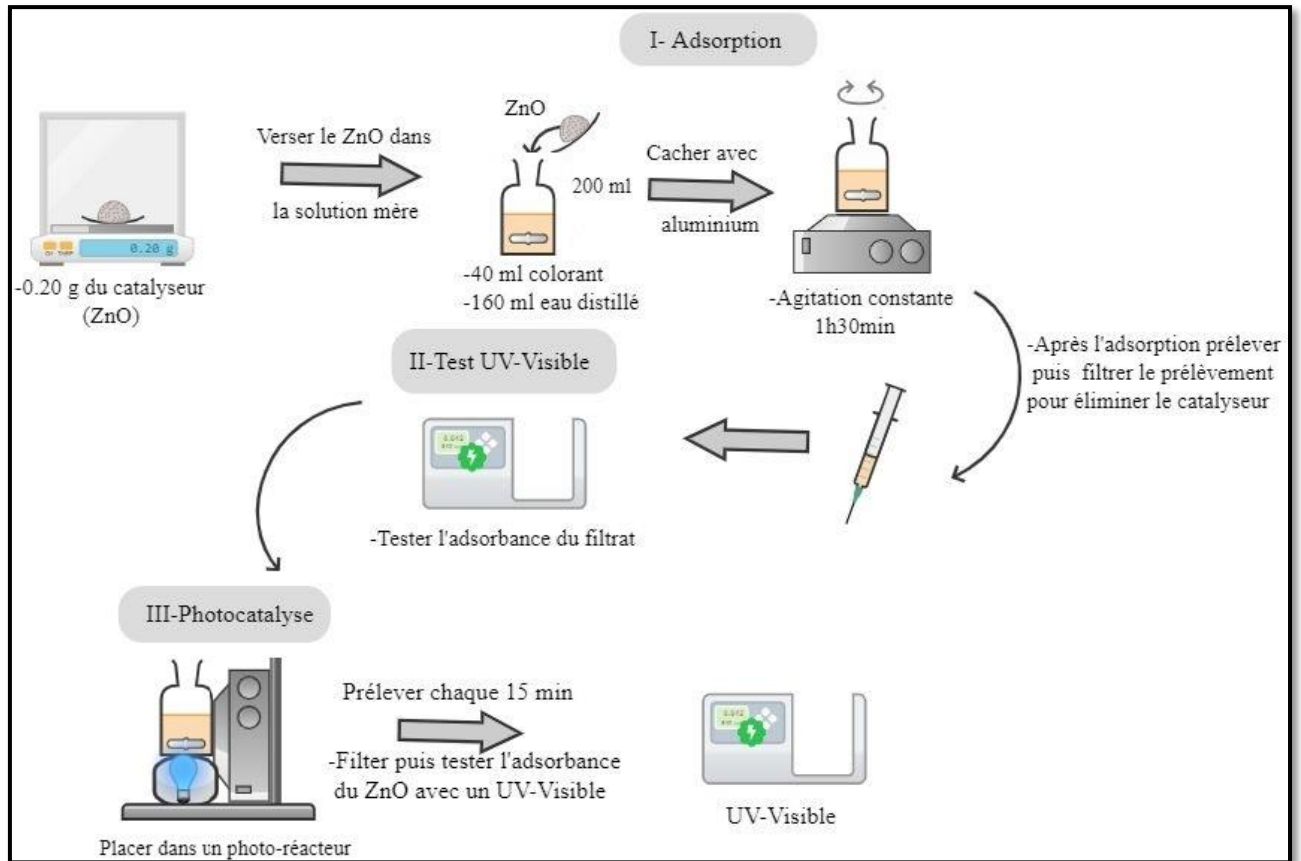


Figure III.12 : Description schématique du protocole de la photocatalyse.

III.4.6 Application de catalyseur supporté dans MCM-41

III.4.6.1 Tests Adsorption

Nous avons conservé la même méthode (adsorption de ZnO nanoparticules), avec une différence dans la quantité de MCM-41 pour connaître la quantité nécessaire pour atteindre l'adsorption souhaitée.

Dans cette expérience, nous avons choisi la concentration de colorant 30 ppm.

III.4.6.2 Tests Photocatalyse

D'après les résultats de l'adsorption on a remarqué que la quantité optimale du MCM-41 est 0.01g dans 100ml de solution. Les catalyseurs préparés à différents charges (40%, 50%, 70% et 90%) déposés sur la MCM-41 sont testés en photocatalyse.

III.5 Les techniques de caractérisation physico-chimique

Pour étudier les propriétés des nanoparticules préparés ainsi que le MCM-41 commercial, nous avons procédé à leur caractérisation par plusieurs techniques à savoir, la diffraction des rayons X (DRX), mesure texturale de Brunauer-Emmet-Teller (BET), fluorescence des rayons X (FX), Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).

III.5.1 Diffraction des rayons X (DRX)

Principe

Le processus de production des rayons X résulte du bombardement d'une cible métallique par des électrons. Les électrons accélérés par un champ électrique sont très brutalement ralentis lorsqu'ils arrivent au contact de la cible, il perde alors une partie de leur énergie qui est dispersée sous forme de rayonnement. [89]

Le principe de la mesure est basé sur la diffraction des rayons X par les plans cristallins qui composent le matériau. La loi de Bragg permet alors de déterminer la distance interatomique du réseau cristallin :

$$2 d_{(hkl)} \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda$$

Où $d_{(hkl)}$ est la distance entre deux plans cristallographiques., et n est un nombre entier appelé « ordre de diffraction », λ est la longueur d'onde des rayons X, θ est la demi angle de déviation.

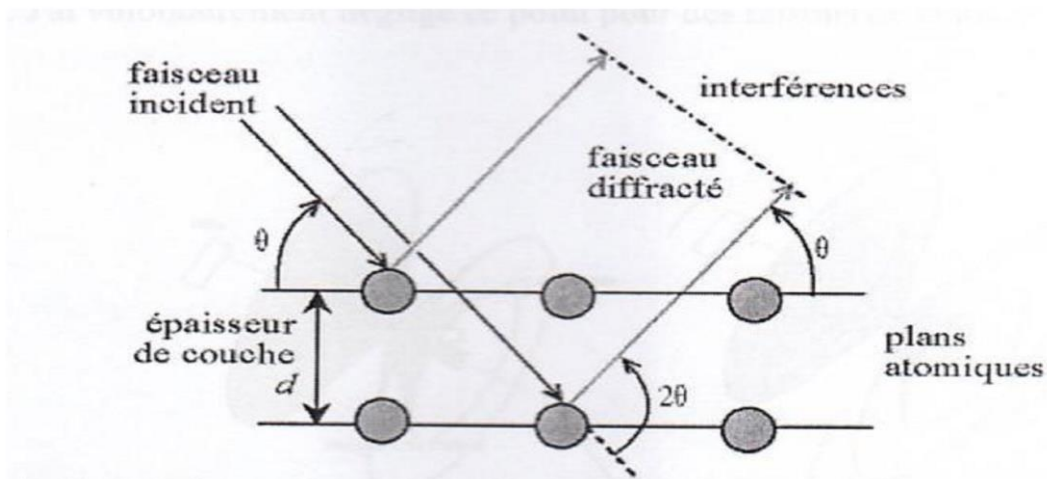


Figure III.13 : schéma de la loi de Bragg donnant les directions où les interférences sont constructives.[90]

Chapitre III : Matériels et méthodes

Par la loi de Bragg, on peut donc associer chaque pic à un plan atomique imaginaire. On sait que ces plans peuvent être désignés par des indices Miler (hkl). On peut donc de même associer ces indices (hkl) aux pics de diffraction. On parle d'indexation des pics.

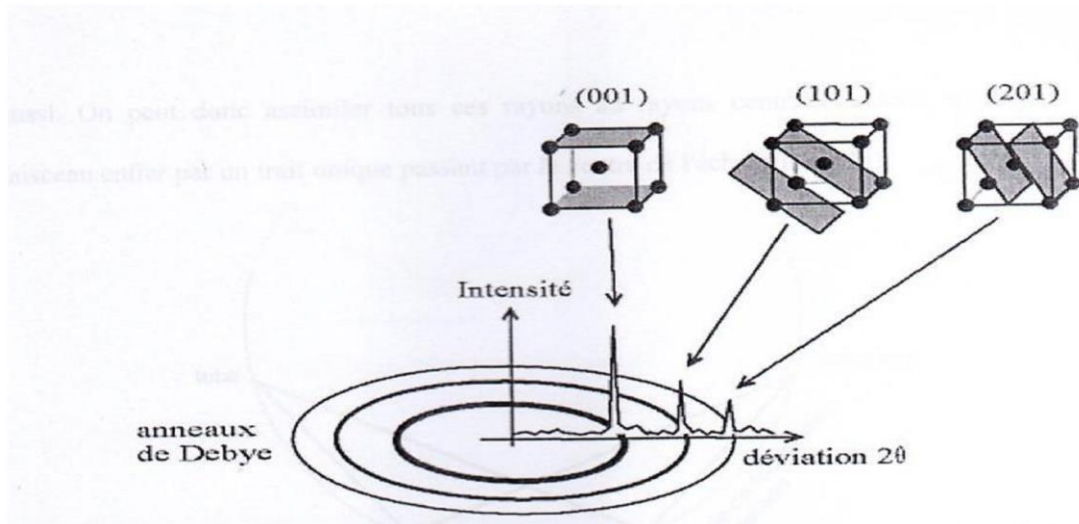


Figure III.14 : Indexation des pics : association d'un pic de diffraction et d'un plan (hkl)
note : forme du faisceau incident.[91]

Dans le cas des silices mésoporeuses organisées l'enchaînement des atomes est amorphe mais le matériau possède une structure globale régulière à l'échelle mésoscopique ce qui permet d'observer des signaux aux petits angles et donc de déterminer le paramètre de maille (de périodicité) a et le degré d'organisation à longue distance.

Les diffractogrammes de rayons X des matériaux mésoporeux présentent un nombre de raies variables en fonction de la structure du réseau poreux du matériau. Ainsi, les valeurs des distances inter-réticulaires permettent de vérifier que les diffractogrammes sont caractéristiques des symétries des systèmes étudiés.

Pour une symétrie hexagonale : Les distances inter-réticulaires peuvent être mises en relation avec le paramètre de maille a_{hex} selon la formule [92]

$$d_{hkl} = \frac{a_{hex}}{\frac{3}{4}\sqrt{(h^2 + k^2 + hk)}}$$

Le paramètre de maille a_{hex} peut donc être déduit de la distance inter-réticulaire d_{100} (correspondant à la raie la plus intense) par la relation :

$$a_{hex} = \frac{2d_{100}}{\sqrt{3}}$$

Chapitre III : Matériels et méthodes

Pour une symétrie cubique : Les distances inter-réticulaires peuvent être mises en relation avec le paramètre de maille a_{cub} selon la formule [92]

$$d_{hkl} = \frac{a_{cub}}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

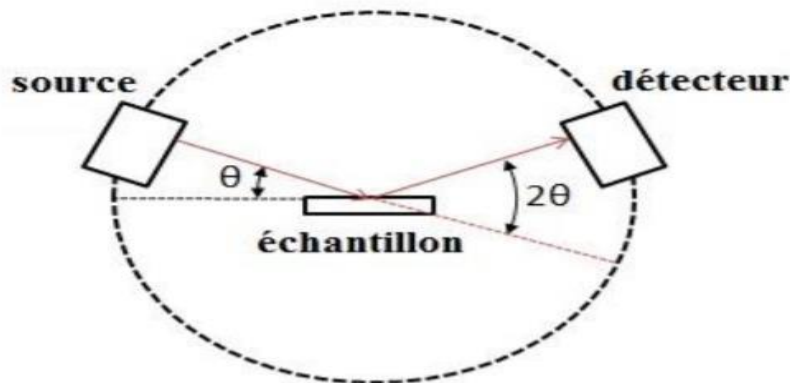


Figure III.15 : Schéma simplifié d'un diffractomètre à rayons X. [53]

L'exploitation du diffractogramme permet entre autres d'identifier une phase déjà existante grâce à la position 2θ et l'intensité relative des raies, et d'affiner une structure par la méthode Rietveld voire, au préalable, de résoudre celle-ci pour des données de hautes résolutions mais pour des paramètres de mailles pas trop élevés, ou encore de remonter aux quantités relatives des phases présentes dans l'échantillon dans le cas de mélange. La simple mesure de la largeur de raies à mi-hauteur permet de calculer la taille moyenne des cristallites (domaines diffractant) grâce à la formule de Scherrer. [53]

Les analyses par diffraction des rayons X sur nos échantillons ont été réalisées sur un diffractomètre de marque D8 DISCOVER.

III.5.2 La spectrométrie de fluorescence X

La fluorescence X est une propriété spectrale des atomes, exploitée couramment en analyse pour obtenir des renseignements qualitatifs et/ou quantitatifs sur la composition élémentaire de toutes sortes de mélanges [93].

Elle consiste à irradier l'échantillon soit par un faisceau de rayons X, soit par bombardement avec des particules, généralement des électrons ayant suffisamment d'énergie, pour que les atomes ainsi ionisés émettent un rayonnement de fluorescence également dans le domaine des rayons X (émission secondaire) [94].

Chapitre III : Matériels et méthodes

La spectrométrie de fluorescence X (FX,) est une technique d'analyse chimique non destructive qualitative et quantitative utilisant une propriété physique de la matière, la fluorescence de rayons X [95,96].

Elle permet d'identifier et de doser tous les éléments à partir du carbone, dans des échantillons très divers : minéraux, métaux, huiles, alliages, poudres, céramiques, polymères, ciments, verres ... [97,98]

Principe

L'échantillon à analyser est placé sous un faisceau de rayons X. Sous l'effet de ces rayons X, les atomes constituant l'échantillon passent de leur état fondamental à un état excité. L'état excité est instable, les atomes tendent alors à revenir à l'état fondamental en libérant de l'énergie, sous forme de photons X notamment. Chaque atome, ayant une configuration électronique propre, va émettre des photons d'énergie et de longueur d'onde propres. C'est le phénomène de fluorescence X qui est une émission secondaire de rayons X, caractéristiques des atomes qui constituent l'échantillon.

L'analyse de ce rayonnement X secondaire permet à la fois de connaître la nature des éléments chimiques présents dans un échantillon ainsi que leur concentration massique.

Le spectre de fluorescence X présente l'intensité recueillie par le détecteur en fonction de l'énergie émise par l'échantillon. Il est constitué de pics caractéristiques qui correspondent chacun à une transition électronique d'un atome constituant l'échantillon et d'un fond continu. Les différents éléments sont aisément identifiés à partir de la position des pics [99]. L'analyse quantitative est également possible à partir de l'intensité intégrée ou de la hauteur des différents pics mais doit être faite avec beaucoup de précaution.

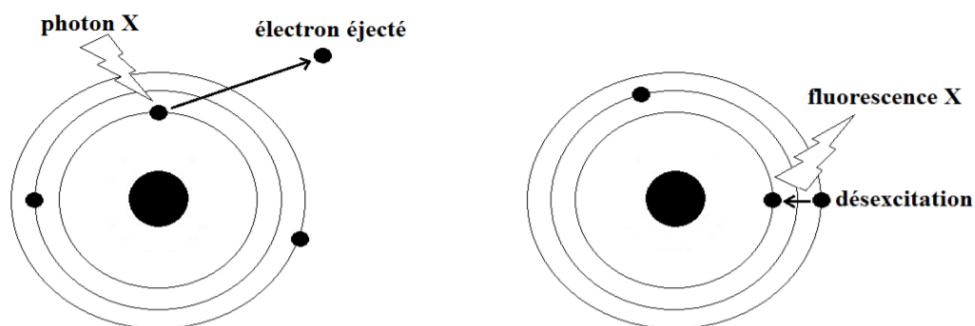


Figure III.16 : Principe de la fluorescence X. [53]

III.5.3 Adsorption physique de gaz (BET)

L'adsorption physique de gaz, appelée communément BET, est une technique d'analyse non destructive qui permet de déterminer la texture poreuse d'un matériau. La surface spécifique et les distributions de tailles des pores sont en effet des paramètres essentiels pour la caractérisation des solides ; d'autant plus que des propriétés telles que la solidité, la rigidité, la perméabilité, la porosité, l'adsorption et la corrosion peuvent être liées à la structure poreuse d'un matériau. L'hystérésis issu de la superposition des deux isothermes d'adsorption/désorption renseigne sur la forme des pores.

L'analyseur BET utilisé au cours de ce travail de thèse est un appareil d'adsorption et de désorption de la marque **ASAP 2420** permettant le dégazage de l'échantillon à analyser l'échantillon sous un flux de CO₂.

Mesure de la surface spécifique (BET)

Cette théorie a été formulée en 1938 par **Brunauer, Emmet et Teller** afin de formaliser les phénomènes d'adsorption multicouches sur une surface. Cette théorie décrit la surface comme un ensemble de sites d'adsorption possédant la même énergie d'adsorption. [100]

Chaque molécule adsorbée joue le rôle d'un nouveau site d'adsorption dans la couche suivante. L'adsorption est donc décrite comme un remplissage de différentes couches de sites d'adsorption possédant deux niveaux d'énergie d'adsorption. [100]

Plusieurs hypothèses sont faites pour que le modèle soit applicable :

- L'adsorption est localisée sur des sites homogènes de même énergie ;
- Les interactions latérales entre molécules adsorbées sont négligeables ;
- L'existence d'un équilibre entre l'adsorption et la désorption ;
- La chaleur d'adsorption de la première couche E1 est généralement la plus élevée, sauf dans le cas d'isotherme de type III et V.
- L'adsorption s'effectue en plusieurs couches, les molécules de la monocouche servant de sites d'adsorption pour les suivantes ;
- La chaleur d'adsorption des couches au-delà de la première couche est constante et égale à la chaleur de liquéfaction du gaz. [92]

Cette théorie aboutit alors à l'équation, dite BET :

$$\frac{P/P_0}{V(1 - P/P_0)} = \frac{C - 1}{V_m} \left(\frac{P}{P_0}\right) + \frac{1}{V_m C}$$

V = volume adsorbé par gramme de matériau poreux, à pression p

V_m = volume de gaz nécessaire pour compléter une monocouche statistique,

Chapitre III : Matériels et méthodes

P = pression partielle du gaz,

P_0 = pression de vapeur saturante du gaz à la température de travail (77 K pour l'azote),

C = constante caractéristique de la chaleur d'adsorption de la monocouche.

Sachant également que la surface spécifique BET est la surface occupée par une molécule, multipliée par le nombre de molécules adsorbées, on obtient l'équation :

$$S(\text{BET}) = \sigma \frac{V_m N}{V_M}$$

σ = surface occupée par une molécule d'adsorbat (16.2 \AA^2 dans le cas de l'azote),

N = nombre d'Avogadro ($6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$),

V_m = volume de gaz nécessaire pour compléter une monocouche statistique,

V_M = volume occupé par une mole d'adsorbat dans les conditions normales de température et de pression.

III.5.4 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

Principe

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par l'échantillon à analyser. Cet échantillon peut être à l'état gazeux, solide ou liquide. Elle permet via l'absorption des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, de déterminer la présence de certaines fonctions chimiques présentes dans la matière.

Le principe du IRTF repose sur l'absorption du rayonnement infrarouge lorsque la longueur d'onde (l'énergie) du faisceau est égale à l'énergie de vibration de la molécule. Le domaine infrarouge entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} ($2,5 - 25 \text{ \mu m}$) correspond au domaine d'énergie de vibration de la plupart des molécules (infrarouge moyen). Cependant, certaines molécules ne donnent pas lieu à une absorption infrarouge, c'est le cas par exemple des molécules diatomiques homonucléaires (N_2 , O_2 , etc.) car leur moment dipolaire est nul. [101]

Il existe deux principaux types de vibrations : les élongations (stretching) le long de l'axe de la liaison, et les déformations (bending) occasionnant une modification de l'angle entre deux liaisons adjacentes, dans le plan ou hors du plan. Ces élongations et déformations peuvent être symétriques ou asymétriques. [101]

Les spectres IRTF dans la zone centrale ($4000-400 \text{ cm}^{-1}$) ont été obtenus avec un spectromètre IRTF-8900 SHIMADZU par la technique de KBr disque pressé.

CHAPITRE IV
RESULTATS ET DISCUSSION

Chapitre IV : Résultats et discussions

Dans cette partie on va présenter les résultats de caractérisation physico-chimique pour chaque un des catalyseurs synthétisés à savoir le catalyseur seul (ZnO) et le ZnO supporté sur MCM 41, d'autre part on va présenter les résultats des tests photocatalytiques, suit d'une étude comparative entre (ZnO et ZnO/MCM 41) de la cinétique de dégradation sur le polluant testé qui est le Rhodamine 6G.

IV.1 Caractérisations Physico-chimiques

IV.1.1 Support catalytique (MCM-41)

IV.1.1.a Diffractions des rayons X (DRX)

Dans la synthèse de notre support à savoir la MCM-41 on a varié les paramètres influençant dans les caractéristiques de notre support.

a- Effet autoclave

La figure IV .1 montre bien que dans le cas de la synthèse avec autoclave on a une structure organisée. Au contraire au MCM synthétisé sans autoclave voir que ce dernier nous permet de contrôler la pression et la température dans le gabarit de notre MCM.

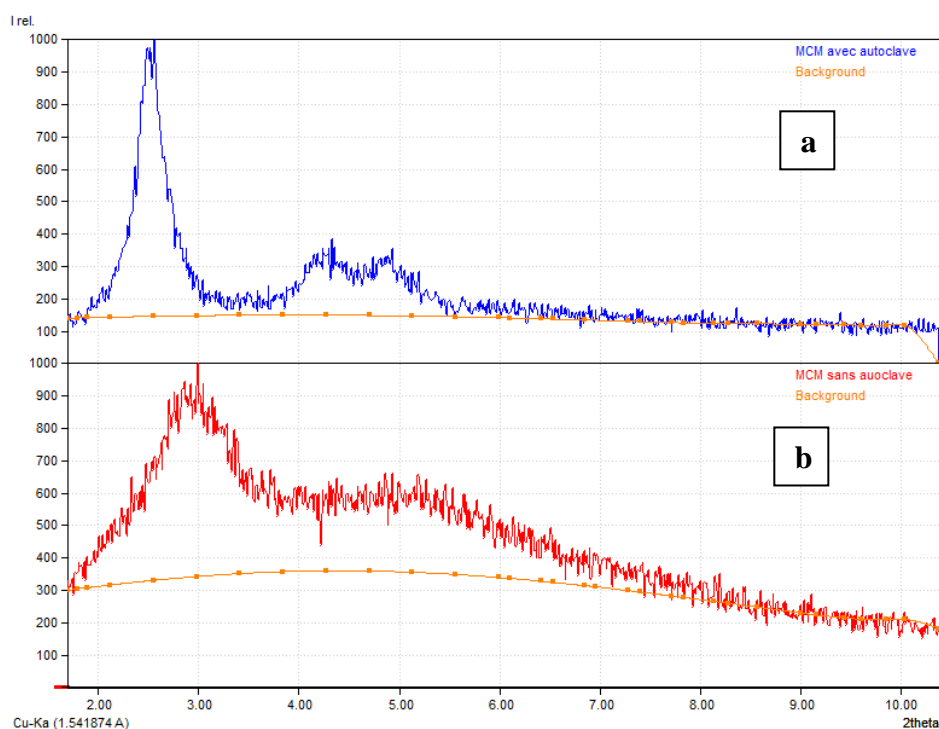


Figure IV.1 : DRX représente l'effet d'autoclave ; a) MCM avec autoclave, b) MCM sans autoclave

b- Effet de vieillissement

En variant le temps de vieillissement du MCM-41 en autoclave (24 heures et 48 heures) et au travers les résultats de DRX présenté dans la figure IV.2. On voit bien que 48 heures est meilleur que 24h.

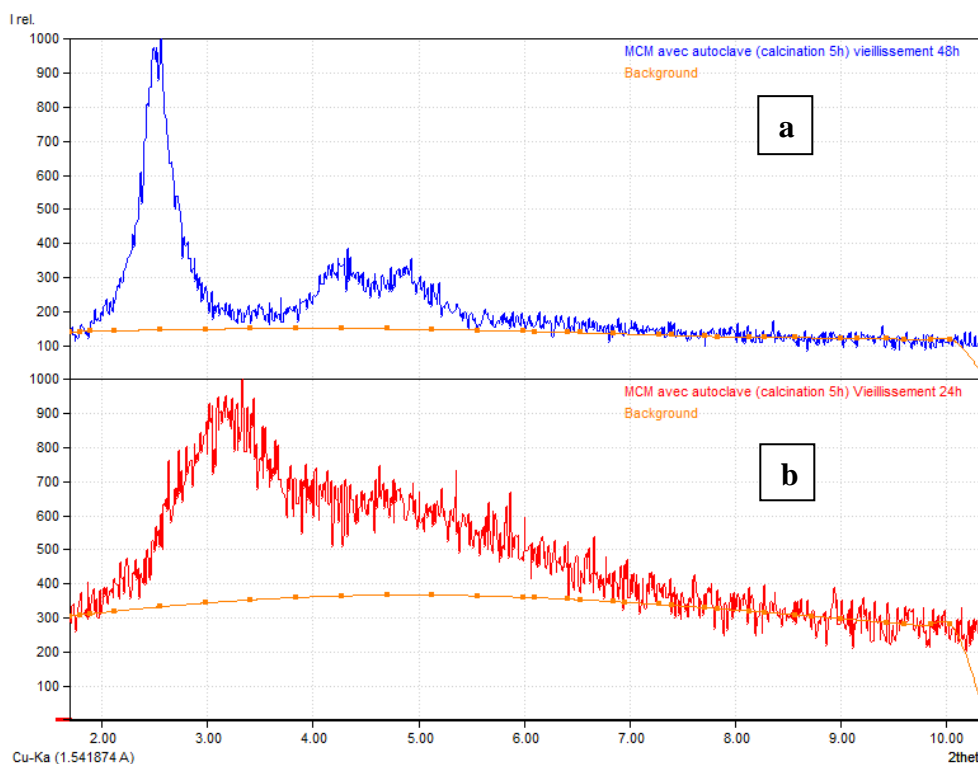


Figure IV.2 : DRX représente l'effet de vieillissement ; a) vieillissement 48h, b) vieillissement 24h

c- Effet du temps de calcination

Dans cette étude nous avons varié deux Temps de calcination 2 heures et 5 heures. D'après la figure IV.3. qui représente les diagrammes de DRX. Nous avons conclu que Calcinée à 5 h est meilleur de 2h qui permet d'éliminer la totalité de la matière organique (CTAB)

Chapitre IV : Résultats et discussions

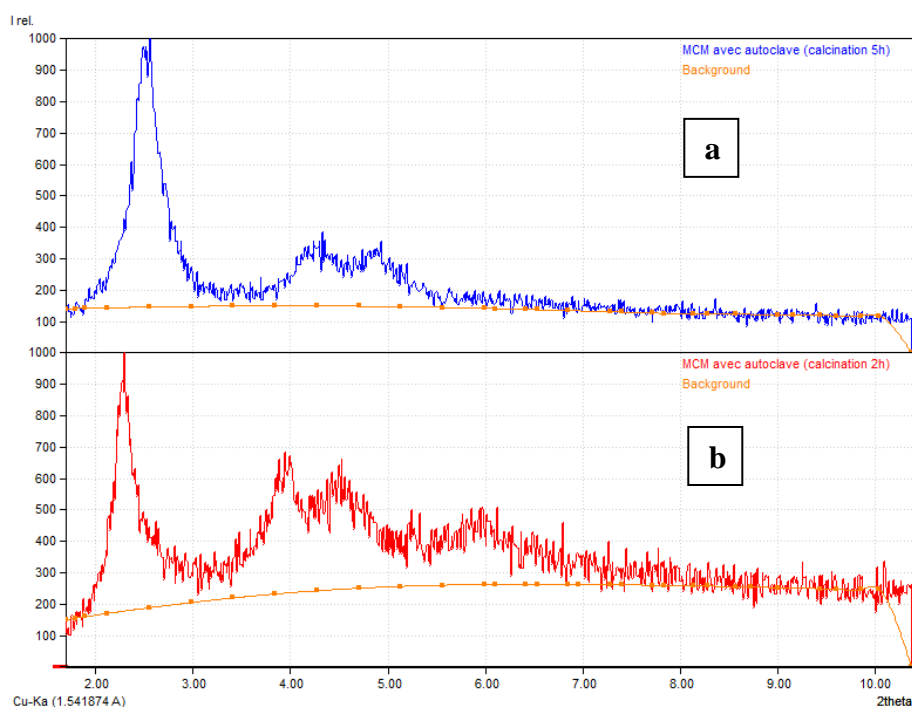


Figure IV.3 : DRX représente l'effet de calcination ; a) calcination 5h , b) calcination 2h

A travers tous les résultats mentionnés ci-dessus, nous concluons que les points les plus importants sont :

- ❖ Le pH de solution doit être compris entre (10 et 11) pour que le gel se forme.
- ❖ L'autoclave c'est la meilleure méthode pour la synthèse de MCM-41 en raison de la pression élevée qu'il fournit, et contrôle de la température.
- ❖ Le temps de calcination est aussi très important et affecte également sur les pores de la MCM-41, car nous permet de brûler la matière organique (CTAB) qui est utilisé comme moule.

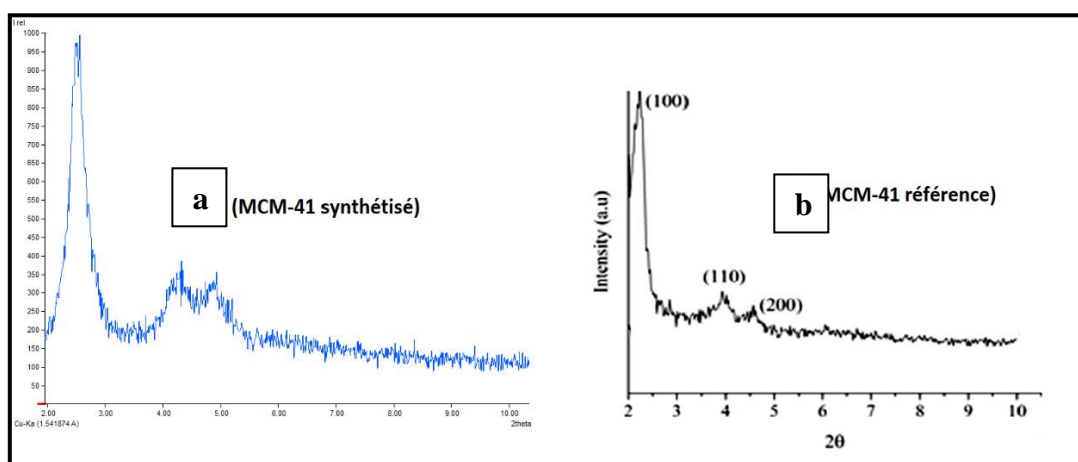


Figure IV.4 : Spectre DRX représente a) MCM-41 synthétisé, b) MCM-41 référence [102].

Chapitre IV : Résultats et discussions

Le figure IV.4 représente le DRX du MCM-41 synthétisé comparé avec le spectre de référence qui montre une similitude notable, les pics (100), (110) et (200) dont 2 θ est respectivement égal à 2.5°, 4.28° et 4.88°.

IV.1.1.b Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

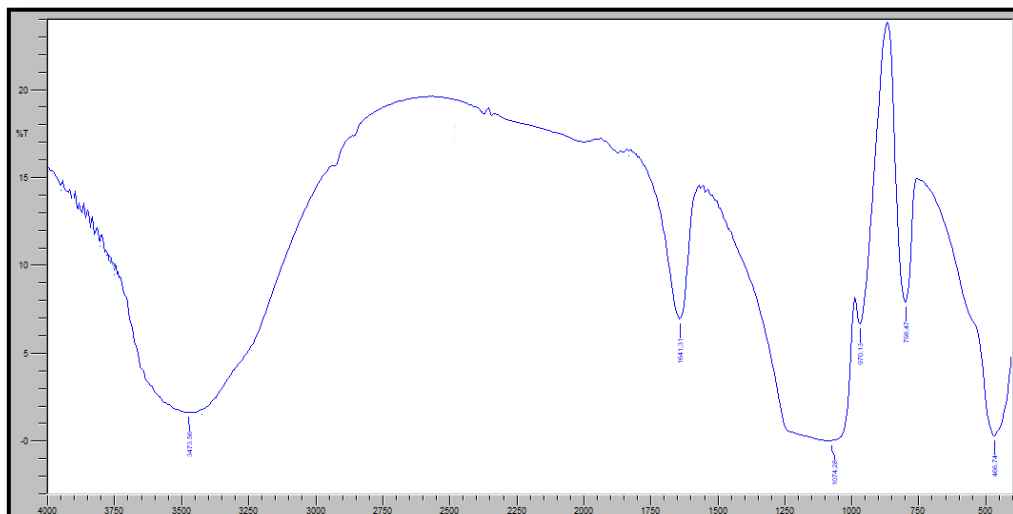


Figure IV.5: spectre IR de MCM-41

Les spectres IR d'échantillons de MCM-41 présenté par la figure IV.5 a été enregistré dans la gamme 400-4000 cm^{-1} .

La bande large à 3473.56 cm^{-1} appartient au groupe **OH (Si-OH)**.

Deux bandes fortes et moyennes de 1074 et 970 cm^{-1} , respectivement appartiennent à la symétrique et vibrations d'étirement asymétrique du groupe **Si-O-Si** et **Si-O**.

IV.1.1.c Adsorption physique de gaz (BET)

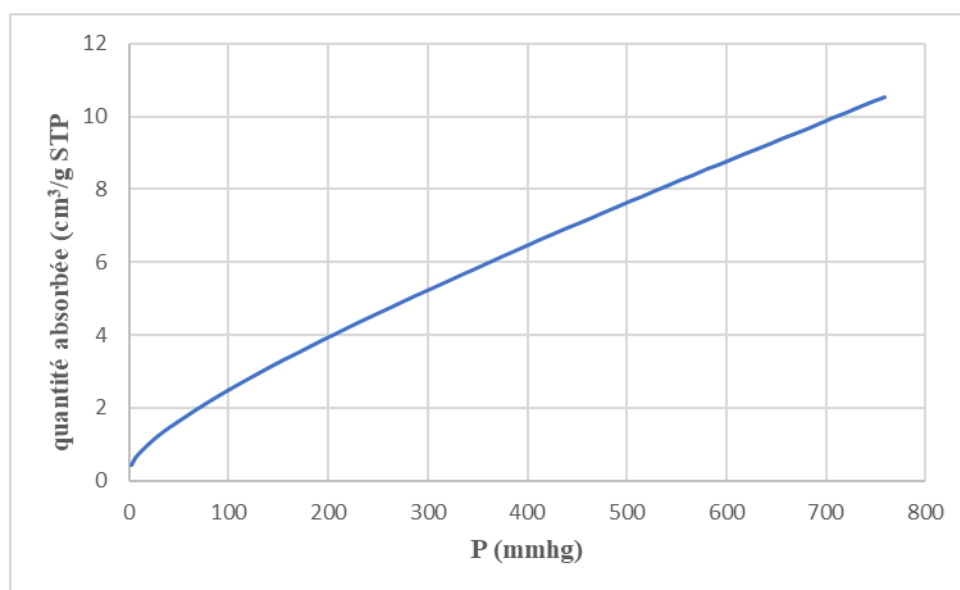


Figure IV.6 : L'isothermes d'adsorption de CO₂ sur MCM-41.

Selon les résultats obtenus on peut dire que l'isotherme est de type I .

Aussi l'adsorption a été partielle parce que les molécules des CO₂ sont plus grands et ces dernières ne pénètrent pas dans certain pore des MCM41 à cause de sa petite taille et nous donne une adsorption adéquate.

La surface spécifique obtenue par CO₂ n'est pas vraiment réelle parce que le CO₂ est plus grand que N₂.

Tableau IV.1 : Propriétés texturales de MCM-41 synthétisé

Échantillon	Volume poreux cm ³ /g	Surface spécifique m ² /g
MCM-41	10.53	47.43

IV.1.2 Catalyseur

IV.1.2.1 Catalyseur massique ZnO

IV.1.2.1.a Diffractions des rayons X (DRX)

Les catalyseurs d'oxydes de zinc obtenu par différentes méthodes ont été analysés par le DRX. Les résultats sont représentés par le figure IV.7 er comparé par la figure IV.8 qui représente le diffractogramme de DRX référence des nanoparticules ZnO.

Chapitre IV : Résultats et discussions

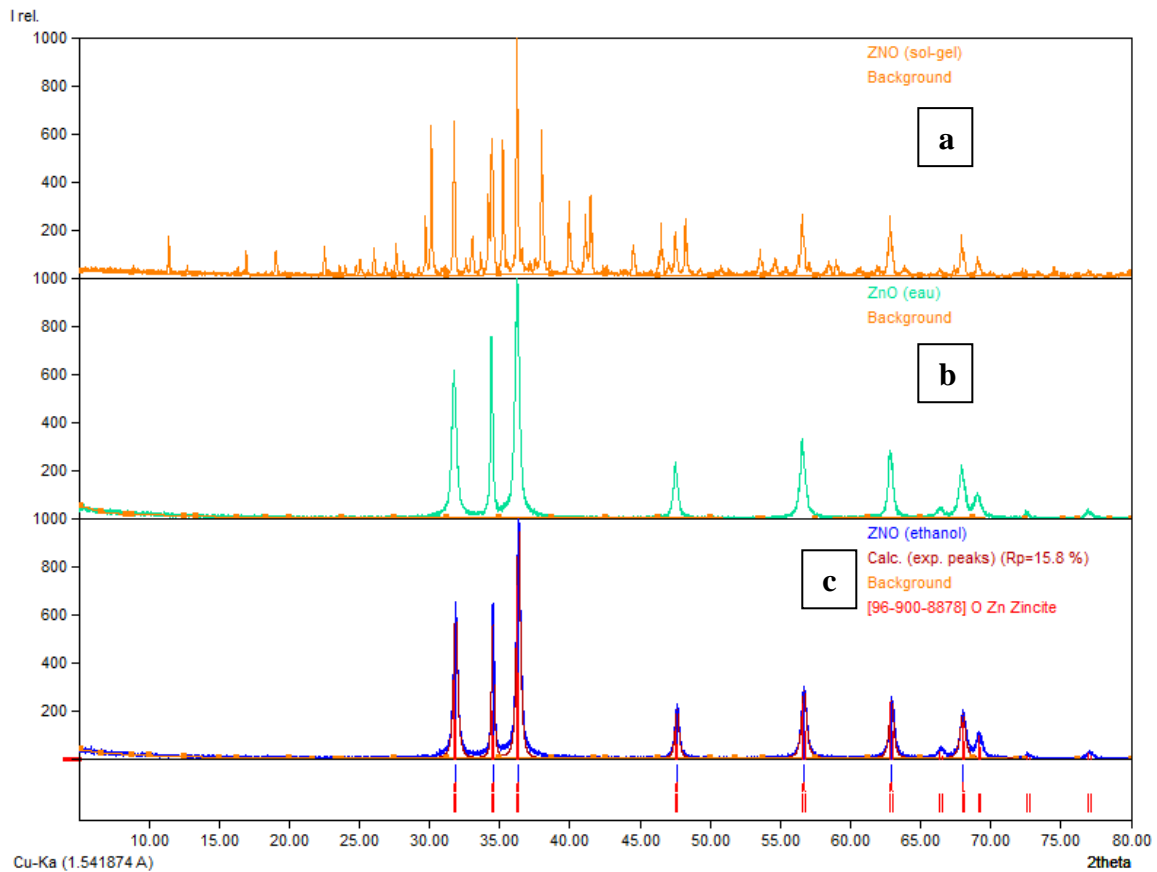


Figure IV. 7: diffractogramme de diffraction X des nanoparticules de ZnO synthétisé par deux méthodes : a) sol gel, b) précipitation (eau), c) précipitation (éthanol).

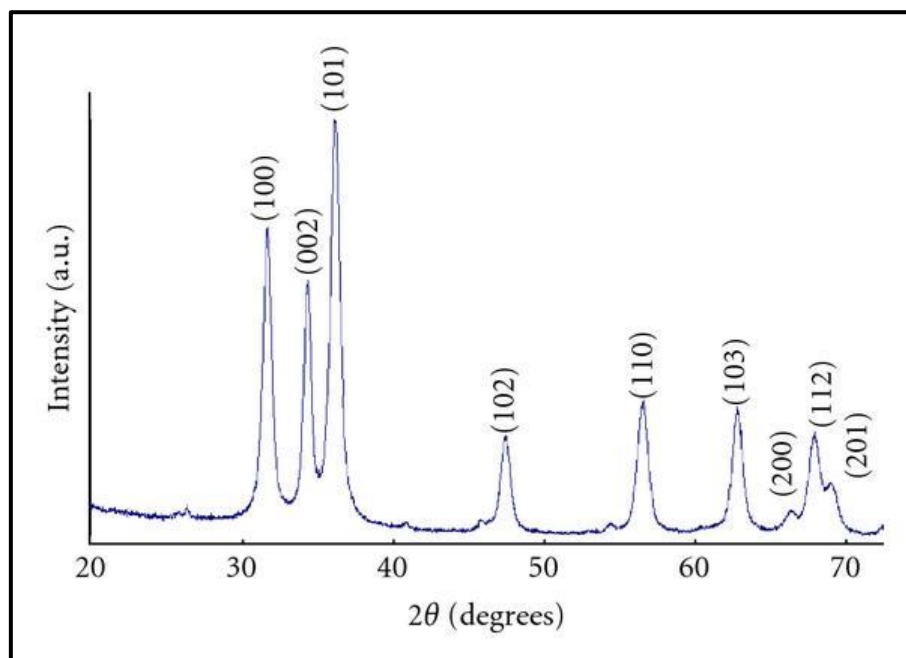


Figure IV.8 : diffractogramme référence de diffraction X des nanoparticules de ZnO structure wurtzite.[103]

Chapitre IV : Résultats et discussions

Pour étudier le diagramme de DRX de nos échantillons du ZnO synthétisé a différentes méthodes on s'est référer au diagramme de référence de ZnO de structure wurtzite représenté par le figure IV.8.

Dans le figure IV.7.a, on a l'apparition de plusieurs pics à différents 2θ , ce qui nous mène à dire que notre catalyseur est mélange avec d'autre éléments qui auraient dû être éliminé par le lavage.

On remarque que tous les pics de diffraction correspondent bien à la structure wurtzite du ZnO pur et les plans de diffraction correspondant au ZnO en forme de fleur sont $(1\ 0\ 0)$, $(0\ 0\ 2)$, $(1\ 0\ 1)$, $(1\ 0\ 2)$, $(1\ 1\ 0)$, $(1\ 0\ 3)$, $(2\ 0\ 0)$, $(1\ 1\ 2)$ et $(2\ 0\ 1)$, pour les pics de diffraction 31.8° , 34.5° , 36.3° , 47.6° , 56.7° , 62.9° , 66.5° , 68° et 69.1° respectivement. Aucun pic supplémentaire n'a été observé dans le diagramme DRX, ce qui indique la formation de ZnO pur et aucune impureté n'est présente dans les nano-agrégats des nanoparticules de ZnO synthétisés. Le pic DRX pointu révèle la nature cristalline supérieure de catalyseur.

Il a été conclu que la synthèse des nanoparticules de ZnO par précipitation est bien meilleure que la synthèse par sol-gel. Cela est dû à plusieurs facteurs, dont le plus important est que cette dernière méthode nécessite une calcination à haute température.

D'autre part, la synthèse des nanoparticules de ZnO par solvant eau est une méthode très facile contrairement à l'éthanol car il est très volatile.

IV.1.2.2 Catalyseur supporté ZnO/ MCM 41

IV.1.2.2.a Diffractions des rayons X (DRX)

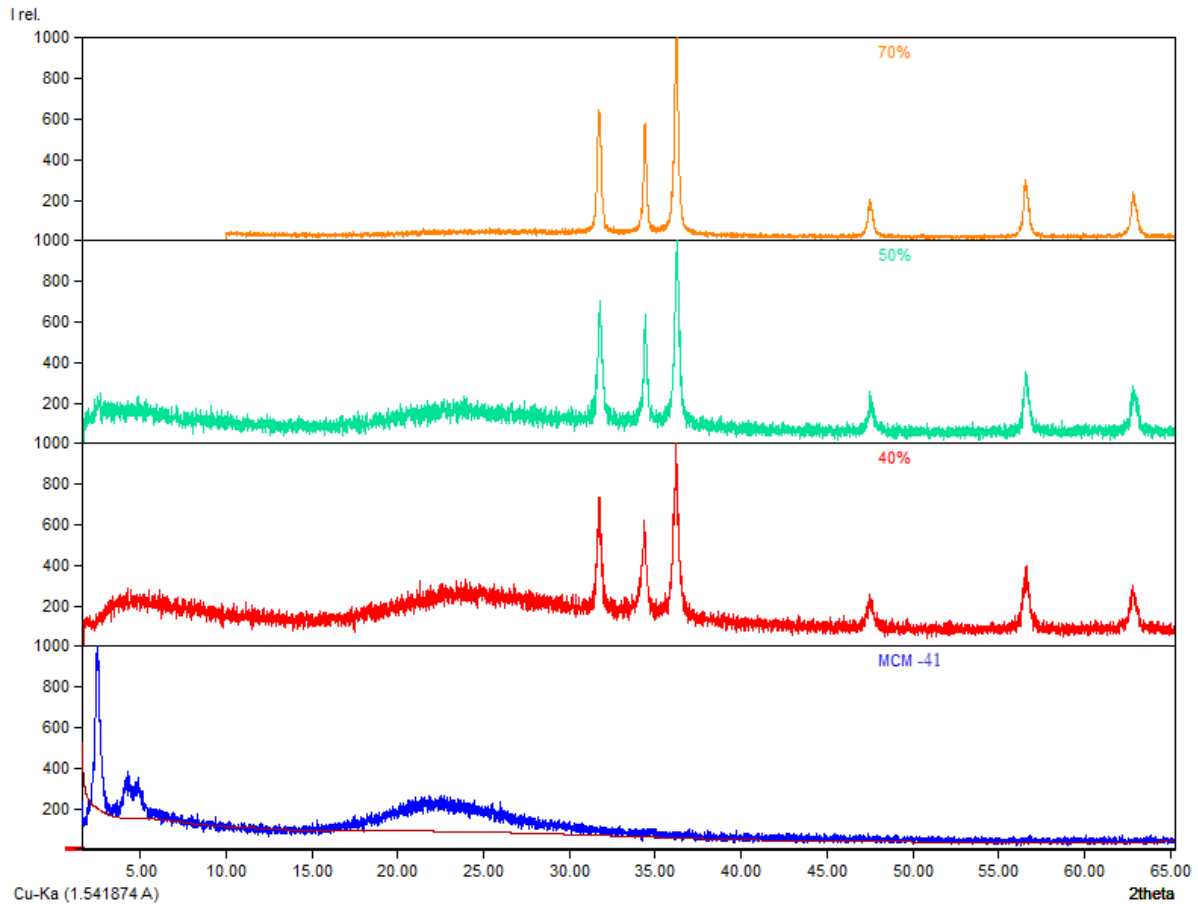


Figure IV.9 : diffractogramme de différents pourcentages de ZnO/MCM-41.

D'après la figure IV.9 on remarque :

- Absence des pics caractéristiques des MCM-41 car tous les pores ont été remplis par ZnO,
- plus le pourcentage est élevé, plus la disparition du pic MCM-41 est évidente.

D'autre part on voit l'apparition des pics de ZnO entre 2θ égale 30° à 70°

Cela veut dire que nous avons réussi d'imprégner le ZnO dans les pores de MCM-41,

IV.1.3 Tests photocatalytiques

Dans cette partie on va traiter les résultats de l'application des catalyseurs pour la dégradation de colorant Rhodamine 6G.

IV-1.3.1 Courbe d'étalonnage

Avant de procéder on doit déterminer λ_{\max} présenté dans le figure IV.9 de notre polluant. La courbe qui suit représente λ_{\max} du colorant Rhodamine 6G qui correspond à la longueur d'onde d'un point max d'adsorption.

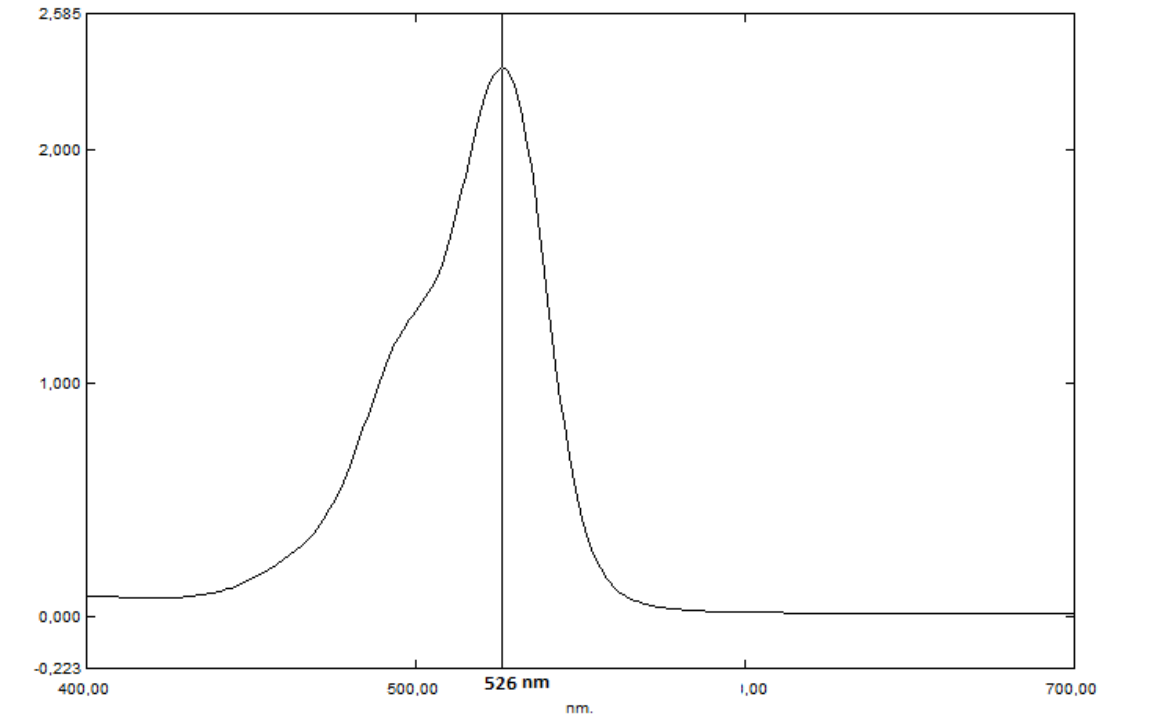


Figure IV.10 : Spectre UV-Visible de la Rhodamine 6G

La courbe d'étalonnage est préparée de la manière suivante

On prépare différentes concentrations connues, et on fait les analyses UV pour déterminer l'absorbance.

On trace la courbe $\text{abs} = f(c)$ et on détermine R^2

Ce tracé on nous permet de déterminer la concentration inconnue (voire le figure IV.10).

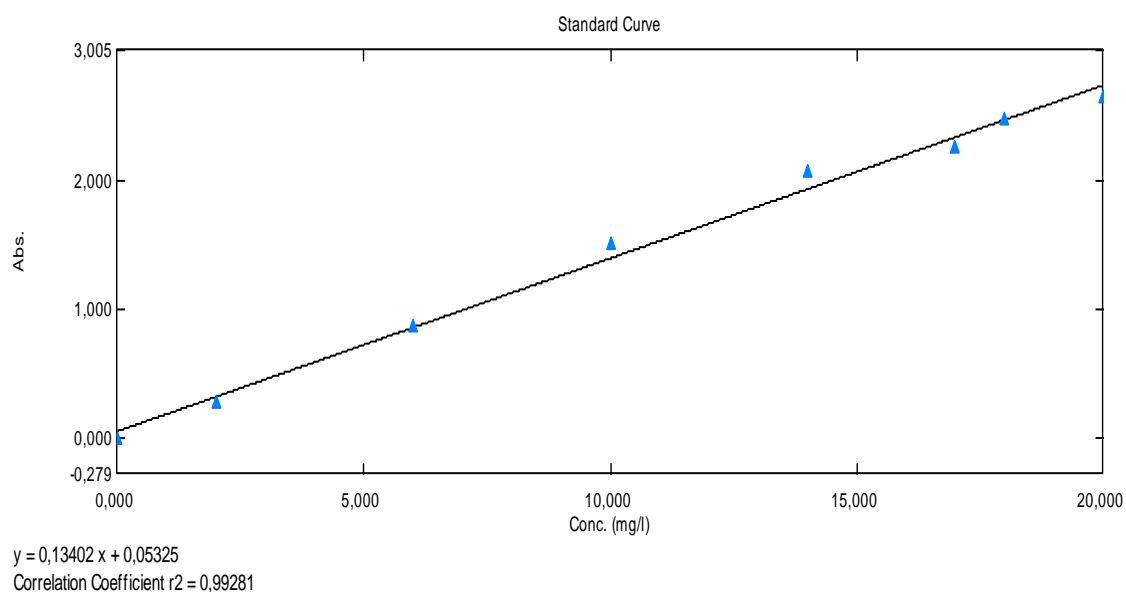


Figure IV.11: Courbe d'étalonnage de la Rhodamine 6G

IV.1.3.2 Test photolyse

Le résultat du test de photolyse de la Rhodamine 6G sous irradiation du soleil (proche UV) en absence du catalyseur est présenté par la **Figure IV.11**

On a $C/C_0=f(t)$

Où C : est la concentration de la solution colorée à temps t (ppm),

C_0 : est la concentration initiale (ppm)

t : temps d'irradiation (jours)

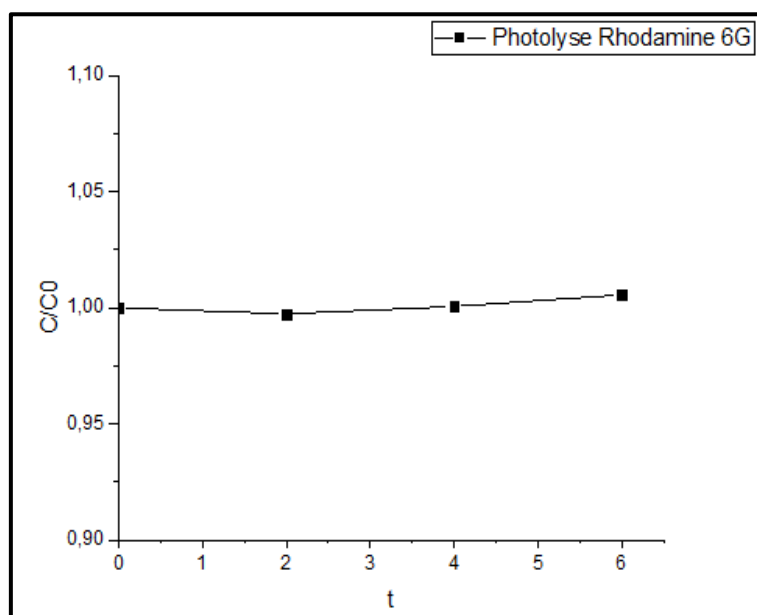


Figure IV.12 : Test photolyse. [Colorant]=20ppm, temps=6 jours

Chapitre IV : Résultats et discussions

D'après la figure précédente on voit bien qu'il n'y a aucune diminution de la concentration malgré après 6 jours d'exposition des radiations des rayons solaire.

On conclure que l'exposition à la lumière n'est pas suffisante pour la dégradation de la R6G ce qui prouve que ce colorant n'est pas biodégradable. De ce fait, on doit introduit un catalyseur adéquat afin de dégrader notre colorant.

IV.1.3.3 Test adsorption

IV.1.3.3.a Adsorption MCM-41

Nous savons bien que le MCM-41 est un excellent absorbant, nous avons donc testé son absorbance pour déterminer la quantité nécessaire pour une absorption stable. A cet effet, nous avons choisi 30ppm comme concentration du colorant. La figure suivante représente les résultats d'adsorption du support MCM 41 en fonction du temps en variant la masse.

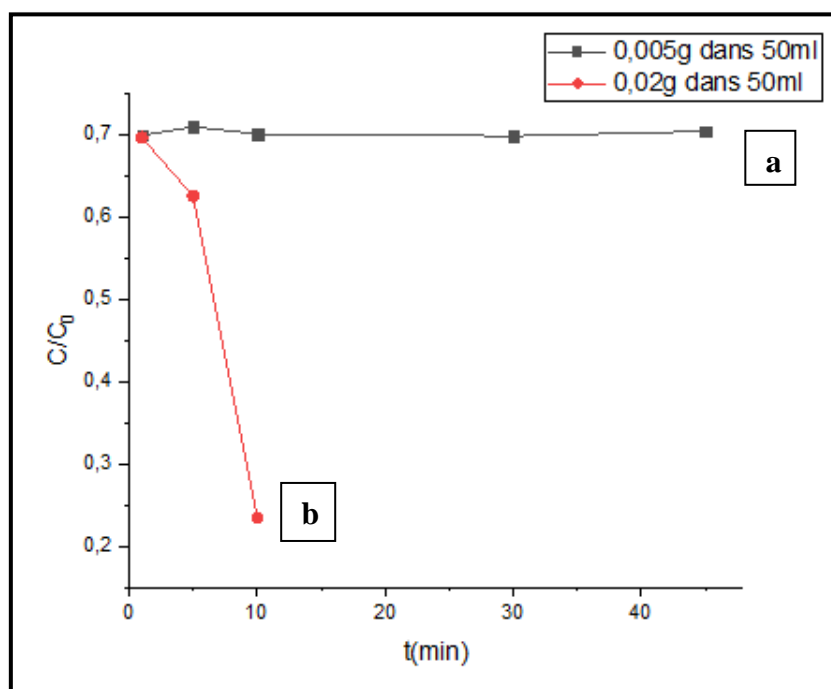


Figure IV.13 : Adsorption de Rhodamine 6G 30ppm en présence de support MCM 41 [Colorant]=30ppm, Volume=50 ml, a) [MCM-41]=0.1g.L⁻¹, b) [MCM-41]=0.4g.L⁻¹

On remarque que la masse meilleur pour l'adsorption de MCM-41 est de 0.005g car elle se stabilise dans 20ppm contrairement à 0.02g.

IV.1.3.3.b Adsorption de catalyseur ZnO

Dans cette partie, nous testerons l'adsorption des nanoparticules de ZnO synthétisés avec la méthode précipitation pour son efficacité sur la dégradation du colorant, aussi pour suivre l'absorption et le temps nécessaire pour se stabiliser.

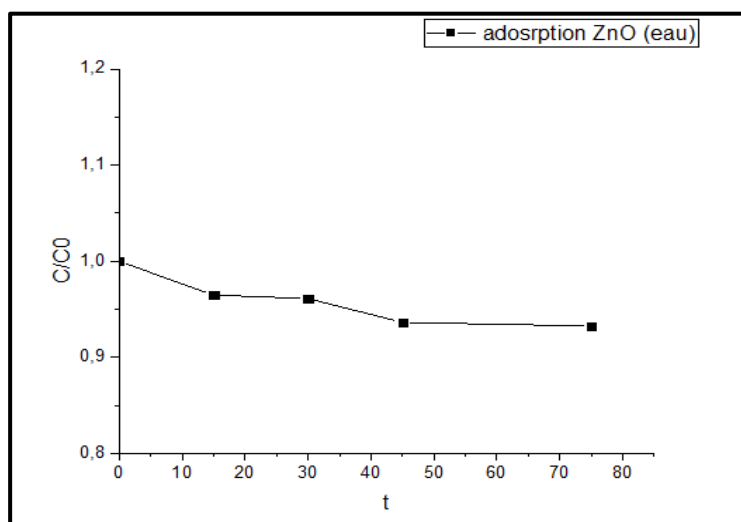


Figure IV.14 : Adsorption de Rhodamine 6G en présence des nanoparticules de ZnO (eau)

[Colorant]=20ppm , Volume=100 ml , [ZnO]=1g.L⁻¹

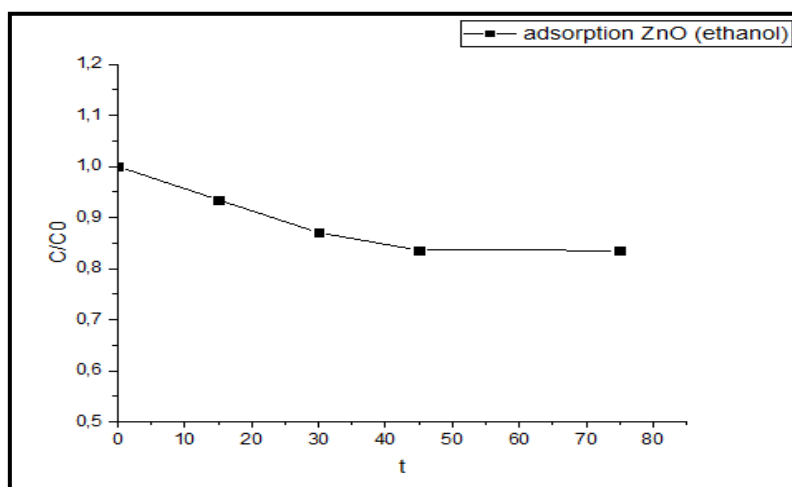


Figure IV.15 : Adsorption de Rhodamine 6G en présence des nanoparticules de ZnO (ethanol)

[Colorant]=20ppm , Volume=100 ml , [ZnO]=1g.L⁻¹

Au vu de ces résultats présentés dans les figures (IV.14 et IV.15) ci-dessus nous concluons que les deux catalyseurs sont idéaux pour l'adsorption de colorant.

L'analyse des courbes montre que l'adsorption se fait selon deux étapes. La première est rapide durant les premières minutes et la seconde est plus lente. La quantité adsorbée augmente avec le temps d'agitation pour atteindre un palier au bout de 50 min. Ce temps

Chapitre IV : Résultats et discussions

indique que l'équilibre d'adsorption est atteint. On peut attribuer ce comportement à la saturation des sites responsables de la fixation des molécules par des grains de l'adsorbant. Ainsi on peut considérer après équilibre $C=C_0$ et $t=t_0$ pour débiter les tests photocatalytiques.

IV.1.3.4 Teste photocatalyse

Après l'adsorption on va tester l'activité photocatalytique des différents catalyseurs synthétisés avec différentes méthodes. Les figures IV.15 et IV.16 représentent les résultats de la photocatalyse de ZnO eau et éthanol.

IV.1.3.4.a Activité catalytique de catalyseur massique (ZnO)

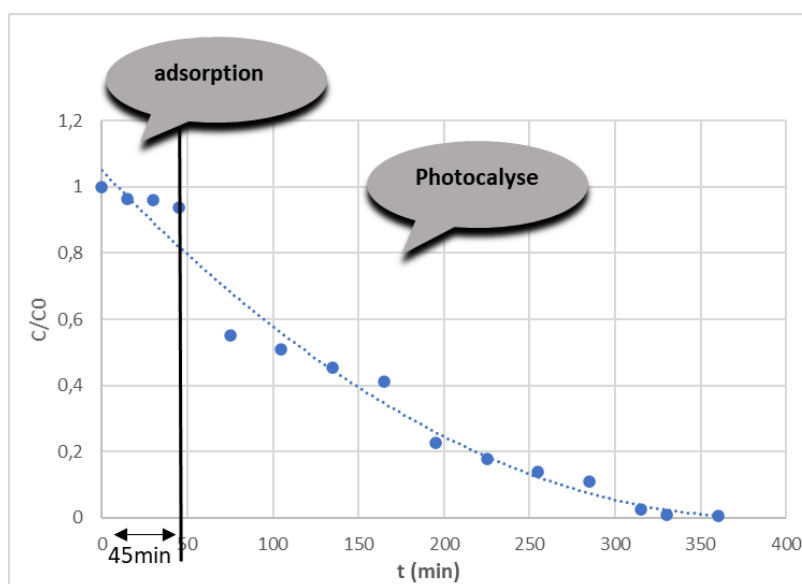


Figure IV.16 :Photocatalyse de Rhodamine 6G en présence des nanoparticules de ZnO (eau) [Colorant]=20ppm , Volume=100 ml , [ZnO]=1g.L⁻¹

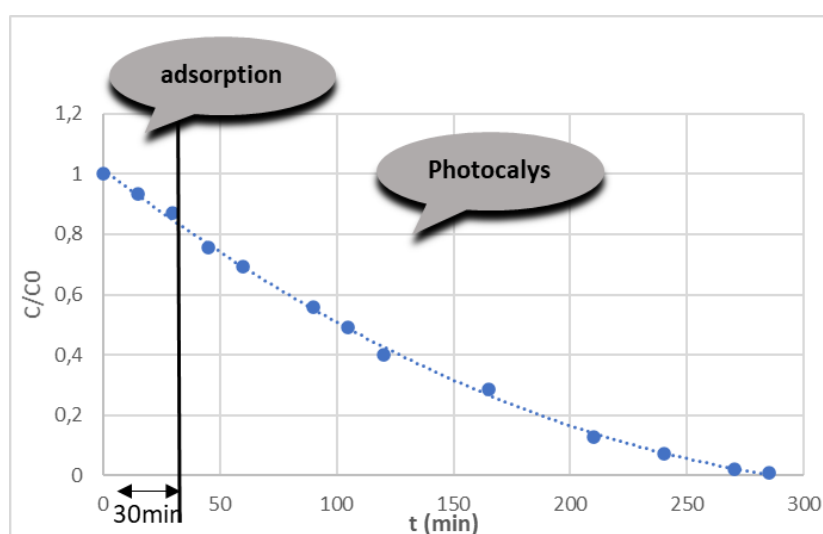


Figure IV.17 :Photocatalyse de Rhodamine 6G en présence des nanoparticules de ZnO (éthanol). [Colorant]=20ppm , Volume=100 ml , [ZnO]=1g.L⁻¹

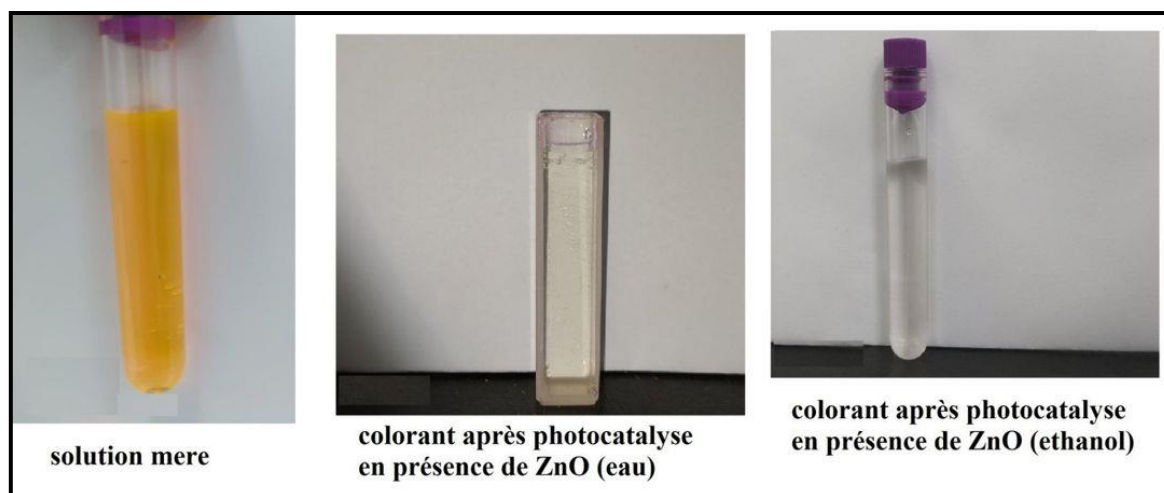


Figure IV.18 : dégradation de colorant à l'équilibre en présence des trois catalyseurs.

Comme on peut le voir à partir des résultats obtenus dans les figures ci-dessus, on note que les deux catalyseurs des nanoparticules de ZnO(ethanol et eau) ont donné de bons résultats en terme de photodégradation totale du colorant.

D'autre part, nous remarquons que la photodégradation du catalyseur des nanoparticules de ZnO(ethanol) est plus rapide en termes de temps par rapport au nanoparticules de ZnO (eau).

Ce qui nous mène à conclure que le catalyseur des nanoparticules de ZnO (ethanol) est meilleur pour la photodégradation de Rhodamine 6G.

Afin d'apprécier l'efficacité du traitement et mettre en valeur les résultats de la photodégradation, nous avons déterminé la constante cinétique k . La relation entre la concentration du colorant et le temps d'irradiation a été montrée sur les figures IV.18 et IV.19 puis les figures IV.20 et IV.21. On trace la cinétique de notre réaction en ordre 1 et 2 afin de comparer les facteurs de corrélation R^2 pour avoir à quel ordre obéit la réaction.

Chapitre IV : Résultats et discussions

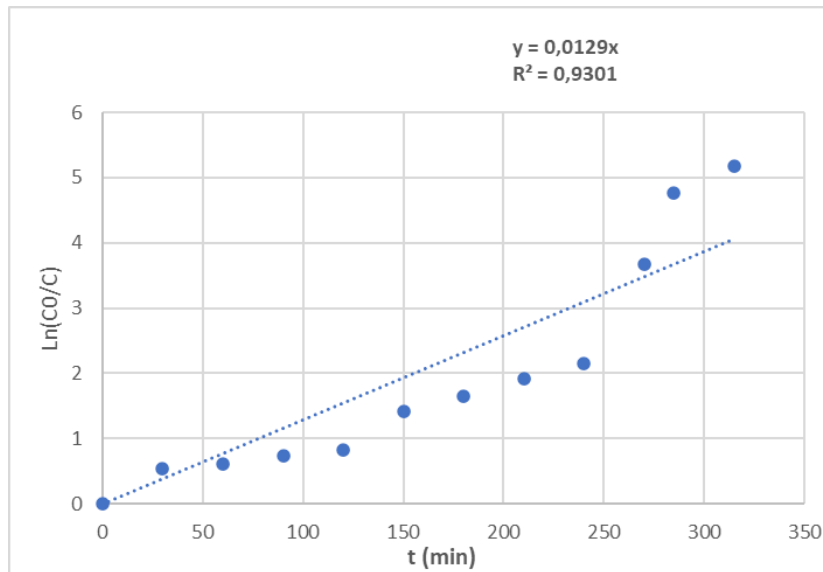


Figure IV.19 : Cinétique d'ordre 1 de la dégradation R6G sous irradiation en présence des nanoparticules de ZnO (eau). [Colorant]=20ppm , Volume=100 ml , [ZnO]=1g.L⁻¹

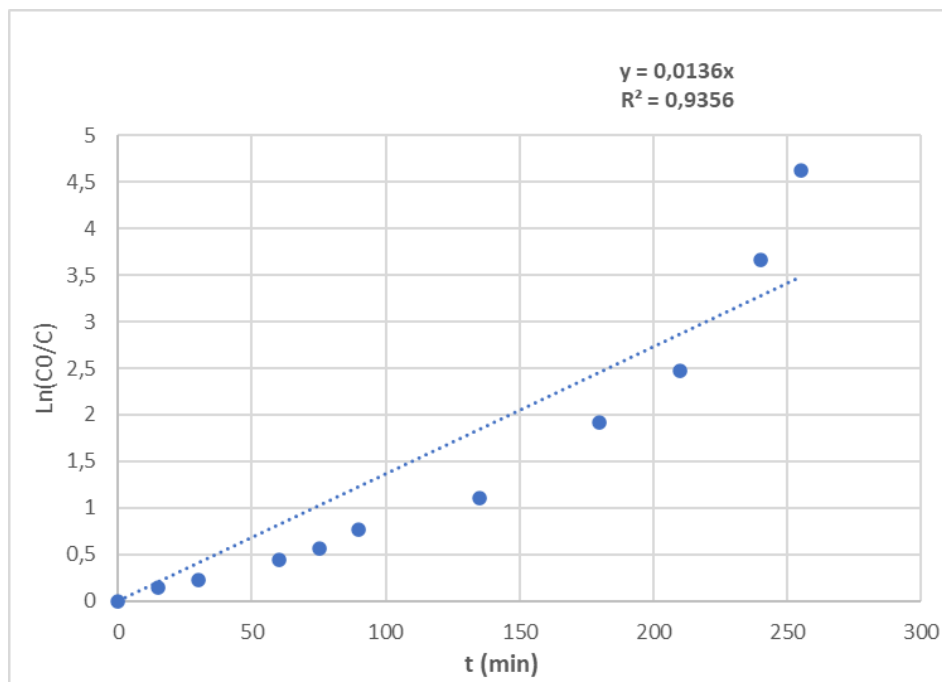


Figure IV.20 : Cinétique d'ordre 1 de la dégradation de R6G sous irradiation en présence des nanoparticules de ZnO (ethanol). [Colorant]=20ppm , Volume=100 ml , [ZnO]=1g.L⁻¹

Chapitre IV : Résultats et discussions

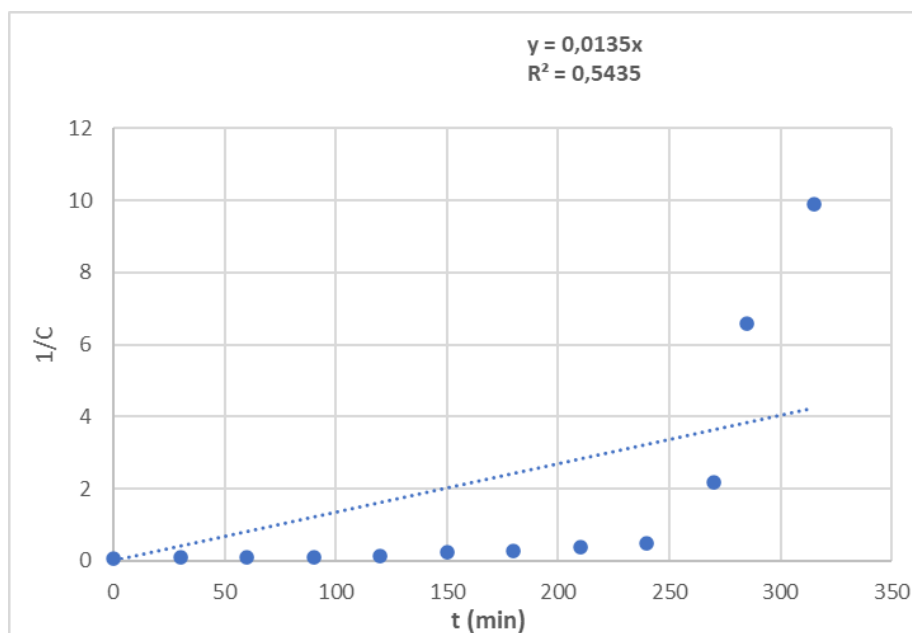


Figure IV.21 : Cinétique d'ordre 2 de la dégradation R6G sous irradiation en présence des nanoparticules de ZnO (eau). [Colorant]=20ppm , Volume=100 ml , [ZnO]=1g.L⁻¹

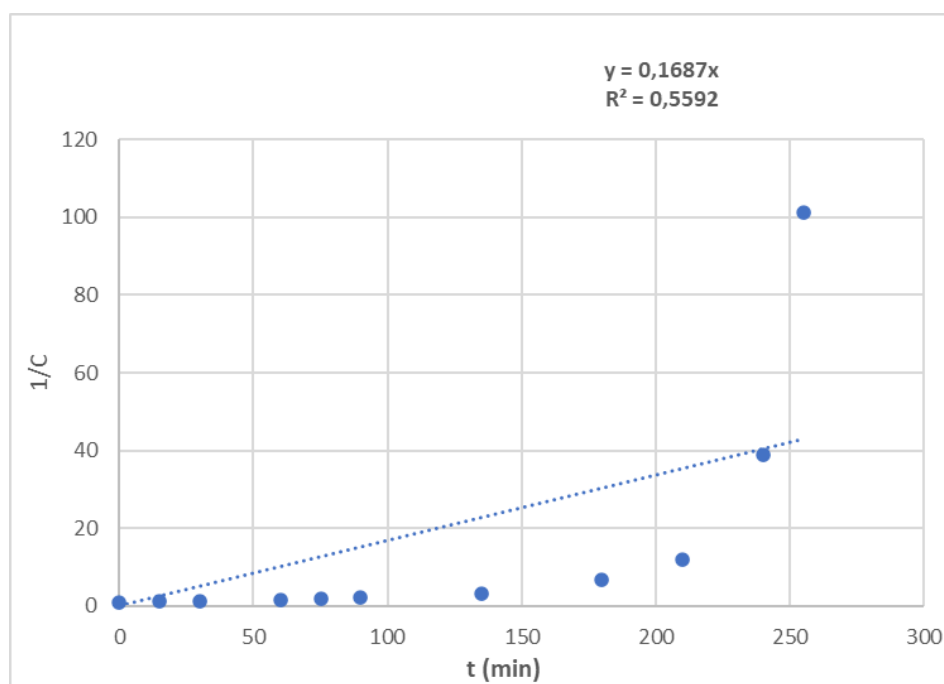


Figure IV.22 : Cinétique d'ordre 2 de la dégradation R6G sous irradiation en présence des nanoparticules de ZnO (éthanol). [Colorant]=20ppm , Volume=100 ml , [ZnO]=1g.L⁻¹

Comme on peut le voir dans les figures ci dessus, $\ln(C_0/C)$ est presque linéaire avec le temps d'irradiation t et R^2 de l'ordre 1 est supérieur de celle de l'ordre 2, ce qui signifie que la photo-dégradation du Rhodamine obéit aux règles d'un pseudo-premier ordre de la cinétique de la réaction.

Chapitre IV : Résultats et discussions

Tableau IV.2 : la constante du vitesse K dans le 1^{er} ordre et les facteurs de corrélation

Catalyseur	Constante de la vitesse K(s ⁻¹) 1 ^{er} ordre	les facteurs de corrélation R ²
ZnO eau	0.0129	0.9301
ZnO éthanol	0.0136	0.9356

Effet de lumière

Dans cette campagne d'expérience nous voulons évaluer les performances de la photocatalyse par rapport à la photolyse et l'adsorption du colorant sur notre catalyseur (nanoparticules de ZnO éthanol) et de quantifier la contribution de chaque phénomène dans l'abatement de la concentration dans les trois conditions suivantes :

1/ le colorant est exposé seulement aux rayons UV ; la photolyse de rhodamine a été effectuée dans un Becher exposé à une source de lumière proche UV.

2/ la 2^{ème} est mise en contact avec notre catalyseur (1g / L)

3/ ce colorant est mis en contact avec le catalyseur en présence des rayons UV

Cette figure représente le taux de dégradation de colorant qui été calculé avec la relation suivante :

$$\% \text{ taux de dégradation} = \frac{C_0 - C_f}{C_0} \cdot 100$$

C₀: concentration initiale de colorant (20ppm)

C_f: Concentration finale de chaque expérience (photolyse, adsorption, photocatalyse)

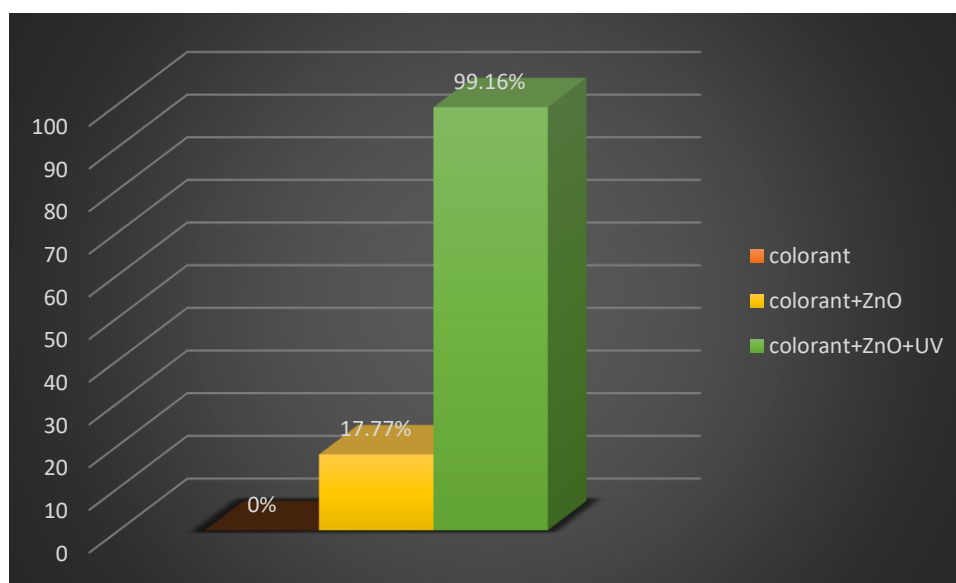


Figure IV.23 : diagramme à barres représente le taux de dégradation [Colorant]=20ppm , Volume=100 ml , [ZnO]=1g.L⁻¹

L'élimination du colorant par lumière proche UV (photolyse) est beaucoup plus faible par rapport à la photocatalyse et l'adsorption dont le pourcentage d'élimination est 0%.

La différence entre photocatalyse et adsorption est important car elle dépasse 90%.

L'avantage de la photocatalyse est de dégrader le colorant au lieu de le transférer d'une phase liquide à une phase solide dans le cas d'adsorption.

IV.1.3.4.b Activité catalytique de catalyseur supporté (ZnO/MCM-41)

Après l'adsorption de MCM-41 on va tester l'activité photocatalytique de catalyseur supporté par différents pourcentages de ZnO (40%, 50%, 70%, 90%). La figure IV.23 représente les résultats de la photocatalyse de ZnO/MCM-41.

Chapitre IV : Résultats et discussions

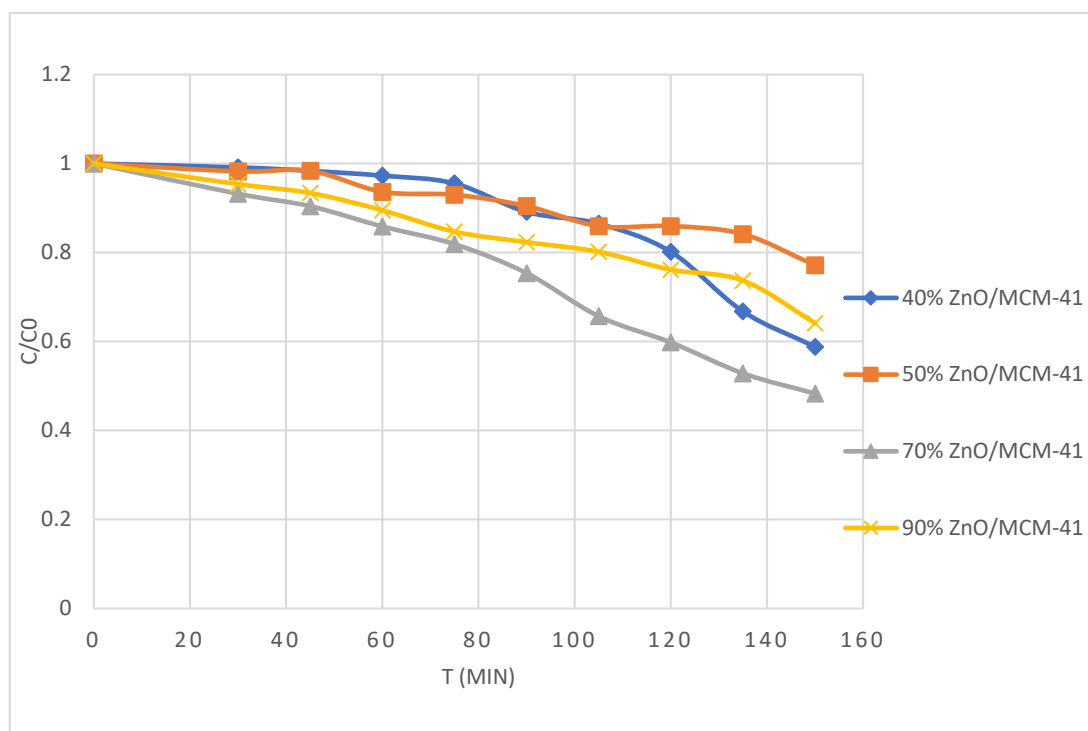


Figure IV.24 : Photocatalyse de Rhodamine 6G en présence de ZnO/MCM-41.
[Colorant]=30ppm , Volume=100 ml , [ZnO/MCM-41]=0.1g.L⁻¹

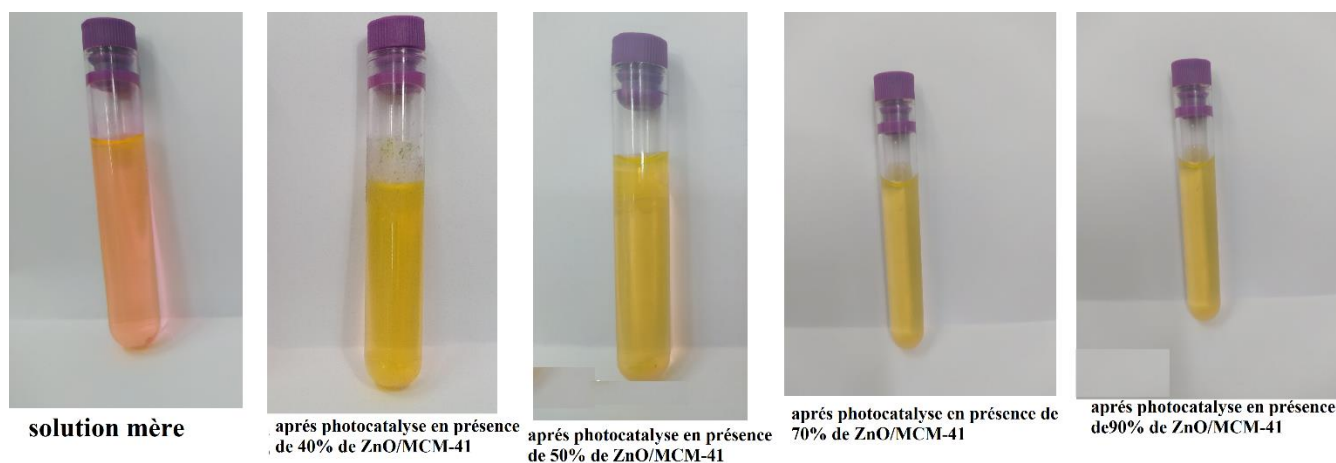


Figure IV.25 : dégradation de colorant en présence de catalyseur ZnO/MCM-41 avec différents pourcentages (40%, 50%, 70%, 90%).

Les résultats obtenus sont présentés dans les figures IV.23 et IV.24 montrent qu'au bout de 150 minutes de traitement les deux pourcentages (40% et 70%) ont bien dégradé le colorant par rapport aux autres pourcentages.

Pour confirmer ces résultats nous avons calculé les taux de dégradation de chaque pourcentage et sont mentionnées dans le tableau suivant :

Chapitre IV : Résultats et discussions

Tableau IV.3 : Taux de dégradation de chaque pourcentage au bous de 150min

%	40	50	70	90
Adsorption (1h)	20.701	20.68	20.67	20.65
Photodégradation après 150min	10.108	15.96	9.985	13.273
Taux de dégradation	51.17	22.82	51.69	35.72

Les résultats de tableau confirme que 50% et 90% dégrade peu de colorant au bous de 150 min par contre 40% et 70% on remarque qu'ils ont de bonnes performances.

Pour vérifier l'efficacité du traitement et mettre en valeur les résultats de la photodégradation de colorant en présence de catalyseur supporté (40% et 70%) , nous avons déterminé la constante cinétique k. La relation entre la concentration du colorant et le temps d'irradiation a été montrée sur les figures IV.25 et IV.26 puis les figures IV.27 et IV.28 .On trace la cinétique de notre réaction en ordre 1 et 2 pour comparer les facteurs de corrélation R^2 pour savoir à quel ordre obéit la réaction.

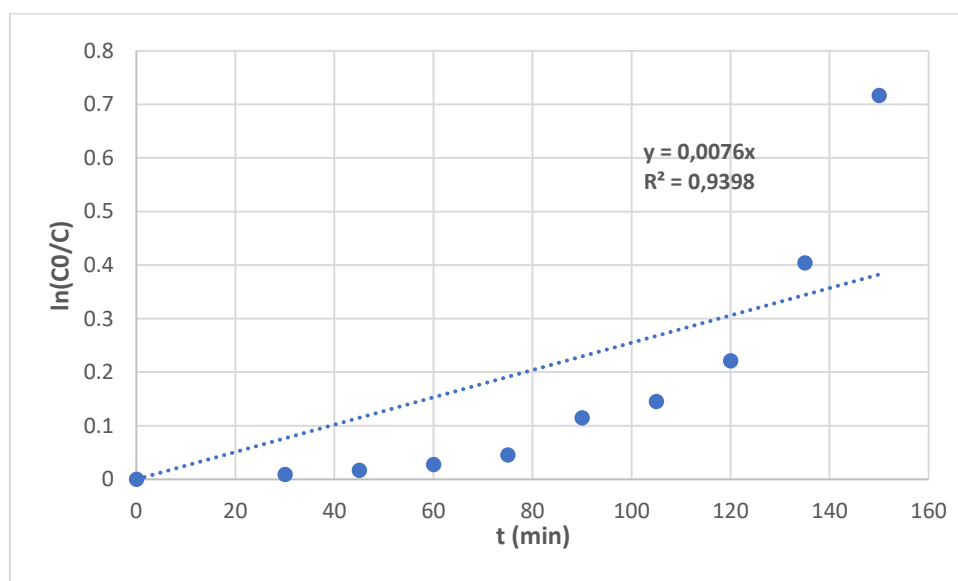


Figure IV.26 : Cinétique d'ordre 1 de la dégradation R6G sous irradiation en présence de ZnO/MCM-41 . [Colorant]=30ppm , Volume=100 ml , [ZnO/MCM-41]=0.1g.L⁻¹ , % = 40%

Chapitre IV : Résultats et discussions

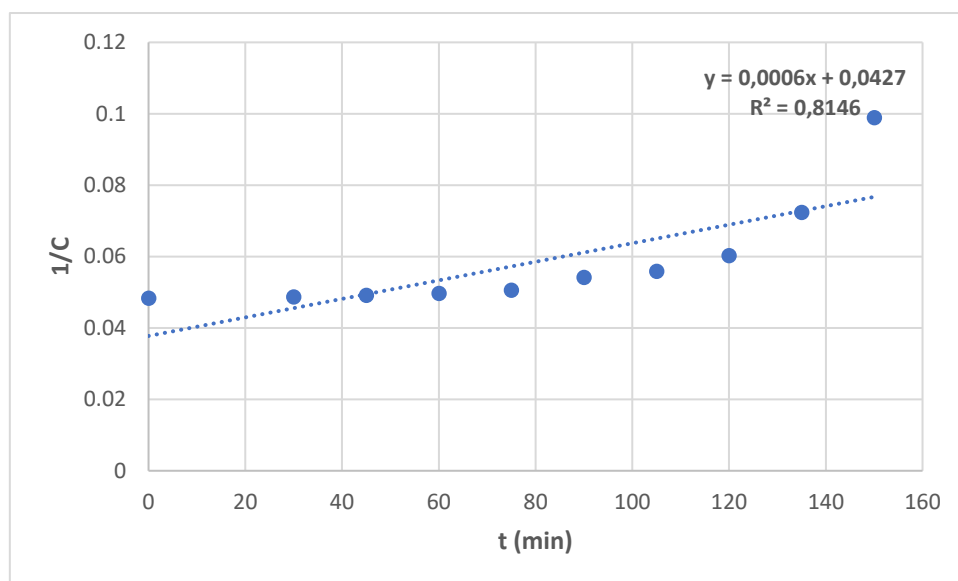


Figure IV.27 : Cinétique d'ordre 2 de la dégradation R6G sous irradiation en présence de ZnO/MCM-41 . [Colorant]=30ppm , Volume=100 ml , [ZnO/MCM-41]=0.1g.L⁻¹ , % = 40%

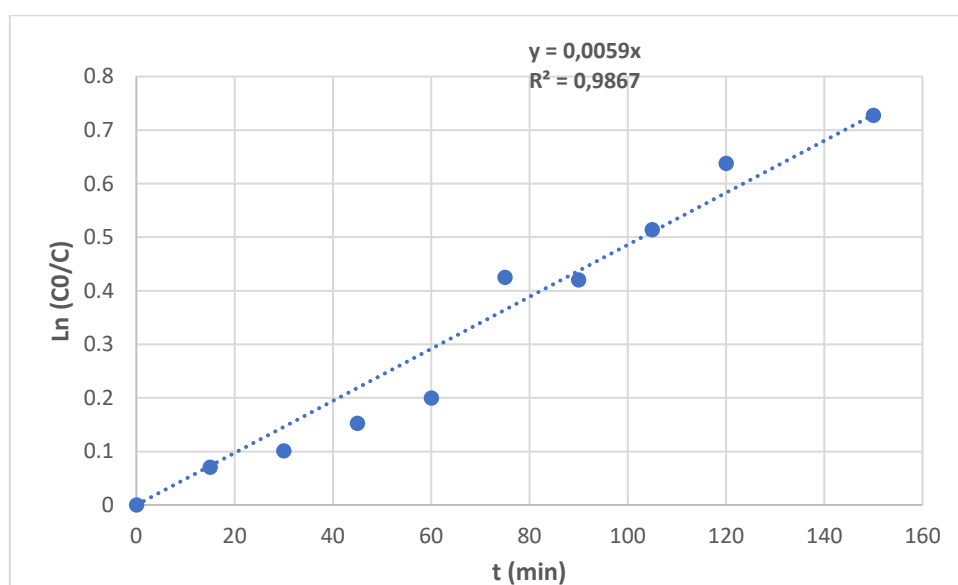


Figure IV.28 : Cinétique d'ordre 1 de la dégradation R6G sous irradiation en présence de ZnO/MCM-41 . [Colorant]=30ppm , Volume=100 ml , [ZnO/MCM-41]=0.1g.L⁻¹ , % = 70%

Chapitre IV : Résultats et discussions

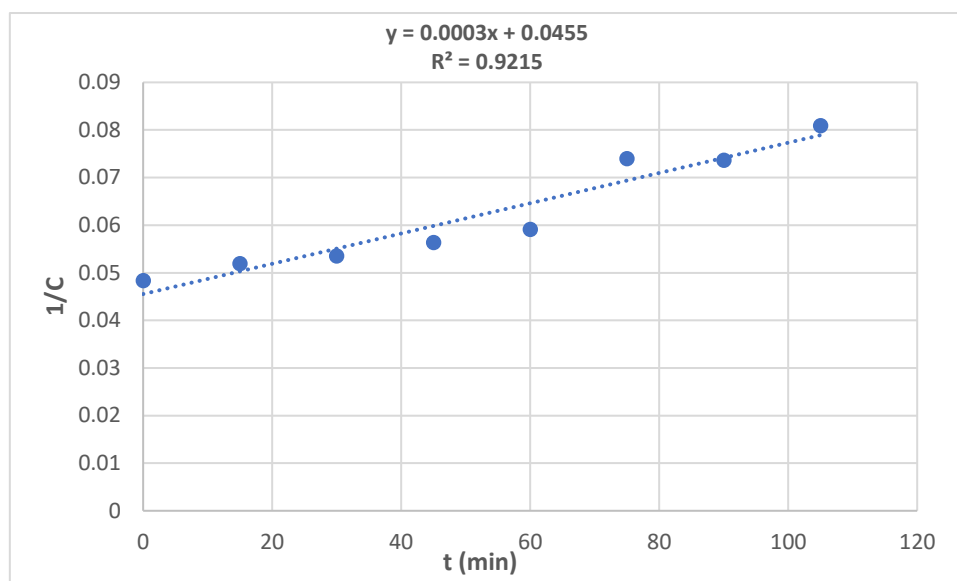


Figure IV.29 : Cinétique d'ordre 2 de la dégradation R6G sous irradiation en présence de ZnO/MCM-41 . [Colorant]=30ppm , Volume=100 ml , [ZnO/MCM-41]=0.1g.L⁻¹ , % = 40%

Comme on peut le remarquer dans les figures ci dessus, $\ln(C_0/C)$ est presque linéaire avec le temps d'irradiation t , et R^2 de l'ordre 1 est supérieur de celle de l'ordre 2, ce qui signifie que la photo-dégradation du Rhodamine en présence de ZnO/MCM-41 (40% et 70%) obéit aux règles d'un pseudo-premier ordre de la cinétique de la réaction.

La constante de vitesse de deux pourcentage (40% et 70%) est presque la même comme montre le tableau IV.4

Tableau IV.4 : la constante du vitesse K dans le 1^{er} ordre et les facteurs de corrélation

% de ZnO/MCM-41	Constante de la vitesse $K(s^{-1})$ 1 ^{er} ordre	Les facteurs de corrélation R^2
40%	0.0076	0.9398
70%	0.0059	0.9867

A travers les résultats obtenus dans ce travail, on peut être sûr que le catalyseur supporté (ZnO/MCM-41) et mieux que massique (ZnO seul).

Aussi on peut dire que MCM-41 c'est un bon support pour notre catalyseur ZnO.

D'autre part les pourcentages de ZnO imprégné sur MCM-41 ont leurs propres effets sur la photo-dégradation de colorant.

Où l'on constate que la masse de ZnO/MCM-41 (0.1g/L) est dix fois moins que ZnO seul (1g/L), mais il a pu dégrader le colorant jusqu'à 50%.

**CONCLUSION
GENERALE**

Conclusion Générale

Ce travail a porté sur l'étude de la performance de catalyseur massique (seul) et le catalyseur supporté (ZnO/MCM-41), ces derniers ont été utilisés pour l'étude de la photodégradation de colorant organique (Rhodamine 6G). Cette étude nous a permis d'examiner la performance des deux catalyseurs.

Dans une première partie, nous avons présenté le montage expérimental de support MCM-41 puis le montage de catalyseur massique suivi par un montage de catalyseur supporté ZnO/MCM-41. La 2^{ème} partie est consacré à la réaction de photodégradation de polluant organique.

Une étude comparative entre les différents procédés d'élimination de polluant : l'adsorption, la photolyse et la photocatalyse, a montré que la photocatalyse s'avère être le procédé le plus performant pour leurs éliminations.

Concernant la méthode d'imprégnation, une meilleure dégradation de R6G a été observée au cours du temps. Il est toutefois important de signaler que le catalyseur supporté montre un effet photocatalytique plus intéressant que l'oxyde de zinc comparé par la quantité du ZnO nécessaire pour une dégradation totale qui nécessite **1g/L** par rapport au ZnO/MCM-41 **0.1g/L** (dix fois inférieur).

Et comme perspectives ;

- Synthétiser le support (MCM-41) sans autoclave hydrothermale.
- Doper le catalyseurs (ZnO/MCM-41) pour diminuer la GAP.
- Finalement il serait particulièrement intéressant d'envisager des essais sur des eaux usées réelle provenant des Stations de traitement des eaux ou bien rejets industriels.

Bibliographie

- [1] Wang S., Y. Boyjoo., A. Choueib., H. Zhu. Removal of dyes from solution using fly ash and red mud. *Water Research*, 39 (2005) 129–138.
- [2] Al-Duri, Prediction of binary compound isotherm for adsorption on heterogeneous surfaces. *Biotechnol Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 53 (1992) 345–352.
- [3] Basturk, E., Karatas, M., “Décolorization of anthraquinone dye Reactive Blue 181 solution by UV/H₂O₂ process”, *Journal of Photochemistry. Photobiology: A chemistry*, V.299, (2015), 67-72.
- [4] D.B. Miklos, C. Remy, M. Jekel, K.G. Linden, J.E. Drewes, U. Hübner, Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment - A critical review, *Water Res.* 139 (2018) 118-131.
- [5] N. Villota, J. M. Lomas, L. M. Camarero, Kinetic modelling of water-color changes in a photo-Fenton system applied to oxidate paracetamol, *J. Photoch. and Photob. A: Chem.* 356 (2018) 573–579.
- [6] Q. Dai, J. Wang, J. Yu, J. Chen, J. Chen, Catalytic ozonation for the degradation of acetylsalicylic acid in aqueous solution by magnetic CeO₂ nanometer catalyst particles, *Appl. Catal., B: Env.* 144 (2014) 686-693.
- [7] X. Lei, Y. Cao, Q. Chen, X. Ao, Y. Fang, B. Liu, ZIF-8 derived hollow CuO/ZnO material for study of enhanced photocatalytic performance, *Colloids Surf., A: Physicoch. and Eng. Asp.* 568 (2019) 1-10
- [8] Vaidya et Datye , Environmental pollution during chemical processing of synthetic fibres. *Colourage* 14 (1982), 3-10
- [9] Tan et al. 2008 Adsorption of basic dye on high-surface-area activated carbon prepared from coconut husk: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Journal of Hazardous Materials* 154 (2008), 337–346
- [10] Brown et Laboureur , The degradation of dyestuffs: Part I. Primary biodegradation under anaerobic conditions, *Chemosphere* 12 (1983) 397-404.
- [11] Perrin R, pierre S.J., "Chimie industrielle " 2eme édition, France (1999).
- [12] Guivarch E., "Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par le procédé électrochimique d'oxydation avancée « Electro-Fenton ». Application à la minéralisation des colorants synthétiques". Thèse de Doctorat, Université de Marne-la-Vallée France, (2004).
- [13] Barka N., "L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté". Thèse Université Ibn Zohr Agadir Maroc, N°65, p40-65, (2008).

- [14] Bousnoubra, I. étude comparative de la photodégradation du vert de méthyle par divers procédés photochimiques en milieu aqueux, mémoire magistère, université mentouri constantine Algérie (2010).
- [15] Chavan, R.B., 16 Environmentally friendly dyes A2 - Clark, M, in Handbook of Textile and Industrial Dyeing. 2011, Woodhead Publishing: p. 515-561.
- [16] Lin et Lin 1993, Treatment of textile waste effluents by ozonation and chemical coagulation. Water Research 27, (1993), 12, 1743-1748.
- [17] M. Kositzki, A. Antoniadis, I. Poulis, I. Kiridis, S. Malato, Sol. Energy 77 (2004) 591-600.
- [18] Fatima Zahra Saidi., "Elimination du bleu de méthylène par des procédés d'oxydation avancé". Mémoire de magister Université Abou Bakr Belkaid Tlemcen Algérie, (2013).
- [19] Santé Canada, Chloration de l'eau, votre santé et vous, mars (1999).
- [20] P.R. Gogate, A.B. Pandit A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. Adv. Environ. Res., 8, (2004) 501-551.
- [21] G. Mascolo, R. Ciannarella, L. Balest, A. Lopez, Effectiveness of UV-based advanced oxidation processes for the remediation of hydrocarbon pollution in the groundwater: A laboratory investigation, J. Haz. Mat, 135 (2008) 1138-1145.
- [22] S. Helali, Application de la photocatalyse pour la dégradation des polluants chimiques et bactériologiques dans l'eau en utilisant des catalyseurs irradiés par des photons de lumière naturelle ou artificielle (UV-A/UV-B), Université Claude Bernard-Lyon I, 2012.
- [23] Oppenlander., Photochemical Purification of Water and Air. Advanced Oxidation Processes (AOPs): Principles, Reaction Mechanisms, Reactor Concepts. Wiley-VCH, 353-368) 2003.
- [24] G.Crini., P-M.Badot., N.Morin-Crini., G.Torri., "Les principales techniques d'épuration des eaux industrielles polluées". Presse universitaire de Franche-Comté, France, (2007).
- [25] Bouafia Souad., "Dégradation des colorants textiles par des procédés d'oxydations avancés basé sur le procédé Fenton". Thèse de Doctorat, Université Saad Dahlab, Blida, Algérie (2010)
- [26] D.F. Ollis, H. Al-Ekabi, Book of Photocatalytic purification and treatment of water and air (1993)
- [27] P.M. Badot, G. Crini; Traitement et épuration des eaux industrielles polluées: Procédés Membranaires, bioadsorption et oxydation chimique ; Presses Université Franche – Comté (2007) 339
- [28] G. Scacchi, B. Bouchy, J.F. Foucaut, O. Zahraar. Cinétique et catalyse. Paris : Tec&Doc , Lavoisier, 1996.

- [29] A. Atyaoui, Elaboration de TiO₂ sous forme de couche mince dopée et nanotubulaire: caractérisation électrochimique et performance photocatalytique, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, 2013
- [30] M. Samadi, M. Zirak, A. Naseri, E. Khorashadizade, A.Z. Moshfegh, Thin Solid Films 605 (2016) 2-19
- [32] N. Guettaï, H. Ait Amar (2005), L. Vulliet et al (2003), H. Sleiman et al (2007), H. Lin et al (2009). [15] S. Bouzaida et al (2004), N. Guetaï, Part II (2005), F. Zhan et al. (1998), W. Liu et al (1999), A. Thyagarajan, G. Madras (2007)
- [33] S. Chatterjee, S. Sarkar, S.N. Bhattacharyya, Photodegradation of phenol by visible light in the presence of colloidal Fe₂O₃, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 81 (1994) 199-203.
- [34] Daneshvar, Khataee A.R., Rasoulifard M.H., Photocatalytic degradation of the insecticide diazinon in the presence of prepared nanocrystalline ZnO powders under irradiation of UV-C light, Sep. Purif. Technol., 58, (2007), 91–98.
- [35] KEAV, S. (2010). Activité et stabilité de catalyseurs métalliques supportés sur oxydes testés en oxydation voie humide du phénol. 1–214.
- [36] T. Jacobsson, Synthesis and characterization of ZnO nanoparticles, 1,2009,58-60.
- [37] Özgür, Alivov Y.I., Liu C., Teke A., A comprehensive review of ZnO materials and devices, J. Appl. Phys., 98, (2005), 1–103.
- [38] Ralph, The structure of crystals, J. Struct. Chem., 1, (1963), 111.
- [39] Preston, Bechstedt F., Chai J., Durbin S.M., Band structure of ZnO from resonant x-ray emission spectroscopy, Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys., 78 (2008) 3–6.
- [40] N. CHAHMAT, « Traitement de l'oxyde de zinc et étude de ses propriétés physicochimiques superficielles », Thèse de Doctorat, Université Badji Mokhtar -Annaba, Algérie, 2014.
- [41] H.T. Fan, S.S. Pan, X.M. Teng, C. Ye, G.H. Li and L.D. Zhang, Thin Solid Films, 513(2006) 142.
- [42] R.I. Badran, A. Umarc, S. Al-Heniti, A. Al-Hajryd and T. Al-Harbia, Journal of Alloys and Compounds, 508 (2010) 375–379.
- [43] CHALAL Nabila, «Utilisation des matériaux siliciques mésoporeux: Elimination et piégeage des contaminants.»; université d'Oran Algérie 1-juin 2015.
- [44] IUPAC, Manual of Symbols and Terminology, Appendix 2, Colloid and Surface Chemistry, Pure Appl. Chem. 1972, 31, 578

- [45] E.M.Flanigen., Molecular-Sieve Zeolite Technology-The 1st 25 Years, Pure Applied Chem., 52 (1980) 2191.
- [46] Ali Eftekhari, « Ordered mesoporous materials for lithium-ion batteries », Microporous and Mesoporous Materials, vol. 243, mai 2017, p. 355-369.
- [47] C. Yuan, W.H. Juan, X.Z. ning , C.A.O. Yuan, W.E.I. Hong-juan, X.I.A. Zhi-ning, Trans. Nonferrous Met. Soc. China 19(2009)656–664.
- [48] F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, M. Froba, Angew. Chemie Int. Ed. 45 (2006) 3216–3251.
- [49] J.S.Beck.,J.C.Vartuli,W.J.Roth,M.E.Leonowicz,C.T.Kresge,K.D.Schumitt,C.T.W.Chu,D.Hlson,E.W.Sheppard,S.B.Mccullen,J.B.Higgins,andJ.L.Schlenker, J. Am. Chem. Soc., V114 (1992), 10834.
- [50] Sunil Kumar, M.M. Malik and Rajesh Purohit, Synthesis Methods of Mesoporous Silica Materials (2017) 350–357.
- [51] K. Niesz, P. Yang, G. A. Somorjai, Chem. Commun. 15(2005)1986–1987.
- [52] CHANG-SIK HA SUNG SOO PARK, Periodic Mesoporous Organosilicas Preparation, Properties and Applications P 2,3 15-20.
- [53] Paulin BUCHWALTER, synthèse et caractérisation de nanoparticules de phosphore de cobalt dans des solides mésoporeux organisés, thèse de doctorat (octobre 2013).
- [54] Y. Yamauchi, K. Kuroda, Chem. Asian j. 3(2008)664–676.
- [55] B.L. Newalkar, S. Komarneni, H. Katsuki, Chem. Commun. (2000)2389–2390.
- [56] Y. Yao, M. Zhang, J. Shi, M. Gong, H. Zhang, Y. Yang, Mater. Letters 48 (2001) 44–48.
- [57] LAAZ IMENE, « Synthèses et Modifications des Matériaux Mésoporeux : Application à l'Adsorption des Colorants », 2016/2017
- [58] T. Sano, K. Doi, H. Hagimoto, Z. Wang, T. Uozumi and K. Soga, Chem. Commun., 1999, 125, 777-784.
- [59] M. Grun, A. A.Kurganov, S.Schacht, F. Schuth and K. K. Unger, J. Chromato, A, 1996, 740, 1-9.
- [60] M. Raimondo, P. M. Sinibaldi, A. D. Stefanis and A. A. G. Tomlinson.,Chem. Commun. 1997, 1343-1344.
- [61] H. J. Shin, R. Ryoo, M. Kruk and M. Jaroniec, Chem. Commun, 2001, 349-350.
- [62] K. J. Edler, P. R. Reynolds, P. J.Branton, F. R.Trouw and J. W. White, J. Chem. Soc.,Faraday Trans, 1997, 93, 1667-1674.
- [63] Kévin Zimny. Cristaux liquides, empreinte pour la préparation de matériaux mésoporeux organisés :application à la synthèse d'oxyde de titane nanocristallin. Autre. Université Henri Poincaré – Nancy 1, 2010.







- [64] SANA ALAHMADI ,Modification of Mesoporous Silica MCM-41 and its Applications, Department of Chemistry, Taibah University, Al-Madinah Al-Munawwarah Saudi Arabia. March 2012.
- [65] DJOUAK Ahlem, FERKOUN Afaf, Optimisation des conditions d'extraction de la silice d'une biomasse et son utilisation dans la synthèse de la silice mésoporeuse (MCM-41), Université de saad dahleb Blida, Algérie (2020).
- [66] Michelot.A,immobilisation de catalyseurs sur un support solide inorganique à l'aide d'une chaîne moléculaire afin de permettre leur recyclage, thèse de doctorat,2015. 44-48
- [67] LAIDI Rachida, BOUKHELF Youcef ; Etude structurale et texturale des catalyseurs à base du Nickel et de terres rares préparés par imprégnation et sol-gel (contribution à la conversion catalytique des hydrocarbures) université Akli Mohand Oulhadj-Bouira Algérie (2018).
- [68] Phalipur.j.une nouvelle voie de synthèse d'oxydes : application aux verres l'industrie céramique 1987,n81,n2,p11-18.
- [69] Y. Tanaka, T.Takeguchil, R. Kikuchi, K. Eguchi; Appl. catal. A. 279,59(2005).
- [70] Serge Desportes, Imprégnation en voie sèche en lit fluidisé application à la synthèse de catalyseurs supportés, l'institut national polytechnique de Toulouse France (2005)
- [71] C.N Satterfield, Heterogeneous Catalysis in Practice Chap.4, MC-Graw-Hill, 1980.
- [72] N.Sahli.C. Petit,A.C.Roger ,A. Kiennemann,S. Libs:M.M. Bettaharcatal,today 113,187 (2006).
- [73] Xuz, Liy. ZhangJ, Chang ,Zhou R, Duan Z Applcatal Agen 210 (2001)45.
- [74] KEAV, S. (2010). Activité et stabilité de catalyseurs métalliques suportés sur oxydes testés en oxydation voie humide du phénol. 1–214.
- [75] I.W.C.E. Arends et R.A. Shelton, Activities and stabilities of heterogeneous catalysts in selective liquid phase oxidations: recent developments, Appl. Catal. A: Gen., 212, 175- 187, 2001.
- [76] M.J. D'Aniello Jr., D.R. Monroe, C.J. Carr et M.H. Krueger, The Redispersion of Sintered Pt, Rh and Pt/Rh Catalysts, J. Catal., 109, 407-422, 1988.
- [77] M. Ozawa, M. Kimura et A. Isogai, The application of Ce-Zr oxide solid solution to oxygen storage promoters in automotive catalysts, J. Alloys Compd, 193, 73-75, 1993.
- [78] P. Ammendola, R. Chirone, G. Ruoppolo et G. Russo, Regeneration of spent catalysts in oxy-combustion atmosphere, Exp. Therm. Fluid Sci., 34, 262-268, 2010.
- [79] I.V. Kozhevnikov, S. Holmes et M.R.H. Siddiqui, Coking and regeneration of H3PW12O40/SiO2 catalysts, Appl. Catal. A: Gen., 214, 47-58, 2001.
- [80] G.J. Hutchings, R. Hunter et L. Jansen Van Rensburg, Methanol and Dimethyl Ether Conversion to Hydrocarbons using Tungsten Trioxide/Alumina as Catalyst, Appl. Catal., 41, 253-259, 1988.

- [81] R. Klingmann, R. Josl, Y. Traa, R. Gläser et J. Weitkamp, Hydrogenative regeneration of a Pt/La-Y zeolite catalyst deactivated in the isobutane/n-butene alkylation, *Appl. Catal. A: Gen.*, 281, 215-223, 2005.
- [82] G.J. Hutchings, R.G. Copperthwaite, T. Themistocleous, G.A. Foulds, A.S. Bielovitch, B.J. Loots, G. Nowitz et P. Van Eck, A comparative study of reactivation of zeolite Y using oxygen and ozone/oxygen mixtures, *Appl. Catal.*, 34, 153-161, 1987.
- [83] D.P. Ivanov, V.I. Sobolev et G.I. Panov, Deactivation by coking and regeneration of zeolite catalysts for benzene-to-phenol oxidation, *Appl. Catal. A: Gen.*, 241, 113-121, 2003.
- [84] Sadoudi Hamza « Synthèse et caractérisation de matériaux mésoporeux de composition SiO₂ type MCM-41, Application dans l'adsorption de l'acide benzoïque » Université Saad Dahleb Blida, Algérie, 2015
- [85] Manjula G. Nair, M. Nirmala, K. Rekha, A. Anukaliani « Structural, optical, photocatalytic and antibacterial activity of ZnO and Co doped ZnO nanoparticles » : *Materials Letters*, 65 (2011) 1797-1800.
- [86] Biju Mani Rajbongshi, S.K. Samdarshi « Cobalt-doped zinc blende-wurtzite mixed-phase ZnO photocatalyst nanoparticles with high activity in visible spectrum » journal, Solar and Energy Materials Laboratory, Department of Energy, Tezpur University, Tezpur 784028, Assam, India, 2014.
- [87] Anne-Sophie Bernard et al. Dunod, *Techniques expérimentales en chimie*, 2012.
- [88] Spectroscopie UV-Visible, Analyse instrumentale, Université Ferhat Abbas Sétif-1, Algérie, 2019-2020
- [89] R. Guinebrière ; Diffraction des rayons X sur échantillons polycristallins, Edition Lavoisier, 2006, Paris, p.287.
- [90] Bruno IMBERT, Etude de la formation du siliciure de nickel-platine intégré dans la fabrication de transistors CMOS pour les technologies 65 et 45 nm, Institut polytechnique de Grenoble, France 2009.
- [91] BRAHAMI Abdessamad, these doctorat : Etude de l'influence du couplage entre les caractéristiques mécaniques et les sollicitations appliquées sur le comportement en fatigue des alliages d'aluminium, Université Djilali Liabes de Sidi Bel Abbès, Algérie 2018
- [92] Mariam Karaki, Matériaux à porosité contrôlée sulfonés : Synthèse, Caractérisation, Etude des propriétés catalytiques, thèse de doctorat, Juillet 2013.
- [93] Analyse chimique: méthodes et techniques instrumentales modernes. Francis Rouessac, Annick Rouessac, Daniel Cruché, 6ème édition, Dunod, Paris, 2004
- [94] Analytical Chemistry. Séamus P., J. Higson, Oxford University Press, 2003
- [95] Springer Handbook of Materials Measurement Methods. Horst Czichos, Tetsuya Saito, Leslie Smith (Eds.), Springer, 2006
- [96] Analyse structurale et chimique des matériaux. J.-P. Eberhart, Dunod (Paris), 1997
- [97] Dean's Analytical Chemistry Handbook. Patnaik, McGraw_Hill, New York, 2004

- [98] Analyse chimique quantitative de Vogel. J. Mendham, R.C. Denney, J.D. Barnes, M.J.K. Thomas, 6ème édition, De Boeck Université, 2005
- [99] Techniques spectroscopiques d'analyse / Spectrométrie de fluorescence atomique. Philippe Galez, Mesure Physique Annecy – MPh2 SE3 ME3, 2011
- [100] BOUAROURI KATIBA, Synthèse et Caractérisation de composés mixtes organo-inorganiques nanostructurés. Application dans le domaine des nanocomposites, thèse magister, Université Ferhat Abbas-Setif, Algérie
- [101] Magamou Gueye, Caractérisation par infrarouge à transformée de Fourier des réactions chimique entre post-décharges et précurseurs organosiliciés : cas du 3 aminopropyltriéthoxysilane (APTES). Université de Lorraine, 2016.France
- [102] DWI PUTRA WIJAYA¹, WEGA TRISUNARYANTI¹, Synthesis and Characterization Of K₂O/MCM-41 (Mobil Composition of Matter No. 41) from Lapindo Mud by Sonochemical Method for Transesterification Catalyst of Used Cooking Oil, ¹Department of Chemistry, Faculty of Mathematic and Natural Sciences, Universitas Gadjah Mada, Sekip Utara Bulaksumur, Yogyakarta, 55281, Indonesia.2018
- [103] Satyanarayana Talam,¹ Srinivasa Rao Karumuri, Synthesis, “Characterization, and Spectroscopic Properties of ZnO Nanoparticles”, Department of Electronics and Instrumentation Engineering, Lakireddy Bali Reddy College of Engineering (Autonomous), Mylavaram 521230, India, 2012.

Annexe A

Tableau A.1 : les appareils utilisés

<p align="center">Centrifugeuse (EPPENDORF 5804)</p>	<p align="center">Etuve (MEMMERT)</p>	<p align="center">Four à calcination (NABERTHERM B180)</p>
		
<p>Pour la séparation de phase entre solide et liquide.</p>	<p>Sécher des différents matériaux pour éliminer la phase liquide.</p>	<p>Retirer certains matériaux indésirables.</p>
<p align="center">Agitateur magnétique chauffant</p>	<p align="center">Balance (OHAUS)</p>	<p align="center">Micropipette</p>
		
<p>Assurer l'homogénéisation de milieu et un chauffage contrôlé.</p>	<p>Peser avec précision différents quantité des produits chimiques.</p>	<p>Pour prélever des faibles volumes de liquide.</p>
<p align="center">Réfrigérant</p>	<p align="center">Autoclave Hydrothermal</p>	<p align="center">pH mètre (HANA HI 2210)</p>
		
<p>Pour condenser les vapeurs ou pour refroidir ou chauffer un liquide.</p>	<p>Travailler sous pression avec une longue dureté.</p>	<p>Mesurer le pH</p>

Annexe B

Figure B.1 : Appareil de DRX



Figure B.2 : Appareil de FTIR

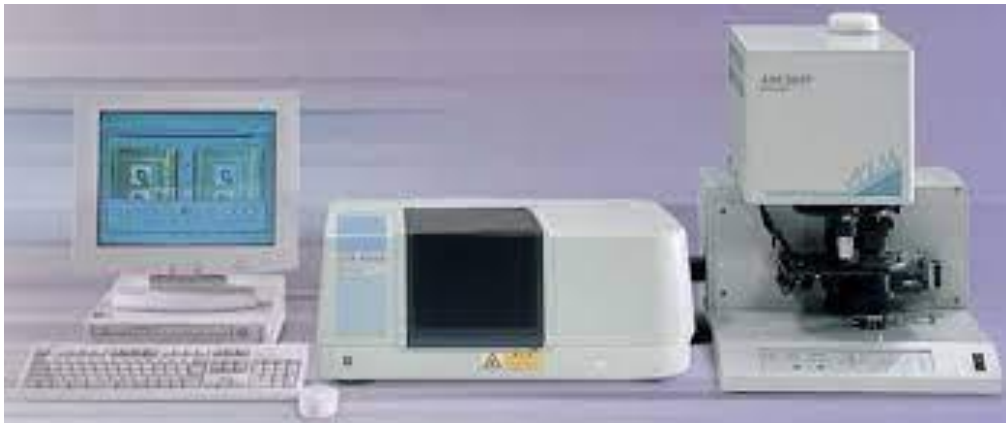


Figure B.3 : Appareil de BET

