

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE SAAD DAHLAB-BLIDA 1

Faculté de technologie

Département de Génie des procédés



Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER EN GENIE DES PROCEDES

Spécialité : Génie des procédés des matériaux

Intitulé du mémoire

**Effet du dopage des photo catalyseur ZnO /x sur la
bande interdite dans la dégradation de bleu de
méthylène**

Présenté par :

M^{me} BOUCHENAF A

BESSALCHI Mohamed islam

HALFAYA EPS BESSALCHI Besma Noura

Co-encadré par :

M^r : AIT BENHAMMOU Nabil

Encadré par :

- SAÏB Naima

2021/2022

REMERCIEMENT

*En premier lieu, nous tenons à remercier **DIEU** tout puissant de nous avoir donné la force pour accomplir ce modeste travail.*

*Notre haute gratitude, nos profonds respects et sincères remerciements à notre promotrice **Madame BOUCHENAFSA-SAIB Naima** de nous avoir encadré, de nous avoir choisi un thème précieux avec lequel nous avons appris pleins de choses, nous tenons aussi à la remercier pour le temps qu'elle a consacré à nous apporter les outils méthodologies indispensables à la conduite de cette recherche, Ainsi pour sa patience, sa gentillesse.*

*Nous tenons à remercier notre Co-promoteur **monsieur AIT BENHAMMOU Nabil** pour toute sa collaboration continue, son assistance permanente, et le temps qui nous a consacré durant toute notre étude, pour nous avoir guidé dans l'utilisation des divers instruments pour la réalisation de ce travail, Ainsi que sa gentillesse envers nous, et surtout son soutien moral.*

*Nous tenons à remercier notre Chef d'option madame **ZERMANE Faiza** pour sa gentillesse, qui a été toujours correcte avec nous en mettant tous les moyens nécessaires à notre disposition pour nous faciliter nos études, pour son aide et ses conseils précieux qui nous ont aidés durant le cycle de notre formation,*

Nos vifs remerciements vont à titre particulier à tous nos enseignants du département de Génie des procédés.

*Nos remerciements pour toute l'équipe de Laboratoire de Chimie Physique des Interfaces des Matériaux Appliqués à l'Environnement qui nous ont permis de réaliser notre travail, et surtout madame **ZERMANE**.*

*Nous remercions également Monsieur **BOUTOUMI Houcine** qui nous a permis de travailler dans son laboratoire (**LGC**).*

*Enfin, nous tenons à gratifier les membres de **Jury** pour l'intérêt qu'ils portent à notre recherche en acceptant d'examiner notre travail.*

DÉDICACE I

A ma chère mère

A mon cher père

*Qui n'ont jamais cessé, de formuler des prières à mon égard, de me soutenir
et de m'épauler pour que je puisse atteindre mes objectifs*

A mon frères Ayoub

A mes chères sœurs

*Pour ses soutiens moraux et leurs conseils précieux tout au long de mes
études*

A mon cher grand -père et ma grand-mère

Qui je souhaite une bonne santé

A mon cher binôme et ma femme besma

*pour son entente et sa patience et son soutien tout au long du parcours
universitaire*

A mes chères amies

Pour leurs aides et supports dans les moments difficiles

A tout ma famille

Mohamed islem

DÉDICACE 2

Je dédie ce mémoire a mes chers parents qui ont été toujours à mes côtés et m'ont toujours soutenu tout au long de ces longues années d'études. En signe de reconnaissance, qu'ils trouvent ici, l'expression de ma profonde gratitude pour tout ce qu'ils ont consenti d'efforts et de moyens pour me voir réussir dans mes études.

A tout ma famille

A mon cher mari, la source de ma force

A ma chèresœur Sarah

Et A toutes mes amies, et surtout Nour el houda, faten, maria, Hasna

A tous les gens qui me connaissent

Et a tous ceux qui aiment le bon travail et ne reculent pas devant les obstacles de la vie.

Besma nouira

ملخص

الهدف من عملنا هو استخراج السيليكا من الكتلة الحيوية بالطريقة القلوية. تم الحصول على محصول 10٪ بعد التكليل عند 630 درجة مئوية.

تم استخدام هذه السيليكا في تخليق MCM-41 والذي تم استخدامه في حد ذاته كدعم محفز في التحلل الضوئي لأزرق الميثيلين .

تميزت المادة التي تم الحصول عليها بتقنيات توصيف فيزيائية كيميائية مختلفة (DRX، FTIR، PZC) تم عرض BioMCM-41 لعرض مخطط حيود يظهر بنية متوسطة البنية.

تم عمل رواسب أكسيد الزنك على MCM-41 التي تم تحضيرها بعد ذلك عن طريق تعاطي منشطات ZnO مع أكاسيد Cr وCo بنسب مختلفة. أجريت اختبارات التحفيز الضوئي على الميثيلين الأزرق لدراسة حركية تفاعل المحفز.

Résumé

L'objectif de notre travail est d'extraire de la silice à partir d'une biomasse par la méthode alcaline. On a obtenu un rendement de 10% après calcination à 630°C.

Cette silice a été utilisée dans la synthèse de la MCM-41 qui a été utilisée elle-même comme support de catalyseur dans la photodégradation du bleu de méthylène.

Le matériau obtenu a été caractérisé par différentes techniques de caractérisation physico-chimiques (DRX, FTIR, PZC). Il a été montré que la BioMCM-41 présente un diffractogramme montrant une structure mésostructurée.

Des dépôts de ZnO ont été effectués sur la MCM-41 préparée puis au dopage de ZnO par les oxydes de Co et de Cr à différents pourcentages. Des tests photo catalytiques sur le bleu de méthylène a été réalisée pour étudier la cinétique de la réaction du catalyseur.

ABSTRACT

The objective of Our Works is to extract Silica from a biomass by the alkaline method. We obtained a yield of 10% after calcination at 630C°.

This Silica was used in the synthesis of MCM-41 which It self was used as a catalyst support in the photodegradation of methylene Blue.

The material obtained was characterized by different physico-chemical characterization techniques (DRX, FTIR, PZC). BioMCM-41 was shown to exhibit a diffractogram showing a mesostructured structure.

ZnO deposits were made on the MCM-41 prepared then by ZnO doping with Co and Cr oxides at different percentages. Photocatalytic tests on methylene Blue were carried out to study the kinetics of the catalyst reaction.

Sommaire

Résumé

Remerciement

Dédicace

Liste des tableaux

Liste des figures

Introduction générale 1

Chapitre I :Génialité sur la silice

I.1 L’histoire de la silice4

I.2définition de la silice4

I.3la structure de la silice5

I.4les source de la silice6

I.5 propriétés de la silice6

I.6 utilisations de la silice7

I.7les type de la silice.....7

Chapitre II : matériaux mésoporeux

II.1 Généralités sur les matériaux poreux9

II.2 Découverte des matériaux mésoporeux.....10

II.3les familles de matériaux mésoporeux.....10

II.3.1 La famille de m41s10

II.3.2La famille de SBA.....11

II.3.3La famille de HMS.....11

II.4 Généralité sur le MCM-4111

II.4.1Définition11

II.4.2Les propriétés de MCM41.....11

II-4-2-a. Hydrophobie/ hydrophilie de la surface.....11

II.4.2.bTaille des pores.....12

II.4.2.c Epaisseur de parois12

II.4.2.d La structure de la MCM-4112

II.4.3 Synthèse des MCM-4112

II.5 Différents mécanismes de la synthèse des matériaux mésoporeux13

II.5.1Procédé sol-gel13

II.5.2 mécanismes d’autoassemblage coopératif CTM13

II.5.3 Le mécanisme transcriptif LCT13

II.6 les Application de matériaux mésoporeux14

Chapitre III : pollution des eaux

III.1 Les colorant textiles.....	16
III.2 les Procédé d'oxydation avancé (PAO)	16
III.3 les avantages et les inconvénients des procédés d'oxydationavancés...	17
III.4 la Photocatalyse.....	17
III.5 Principe de la photocatalyse hétérogène.....	18
III.6 Catalyseur ZnO.....	18
III.6.1 Définition.....	18
III.6.2 La structure.....	19

Chapitre IV : partie expérimentale

IV1 Produit chimique et appareillage.....	21
IV.1.1 Produit chimique utilisés.....	21
IV.1.2 Les appareilles utilisés.....	22
IV.2. Caractérisation.....	22
IV.3. Extraction de la silice.....	22
IV.3.1 l'attaque chimique.....	23
IV.3.2 l'attaque chimique avec NaOH.....	25
IV.4. Synthèse de la MCM-41.....	26
IV.4.1MCM-41 à base de silicate de sodium commercial.....	26
IV.4.2 La synthèse de MCM-41 à base d'une source naturelle.....	27
IV.4.2.1 Préparation de silicate de sodium.....	28
IV .5 La méthode de synthèse de ZnO.....	28
IV.6 Dopage ZnO/ Cr et Co 1%, 5% ,10%.....	29
IV.7 Application a la photocatalyse.....	31
IV.8 dépôts par imprégnation à sec.....	32
IV.9 Technique de caractérisation physico-chimique.....	33
IV.9.1 Diffraction des rayons X (DRX).....	33
IV.9.2 Point de charge nulle PZC.....	35

IV.9.3 Infrarouge a transformée de Fourier (IRTF).....	35
IV.4 Polluant modèle.....	36
IV.4.1 La courbe d'étalonnage de bleu de méthylène.....	37
IV4.2 Tests d'adsorption sur le bleu de méthylène.....	38
Chapitre V : résultat et discussion :	
V.1. Caractérisation physico-chimique.....	40
V.1.1. Silice extraite de Biomasse SiO ₂	40
a. Difractions des rayons X (DRX).....	40
b. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....	41
V.1.2. Support catalytique MCM-41 et Bio-MCM-41.....	42
a. Difractions des rayons X (DRX)	42
b. spectraux copie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)	43
V.1.3. Photocatalyser ZnO.....	44
a. Difractions des rayons X (DRX)	44
V.1.4. Photo catalyseur Co/ZnO et Cr/ZnO.....	45
a. Difractions des rayons X (DRX)	45
V.1.5. Catalyseur Co/ZnO et Cr/ZnO supporter sur MCM-41(10%).....	46
a. Difractions des rayons X (DRX).....	47
V.2. Teste photo catalytique e.....	47
V.2.1. La courbe d'étalonnage de BM	47
V.2.2. Test photolyse	48
V.2.3. Teste adsorption du catalyseur ZnO	48
V.2.4. Teste photocatalyse.....	49
a. Activité catalytique du catalyseur massique (ZnO).....	49
b. Activité catalytique des catalyseur dopé Co/ZnO et Cr/ZnO.....	49
c. Activité catalytique des catalyseurs dopé et supporté	51
- Co/ZnO/MCM-41(10%) et Cr/ZnO/MCM-41(10%).....	51
Conclusion générale	53

Annex

LISTE DES ABREVIATION

BM : Bleu de méthylène

CTAB : Bromure de cétrimonium

CTM : Le mécanisme d'auto-assemblage coopératif

DRX : Diffraction des Rayons X.

IRTF : Transformée de Fourier infrarouge

UICPA : Union internationale de chimie pure et appliquée

HMS : Matériau hexagonal désordonné

LCTA : Approche par matrice à cristaux liquides

MCM-41 : Matériaux cristallins mobiles

PZC : point de charge nul

SBA : Santa Barbara amorphe

Sol-gel : solution gélification

LISTE DES FIGURE

Figure I.1 : roche de SiO₂

Figure I.2: représente la structure de la silice

Figure I.3: représente la structure cristalline et amorphe

Figure II.1 Distributions des pores des trois classes de matériaux selon l'IUPAC

Figure II.2 : les matériaux de La famille M41S, MCM-41, MCM-48 et MCM-50.

Figure II.3 : la synthèse des matériaux mésoporeux

Figure II.4. Mécanisme d'auto-assemblage coopératif CTM

Figure II .4. Mécanisme transcriptif LCT

Figure III.1 : Oxyde de zinc (ZnO) : (a) sous forme naturelle et (b) sous forme artificielle provenant d'une synthèse sol-gel

Figure III.2 : Structure cristalline du ZnO (a) cubique de type rocksalt, (b) cubique de type zinc blende et (c) hexagonale de type wurtzite

Figure III.3 : Structure cristallographique wurtzite et sites tétraédriques du ZnO

Figure IV.1 : représente près traitement de la plante

Figure IV .2 : A : méthode de lavage de la biomasse avec la pompe à vide

B : séchage de la biomasse dans une étuve

Figure IV.3 : A : biomasse avant calcination

B : biomasse après calcination

Figure III.4 : représente l'attaque chimique avec NaOH

Figure III.5 : ajustement de PH

Figure III .6 : la synthèse de la MCM-41

Figure IV.7 : schéma qui représente le protocole

Figure IV.8 : silicate de sodium bio

Figure IV .9 : la synthèse d'oxyde de zinc

Figure IV .10 : représente les trois pourcentages de dopage ZnO /Cr (1% 5% 10%)

Figure IV .11 : A : dopage ZnO /Cr après calcination

B : dopage ZnO /Cr avant calcination

Figure IV.12 : A et B dopage ZnO/Co avant et après calcination

Figure IV. 13 : A : la solution mère de BM 20 ppm B : l'adsorption C : la photocatalyse

Figure IV .13 : dépôt par imprégnation sec

Figure IV .14 : Configuration pour la mesure de diffraction des rayons-X

Figure IV.15: Structure chimique du bleu de méthylène.

FigureIV.16 : Spectre UV-Visible de bleu de méthylène

Figure V.1.a : spectre structurelle de la silice extraite de la biomasse.

Figure V.1. b : spectre FTIR de la silice extraite d'une biomasse.

Figure V .2 : spectre structurelle de MCM-41 a bas angle synthétisé de source de silice a. commerciale, b. biomasse

FigureV.3 : spectre structurelle de MCM-41 synthétisé de source de silice
a. Commerciale, b. biomasse

Figure V.4: spectre IR de MCM-41 : 1. MCM-41, 2. Bio-MCM-41.

Figure V .5 : diffractogramme de diffraction X des nanoparticules de ZnO

Figure.V.6 : Diagrammes XRD des échantillons du Co%ZnO

Figure V.7 : Diagrammes XRD des échantillons du Cr%ZnO

Figure V.8 MCM-41 commercial, Cr1%-Zno-MCM-41 (10%)

FigureV.9 Lambda max BM

Figure V.10: Courbe d'étalonnage du BM

Figure V.11 : Photocatalyse en présence des nanoparticules de ZnO

BM 20ppm, [ZnO]=1g/L, a- soleil, b- lampe

Figure V.12 : Photocatalyse du BM 0.02g/l en présence de Co/ZnO, catalyseur 1g/l.

Figure V.13 : Photocatalyse du BM 0.02g/l en présence de Cr/ZnO, catalyseur 1g/l.

LISTE DES TABLEAU

Tableau III. 1. Différents photo catalyseurs et leurs énergies de gaps optiques

Tableau IV.3 : Propriétés physico-chimiques de bleu de méthylène

Tableau V.1: Taux de dégradation du BM sous ZnO, Co%ZnO et Cr%ZnO au bous de 105 min

Introduction Générale

Introduction générale

Avec le développement de la population et de l'industrie, l'augmentation des pollutions par les colorants organiques utilisés dans des industries telles que le textile, l'imprimerie, le caoutchouc, etc., a suscité une attention [1]. L'utilisation d'approches d'adsorption et d'oxydation photocatalytique est récemment devenue d'un grand intérêt pour le domaine de la recherche sur les matériaux semi-conducteurs. Par conséquent, la photocatalytique consiste à avoir le potentiel de dégrader les polluants organiques en utilisant l'énergie solaire disponible en raison de leur rentabilité dans le traitement des eaux usées à grande échelle [2]. Jusqu'à présent, de nombreux chercheurs ont réalisé de nombreuses études pour élaborer des photocatalyseurs et semi-conducteurs hautement efficaces, comme TiO_2 , ZnO , CuO , etc. Le ZnO est le deuxième photocatalyseur le plus étudié après TiO_2 avec une large bande interdite (3,37 eV) et une énergie de liaison (60 MeV) [3]. D'avantage d'efforts ont été déployés pour améliorer l'activité photocatalytique des NPs ZnO en utilisant récemment comme dopant les métaux de transition. Parmi eux le Cr et Co. L'incorporation de ces derniers dans ZnO entraîne la modification de sa structure électronique et sa bande interdite, améliorant ainsi son activité photocatalytique [4] et donc son absorption de la lumière.

À l'heure actuelle, un nombre considérable de résultats expérimentaux sur les propriétés photocatalytiques du ZnO dopé au Co et Cr ont été publiés et de nombreuses méthodes ont été utilisées pour préparer des nanomatériaux ZnO dopés notamment. La méthode de co-précipitation présente des avantages uniques tels que simple et peu coûteuse.

Pendant, la faible stabilité chimique et thermique et la photo corrosion avec libération d'ions métalliques dans l'environnement limitent ces applications. Afin de contrôler sa stabilité des matériaux poreux ont été utilisés comme matrices hôtes pour le chargement des métaux et des nanoparticules semi-conductrices. Ces particules d'oxyde métallique supportées ont des applications importantes dans la photocatalyse et les dispositifs optoélectroniques [5], choisies pour leurs propriétés distinctives, telles que des structures de pores ordonnées et uniformes et surface spécifique élevée, etc.

Des nanoparticules d'oxyde de zinc pur et dopé bien définies, fortement dispersées sur la surface interne et externe de supports mésoporeux siliceux, ont été préparées par une méthode efficace et simple d'imprégnation à sec [6]. L'ordre structurel de tous les matériaux reste inchangé après l'imprégnation, même à des charges élevées.

De nombreuses recherches ont été rapportées, telles que divers mécanismes de synthèse et de formation de la famille M41S (MCM 41 , MCM-48 et MCM-50) [7]. Avec une acidité de surface définie et une excellente stabilité mécanique et thermique. Ils sont synthétisés avec un tensioactif (CTAB) utilisé comme matrice et précurseur comme source de silice. Ces propriétés texturales devraient permettre des processus d'extraction rapides [8]. L'extraction de la silice à partir des cendres d'une biomasse abondante par la méthode Alcaline devrait remplacer le silicate de sodium commerciale en tant que précurseur dans la synthèse de la silice mésoporeuse MCM 41 . Cette dernière a des prix élevés tandis que les déchets de biomasse sont abondants et peu coûteux. La silice produite par cette méthode est amorphe

qui est plus réactive que la silice cristalline. Cette structure complexe entraîne une surface spécifique élevée.

La silice préparée, MCM-41 et catalyseur synthétisé ont été caractérisés à l'aide des techniques XRD, FTIR, Pzpc et UV-visible. Et la performance de ces matériaux vis-à-vis de la dégradation photocatalytique des colorants en solution aqueuse tel que le Bleu de Méthylène a été étudiée. L'activité photocatalytique est en relation avec leurs propriétés structurales et d'agrégation.

Notre mémoire est structuré en deux grandes parties, la première présente une étude bibliographique. La 2ème partie divisée en deux chapitres, le premier chapitre consacré à la description du matériel et des méthodes expérimentales ayant permis la réalisation pratique de cette étude et le 2ème regroupera les résultats expérimentaux, leur exploitation et leur interprétation.

Chapitre I :
Généralité sur la silice

I-1 l'histoire de la silice :

Un des composés du silicium, la silice (dioxyde de silicium), était déjà connu dans l'Antiquité. La silice a été considérée comme élément par les alchimistes puis les chimistes. C'est un composé très abondant dans les minéraux. Du silicium a été isolé pour la première fois en 1823 par Jöns Jacob Berzelius. Ce n'est qu'en 1854 que Henri Sainte-Claire Deville obtient du silicium cristallin.[10]

I-3 Définition de la silice :

Le silicium est le nom de l'élément chimique qui se trouve sur le tableau périodique entre L'aluminium et le phosphore, sous le carbone, et au-dessus du germanium, et au Centre d'un X formé par le bore, l'azote, le gallium et l'arsenic. Tous ces éléments sont Éléments assez abondants, comme c'est le cas pour l'extrémité la plus légère du spectre élémentaire. Mais le silicium a la plupart d'entre eux battre ; c'est le huitième élément le plus commun dans le Univers. Le silicium est encore plus commun ici sur Terre, en particulier dans la croûte que nous vivons Sur, où il est le deuxième en abondance seulement à l'oxygène.[11]



Figure I.1 : roche de SiO₂

I-4la structure de la silice :

La silice (SiO_2), c'est un matériau polyvalent qui peut exister sous différentes formes. L'unité de base de la silice est $(\text{SiO}_4)^{4-}$, tétraèdre régulier : un ion Si^{4+} est entouré de quatre ions O^{2-}

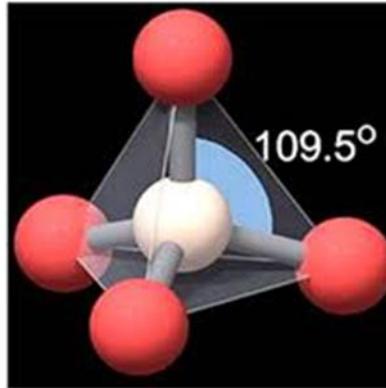


Figure I.2: représente la structure de la silice

Ce solide doit néanmoins rester électriquement neutre et pour cela, le nombre de charges positives des cations Si^{4+} doit être égal au nombre de charges négatives des anions O^{2-} .

Ces tétraèdres sont caractérisés par la distance atomique Si-o entre (1,6 Å et 1,63 Å), et par la valeur de l'angle θ entre les liaisons O-Si-O (θ varie de 110° à 180°), avec une valeur moyenne de 144° pour la silice amorphe

Elle est sous forme :

Cristalline dans le quartz, la cristobalite et la tridymite,

Ou sous forme **amorphe** comme dans les verres de silice [12]

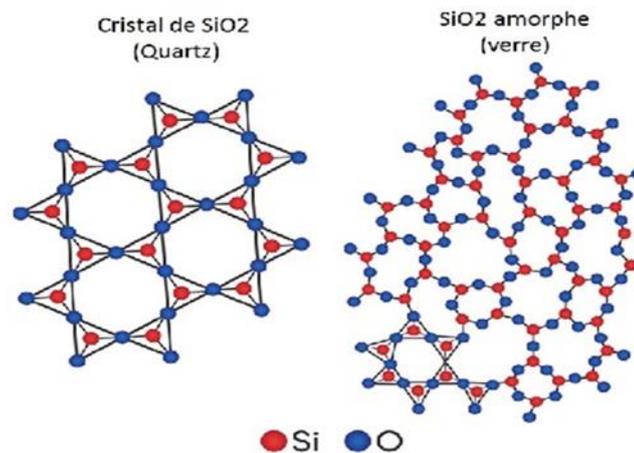


Figure I.3: représente la structure cristalline et amorphe

I-5 les source de la silice :

Il n'existe pas dans la nature à l'état de corps simple, mais sous forme de composés : sous forme de dioxyde de silicium (SiO_2), d'origine biogénique (fabriqué par un organisme vivant comme les diatomées ou les radiolaires), on le trouve sous forme de silice amorphe (dans le sable), ou d'origine litho génique lorsqu'il est sous la forme de silice minérale (le quartz, la cristobalite, etc.) ou d'autres silicates (dans les feldspaths, la kaolinite...).

I-5-1 Silice minérale :

Elle se trouve dans la matière minérale sous forme cristallisée (quartz, sable, silex, pierre, roche). Grâce à sa dureté et son inertie, ou neutralité avec les autres éléments, elle joue un rôle structurant très apprécié dans de multiples applications industrielles et environnementales pour produire différents produits de la vie quotidienne (verre, vaisselle, éléments informatiques...).

I-5-2 Silice végétale :

Elle se trouve de forme inerte dans certains végétaux et aliments (algues, bambou, prêle). Cette forme est très peu assimilée par l'organisme [13]

I-6 Les Propriété de la silice :

- ✓ La surface spécifique varie de 25 à 1000 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ et on peut la déterminer par la méthode de BET
- ✓ La porosité c'est un facteur important pour la réactivité de la silice, Selon la taille des pores, la silice peut être Microporeuse (diamètre inférieur à 2nm), méso poreuse (diamètre compris entre 2 et 50 nm) Ou macroporeuse (diamètre supérieur à 50nm)
- ✓ Les taille des particules primaires varient de quelques à 500 nm [14]

I-7 Différents types de silice :

On site deux types de la silice

I-7-1 Le silicium monocristallin

La réalisation de nombreux dispositifs commence par la production d'une matière monocristalline de grande pureté. En particulier la fabrication de puces microélectroniques nécessitent des substrats monocristallins semi-conducteurs, par exemple du silicium, du germanium ou de l'arséniure de gallium.

I-7-2 Le silicium amorphe

Le silicium amorphe a une structure atomique désordonnée, non cristallisée, vitreuse, mais il possède un coefficient d'absorption de la lumière environ 1000 fois supérieur au silicium cristallin La silice, sous forme de grains de sable, constitue la matière première la plus importante en volume utilisée dans la fabrication des différentes variétés de verre (verre plat, verre à bouteille, verre optique, fibre de verre, etc.). Ces différents types de verre sont

obtenus par fusion d'un mélange constitué principalement de silice, de calcaire, de dolomie et de minéraux feldspathiques[15].

I-8 Utilisation de la silice

- Les cellules solaires
- Les puces électroniques
- Composants mécaniques par exemple les ressorts spiraux utilisé pour les montres mécaniques de la haute gamme.
- Synthèse silice mésoporeuse [16]

Chapitre II
Matériaux mésoporeux

I-1 Généralités sur les matériaux poreux :

Les matériaux poreux représentent un vaste domaine de recherche grâce à leur grande surface spécifique. Petites particules, Ces derniers possèdent énormément d'applications dans le domaine des catalyseurs, adsorbants, vecteur d'environnement et dans le biomédical. Les matériaux poreux regroupent plusieurs familles différentes, cette différence est en fonction de la taille des pores et de la nature de la charpente, A cet effet l'union internationale de la chimie pure et appliquée (IUPAC) a choisi de les regrouper en trois classes : [17]

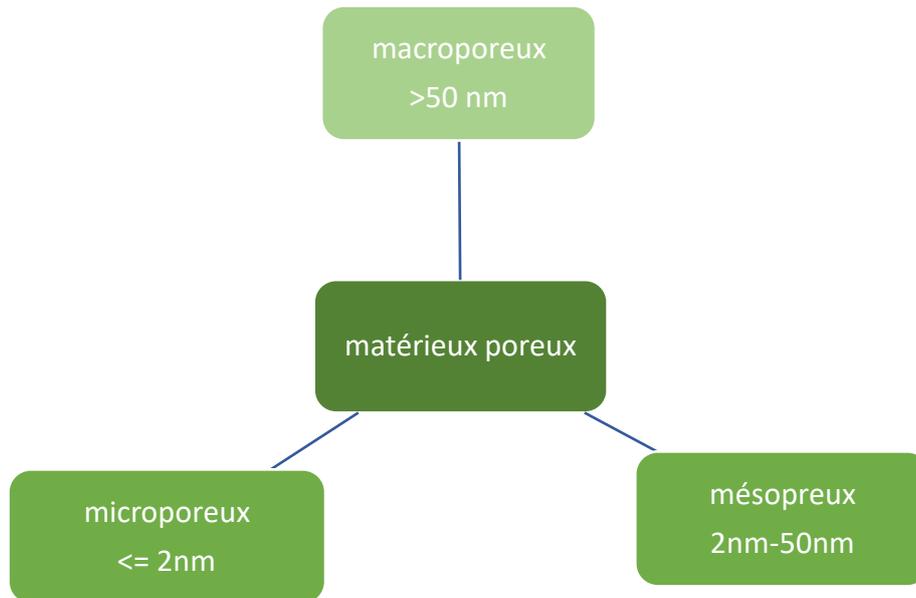


Figure II.1 Distributions des pores des trois classes de matériaux selon L'IUPAC [17]

II-2 Découverte des matériaux mésoporeux :

Les matériaux mésoporeux suscitent l'intérêt d'un grand nombre de chercheurs depuis leur découverte au années 90. Cet intérêt est justifié par leurs applications dans plusieurs domaines comme la catalyse, l'adsorption et les procédés de séparation, de même l'attention des chercheurs est attirée par leur grande surface spécifique parfois supérieurs à 1000 m³ /g et leurs tailles de pore de 2 à 30 nm.[18]

II-3 les familles de matériaux mésoporeux :

II-3-1 La famille de m41s :

En 1992, des chercheurs de Mobil Research et Development Corporation parviennent à Synthétiser des silicates ordonnés avec des diamètres de pores compris entre 1,5 nm et 50 nm. La famille M41S vient alors de naître, avec ses types les plus connus :

MCM-41, MCM-48 et MCM-50. La structure de ces matériaux pourrait être schématisée

Dans la Figure 4 ci-dessous.

- MCM-41 : structure hexagonale avec des pores unidimensionnels.
- MCM-48 : structure cubique avec un système de pores tridimensionnel.
- MCM-50 : structure lamellaire.[19]

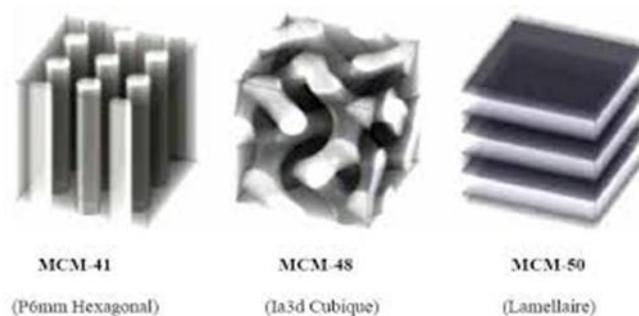


Figure II.2 : les matériaux de La famille M41S, MCM-41, MCM-48 et MCM-50.

II-3-2 La famille de SBA

En 1994 l'équipe de G. D. Stucky a ouvert une nouvelle voie de synthèse des matériaux mésoporeux organisés appelée famille des SBA-n (SBA : Santa Barbara Amorphous). Huo et al. Rapportent la synthèse des premiers matériaux mésoporeux de type SBA-n préparés à partir de tensioactifs anioniques et cationiques. Comporte plusieurs matériaux tels que SBA-15, SBA-16, SBA-12, SBA-2 et SBA -1, Ce matériaux possède une structure hexagonale et un diamètre de pore (>50 Å)

II-3-3 La famille de HMS

En 1995, Tanev et al. Proposent une nouvelle voie de synthèse en utilisant des tensioactifs non ioniques. La première famille de matériaux obtenue a été nommée HMS (Hexagonal Mesoporous Silica) synthétisée à partir d'amines primaires. Bagshaw et al. Présentent par la suite, une deuxième famille de matériaux appelée MSU-n (MSU : Michigan State University) synthétisée à partir des oxydes Polyéthoxylés [20]

II-4 Généralité sur le MCM-41 :

II-4-1 Définition :

La silice mésoporeuse MCM-41 a une disposition uniforme de forme hexagonale mésoporeuse, grande surface (900 m²/g), grand volume de pores (0.9cm³/g) et une taille moléculaire de pore (de 1.5 à 10.0 nm). Ces paramètres rendent le MCM-41 potentiellement très intéressant comme porteur de molécules biologiquement actives. Ce matériau mésoporeux est en effet obtenu par condensation de silice amorphe (SiO₂) dans l'eau assistée par l'auto assemblage de micelles d'un tensioactif [21]

II-4-2 Les propriétés de MCM41 :

II-4-2-a. Hydrophobie/ hydrophilie de la surface :

La surface de matériau poreux MCM-41 est très différente de celle de la surface des zéolites microporeux. Dans le cas de la MCM-41, la surface intérieure des pores correspond à la section d'un réseau de silice amorphe, et aussi riche en silanol que la surface d'un gel de silice normale.

II-4-2-b. Taille des pores :

Les matériaux mésoporeux sont caractérisés par une distribution régulière de leurs pores. La taille finale de ces pores est en relation directe avec la longueur de la chaîne alkyl de l'agent structurant Depuis les premières communications sur la MCM-41, il a été montré que les plus grands pores peuvent être formés quand des produits organiques auxiliaires sont ajoutés à la préparation.

II-4-2-c. Epaisseur de parois :

Les matériaux mésoporeux de type MCM-41 possèdent une paroi amorphe de silice dite épaisseur, résultant d'une polymérisation et d'une polycondensation des espèces silicates en solution. Cette épaisseur qui détermine la stabilité thermique des matériaux mésoporeux peut varier entre 5 Å à 20 Å. Et l'épaisseur de cette paroi influe directement sur la stabilité hydrothermique de notre matériau.

II-4-2-d. La structure de la MCM-41 :

Les matériaux mésoporeux de type MCM-41 présentent un arrangement hexagonal des Mésoporeuse cylindrique uniformes, dont le groupes patial est P6mm. Elle est caractérisée

par une surface spécifique (1000 m²/g), un volume mésoporeux de l'ordre 1.2 cm³/g, une stabilité thermique importante et une faible stabilité hydrothermique [22]

II-4-3 Synthèse des matériaux mésoporeux :

Une synthèse d'un matériau mésoporeux nécessite au minimum quatre composés : un solvant (eau et/ou éthanol), un précurseur de silice, un tensioactif et un catalyseur. Les micelles de tensioactifs cationiques, les sels d'ammonium quaternaires $C_nH_{2n+1}N^+(CH_3)$ (avec $8 < n < 18$) sont utilisées de manière très fréquente dans la synthèse des matériaux mésoporeux de la famille des M41S. A partir de micelles de $C_{16}H_{33}N(CH_3) Br$ (CTABr), en modifiant la quantité d'espèces inorganiques par rapport au tensioactif [23]

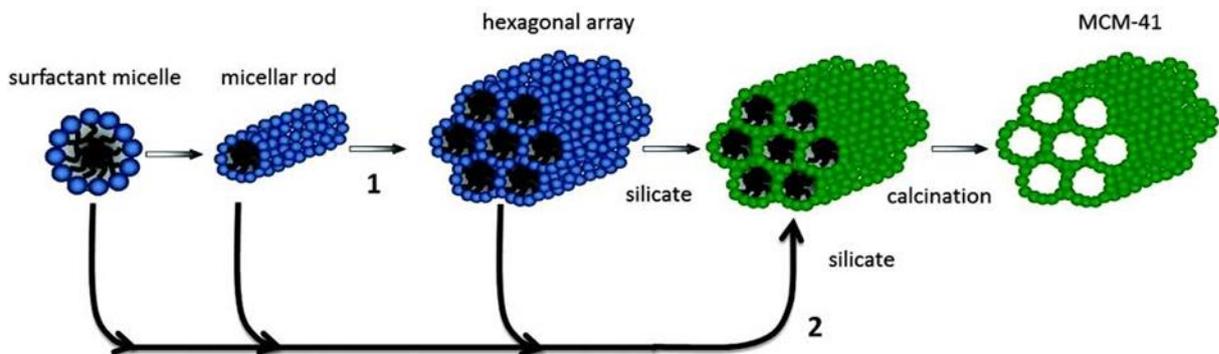


Figure II.3 : la synthèse des matériaux mésoporeux

II-5 Différents mécanismes de la synthèse des matériaux mésoporeux :

II-5-1 Procédé sol-gel :

La première synthèse "sol-gel" d'un verre de silice a été décrite par un chimiste français, J.J. Ebelmen lors de la séance de l'Académie des sciences du 25 Août 1845. Le procédé sol-gel permet d'obtenir des polymères et des matériaux hybrides organiques-inorganiques dans des conditions modérées (température ambiante) et avec des propriétés dont nous avons besoin (dureté, porosité, résistance chimique, etc.), par contre au début les chercheurs avaient besoin d'une température très élevée pour ces résultats. Le principe de ce procédé a pour objectif de prendre en considération des réactions de polymérisation.

II-5-2 Le mécanisme d'auto-assemblage coopératif CTM :

Le mécanisme d'auto-assemblage coopératif ou CTM consiste à faire polymériser un précurseur inorganique autour de micelles de tensioactif dans l'eau selon le procédé sol-gel. Ce mécanisme a été découvert en 1992 par les chercheurs de chez Mobil et appliqué à la silice.

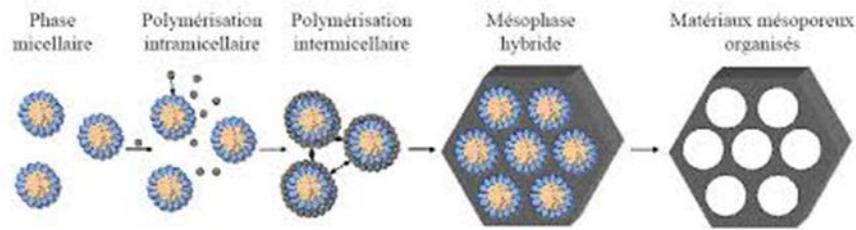


Figure II.4. Mécanisme d’auto-assemblage coopératif CTM

La première étape de ce mécanisme (Figure II.4), la polymérisation intra micellaire, est l’interaction entre les têtes polaires du tensioactif et le précurseur hydrolysé par liaisons électrostatiques ou hydrogène, en fonction de la nature du tensioactif. Lors de cette étape, le précurseur recouvre les têtes polaires des micelles. La seconde étape est la condensation inter micellaire lors de laquelle les micelles recouvertes de précurseur s’auto-associent pour former progressivement une mésophase hybride. Un traitement hydrothermal est ensuite réalisé afin d’achever le processus d’auto-organisation et de condenser la matrice inorganique. Le matériau final est obtenu après l’élimination du tensioactif, soit par calcination, soit par extraction par un solvant (en général l’éthanol) lorsque le tensioactif utilisé est non ionique

II-5-2 Le mécanisme transcriptif LCT :

Le liquide Crystal Templating a été utilisé par Attard et al en 1995 pour la première fois. Dans ce mécanisme des cristaux liquides sont utilisés directement comme empreinte pour le but de la préparation des matériaux mésoporeux organisés et des silices méso-structurées à partir de tensioactifs hydrogénés non ioniques[24].

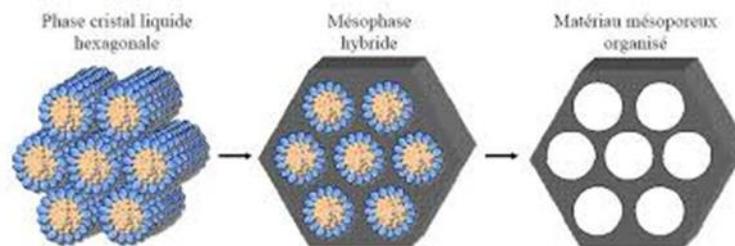


Figure II .4. Mécanisme transcriptif LCT

II-6 les Application de matériaux mésoporeux :

Les chercheurs se sont intéressés aux matériaux mésoporeux depuis 1992, et plus particulièrement à la maîtrise de leurs textures (épaisseur des murs, taille des pores, surface spécifique), au mécanisme de synthèse ainsi qu'à une meilleure compréhension de leurs états de surfaces et leurs modifications. Cette meilleure compréhension permettra de mieux appréhender l'application des solides mésoporeux dans les différents domaines

- ✓ Catalyse
- ✓ Échange ionique
- ✓ Adsorption et séparation
- ✓ Support de catalyseur.

Le grand intérêt des matériaux méso structurés est constitué par la grande surface spécifique ($\sim 1000\text{m}^2/\text{g}$) exposée et accessible une fois que les pores ont été vidés de l'agent structurant [25]

Chapitre III
Pollution des eaux

III-1 Les colorants textiles :

Un colorant est défini comme étant un produit capable de teindre une substance d'une manière durable. Il possède des groupements qui lui confèrent la couleur : appelés chromophores et des groupements qui permettent sa fixation auxochromes [16]. Les colorants sont des composés non dégradables par les micro-organismes, Ces rejets toxiques et nocifs pour les eaux superficielles et de profondeur, présentent un danger certain pour l'homme et l'animal. Les colorants synthétiques ont presque complètement supplanté les colorants naturels. Les colorants azoïques constituent la famille la plus importante sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes [26]

III-2 Procédé d'oxydation avancé :

Les Procédés d'oxydation Avancée (POA) sont des procédés de traitement des eaux, dans des conditions de pression et de température ambiantes générant des radicaux fortement réactifs (spécialement des radicaux hydroxyles) en quantité suffisante pour effectuer la purification de l'eau. Les techniques d'oxydation avancée sont des procédés de traitement qui peuvent être appliqués aussi bien pour les effluents liquides que gazeux. Elles font partie de la dernière génération de techniques mises au point dans ce domaine.[27]

III-3 Les avantages et les inconvénients des procédés d'oxydation avancés :

Parmi les avantages on cite ce qui suit :

- 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.

Néanmoins, il existe certains inconvénients que nous résumerons dans les points suivants

- La consommation relativement importante de réactifs nécessaire à leur mise en œuvre, qui les rend très couteuse, pour traiter des polluants très concentrés [28]
- Ils ne sont pas favorisés pour le traitement de grands volumes.
- Ce sont des procédés émergents [29]

III-4 la photocatalyse :

La photocatalyse est utilisée en général dans la purification de l'air et le traitement des eaux. C'est l'action d'une substance nommée « photo catalyseur » qui augmente, sous l'action de la lumière, la vitesse d'une réaction chimique thermodynamiquement possible sans intervenir dans l'équation bilan de la réaction. Actuellement, le terme « photocatalyse » se réfère plus spécifiquement à la « photocatalyse hétérogène » dans laquelle le photo catalyseur est un semi-conducteur, et non une molécule ou un complexe métallique de transition.[30]

Le tableau III.1 aperçu sur les gap et la longueur d'onde d'absorption de quelques semi-conducteurs

Semi-conducteur	Eg(eV)	λ_{\max} (nm)
TiO ₂	3,2	388
SnO ₂	3,9	318
ZnO	2,8	443
ZnS	3,7	336
WO ₃	2,8	443
CdS	2,5	497
CdSe	1,7	730
GaAs	1,7	887

Tableau III.1. Différents photo catalyseurs et leurs énergies de gaps optiques [31]

III-5 Principe de la photocatalyse hétérogène :

La photocatalyse hétérogène est l'un des Procédés d'oxydation Avancée (POA) qui peut être réalisé à pression et température ambiantes sans ajout d'oxydants chimiques. La photocatalyse hétérogène consiste à faire circuler dans un réacteur contenant un catalyseur (le dioxyde de titane en général) l'effluent chargé en polluant. Le réacteur est soumis à un rayonnement d'ultraviolet produit naturellement via la lumière solaire ou artificiellement à l'aide d'une lampe U.V. [32]

III-6 d'oxyde de zinc :

III-6-1 Définition :

L'oxyde de zinc ZnO, est un matériau non toxique et abondant sur Terre à l'état naturel (Figure III.1), est un semi-conducteur de type n, matériau multifonctionnel très intéressant dans plusieurs applications prometteuses comme pour les cellules à colorant solaires, capteurs de gaz, varistances, dispositifs piézoélectriques, transducteurs électro-acoustiques.[33]

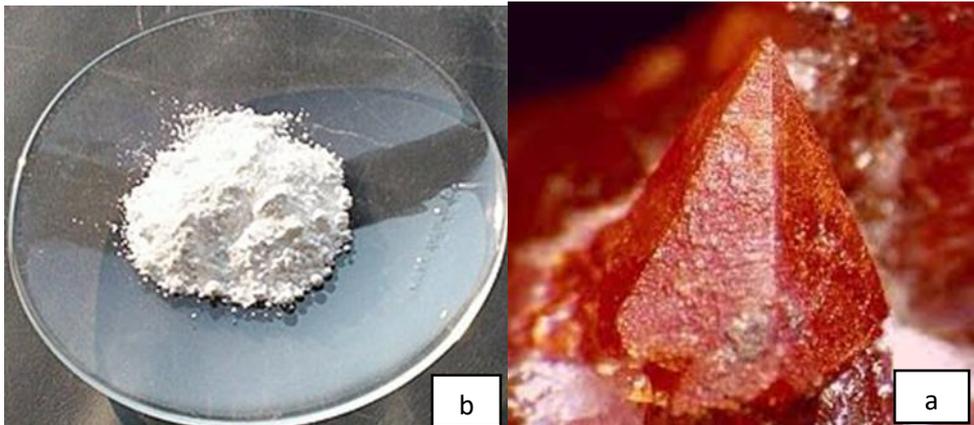


Figure III.1 : Oxyde de zinc (ZnO) : (a) sous forme naturelle et (b) sous forme artificielle provenant d'une synthèse sol-gel

III-6-2 La structure de l'oxyde de zinc :

Le ZnO est un semi-conducteur binaire du groupe II-VI. La Figure III. 2 présente les trois types de structure cristalline dans lesquelles cristallise ce matériau :

La structure B1 cubique de type rock Salt, 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.[34]

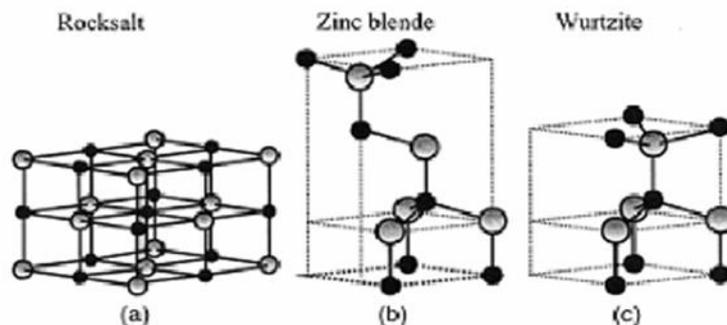


Figure III.2 : Structure cristalline du ZnO (a) cubique de type rocksalt, (b) cubique de type zinc blende et (c) hexagonale de type wurtzite [35]

Dans cette structure, les atomes d'oxygène O^{2-} sont positionnés suivant un réseau de type hexagonal compact et les atomes de zinc Zn^{2+} occupent la moitié des sites interstitiels tétraédriques avec un arrangement identique aux atomes O^{2-} . Chaque atome de zinc est entouré par quatre atomes d'oxygène situés au sommet d'un tétraèdre. Cette coordination tétraédrique est une liaison de type covalent sp^3 [36]

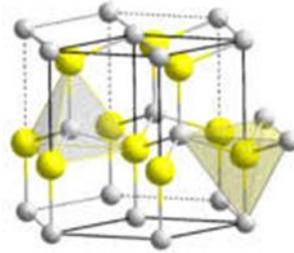


Figure III. 3 : Structure cristallographique wurtzite et sites tétraédriques du ZnO [37]

Chapitre IV :
Partie Expérimentale

III.1 Produit chimique et appareillage :

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

III.1.1 Produits chimiques utilisés :

Nom de produit	Formule chimique	Marque
Ethanol	C_2H_5OH	SIGMA-ALDRICH
Hydroxyde de sodium	$NaOH$	SPECILAB
Silicate de sodium	Na_2SiO_3	SIGMA-ALDRICH
Ammoniaque	NH_4OH	Honeywell /Fluka
Acide chlorhydrique	HCl	
Cobalt (II)nitrate hexahydrate	$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	BIOCHEM chemopharma
Zinc nitrate hexahydrate	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	SIGMA-ALDRICH
Chromium (III)nitrate nonahydrate	$Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	SIGMA-ALDRICH
Bromure de cétrimonium	CTAB	SIGMA-ALDRICH

III.1.2 Les appareils utilisés :

Les appareils utilisés dans notre étude sont les suivants

- Agitateur magnétique chauffant
- Pompe sous vide
- Four à calcination
- pH mètre
- Centrifugeuse
- Etuve
- Balance
- Autoclave hydrothermal
- Micropipette
- Thermomètre
- Secoueur

III.2. Caractérisation :

DRX : Diffraction des Rayons X

UV-1800 visible

PZC : point de charge zéro

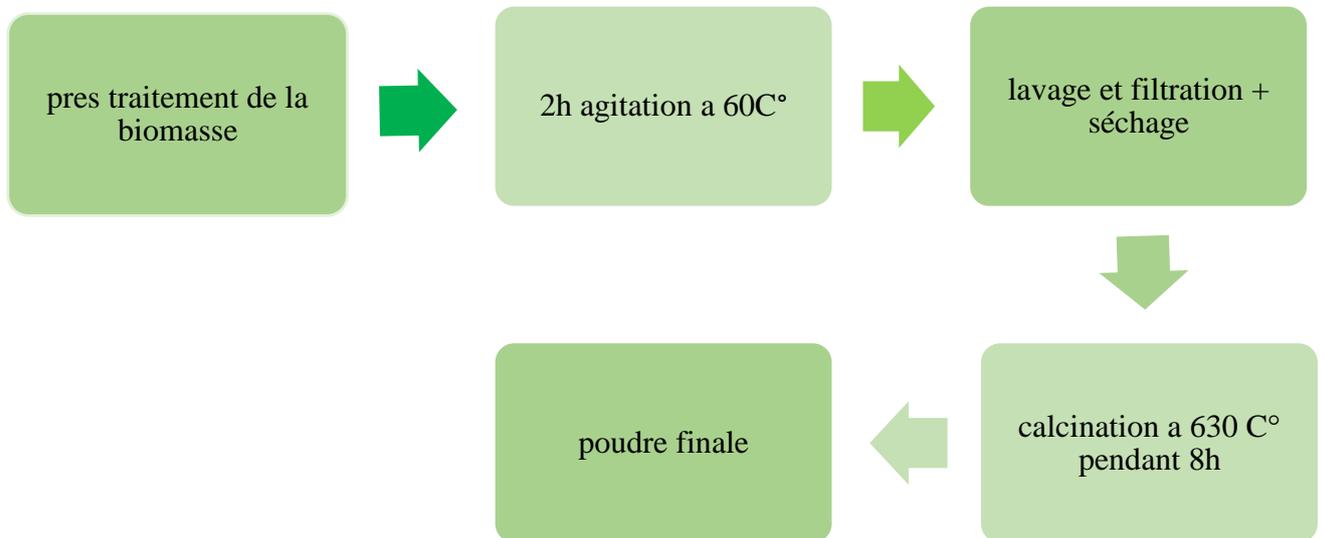
FTIR : Infrarouge a transformé de Fourier

III.3. Extraction de la silice :

L'objectif de cette étape c'est d'avoir une silice amorphe pour la synthèse des MCM-41

III.3.1 l'attaque chimique :

Pour commencer notre travail nous avons procédé à la préparation de la biomasse ,cette dernière a été séchée, coupé en petit morceaux et broyé



Dans un premier lieu on fait un pré traitement de la plante pour éliminer quelque impuretés



Figure IV.1 : représente pré traitement de la plante

Après 24h le mélange obtenu a été filtré avec un papier filtre et lavé sous vide de 10 à 15 fois avec l'eau distille, le lavage se fait jusqu'à pH constant. Le mélange ainsi obtenu et laissé dans une étuve pour le séchage à une température de 80-85 C°, nous avons calciné le matériau obtenu à 680C° pendant 8heures, et nous avons obtenu une poudre comme le montre dans la figure suivante :



Figure IV.2 : A :biomasse avant calcination

B : biomasse après calcination

III.3.2 l'attaque chimique avec NaOH :

Dans cette partie, on va faire une attaque alcaline avec le NaOH . Dans un ballon on a mis une quantité des cendres de la biomasse et on l'a mélangé avec la solution de NaOH préparé auparavant le mélange est mis sous agitation à 100C° le montage a été fait sous reflux comme le montre la figure

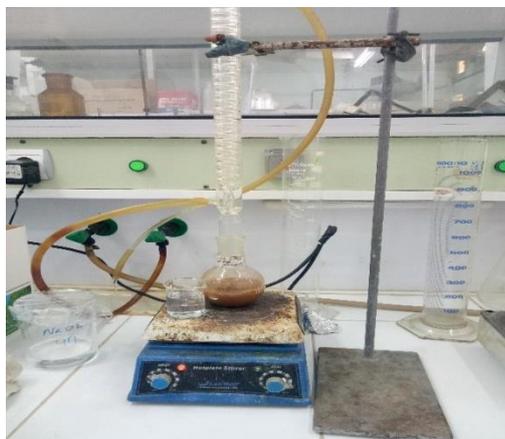


Figure III.3 : L'attaque chimique avec NaOH

Après 24h le mélange obtenu a été centrifugé et on a récupéré le liquide, après on a procédé à l'étape de la neutralisation.

D'abord on doit préparer une solution d'acide chlorhydrique (HCL), la neutralisation se fait goutte à goutte jusqu'à atteindre pH7 et formation de gel. Laisse le mélange reposer pendant 24h.



Figure III.4: Ajustement de pH

III.4. Synthèse de la MCM-41 :

Dans notre étude le matériaux mésoporeux MCM-41 à été synthétisé en utilisant une seule méthode avec de source de silice différentes : la silice commercial (silicate de sodium) et la silice naturelle extraite à partir d'une biomasse.

III.4.1 MCM-41 à base de silicate de sodium commercial :

Nous dissolvons 2,4g de CTAB dans 120ml d'eau distillée laisse sous agitation $t=30$ min et $t=25$ à 30° , On ajoute 8ml de la solution ammoniacale sous agitation pendant quelques minutes, on ajoute 10ml de silicate de sodium goutte à goutte dans le mélange sous agitation pendant 2h.

Le mélange obtenu est mis dans un autoclave à 100° pendant 72h le précipité obtenu a été séparé et lavé 4 fois avec l'eau distillé puis avec l'éthanol suivi d'un séchage à 100° pendant 48h et calciné à 500° pendant 5h.



Figure III .5 : Synthèse de la MCM-41

III.4.2 Synthèse de MCM-41 à base d'une source naturelle :

Dans cette partie on a préparé le silicate de sodium bio à base de la silice qui à été extrait de la biomasse.

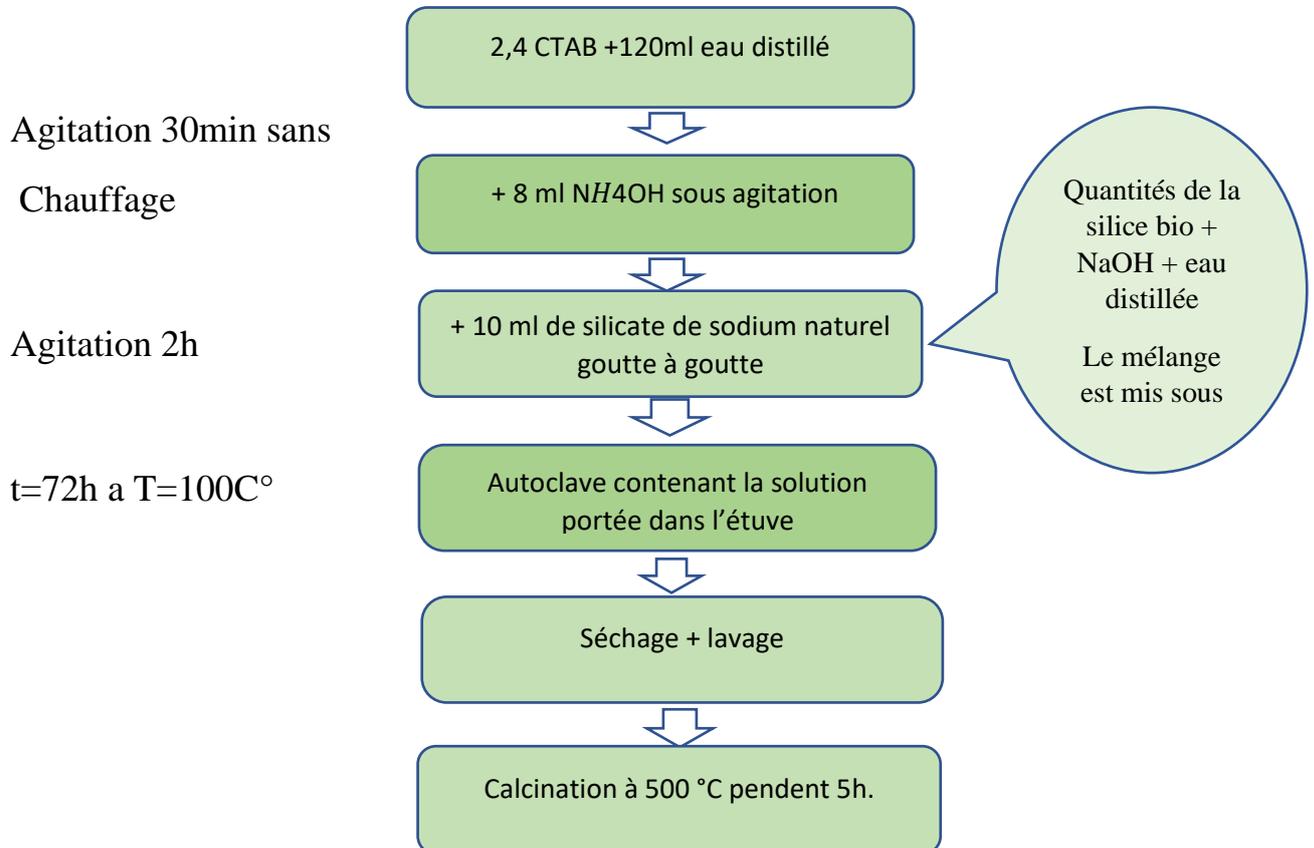


Figure IV.6 : Schéma du protocole de la synthèse de la MCM-41

Une quantité de 2,4g de CTAB à été dissoute dans un 120 ml d'eau distillée. La solution à été agitée sans chauffage tout en ajoutant 8ml d'ammoniaque. Ensuite 10 ml de silicate de sodium ont été ajouté goutte à goutte à la solution qui sera maintenue sous agitation pendant 2h. Ensuite le mélange subit un traitement thermique sous pression à 100C° pendant 72h.

Le produit résultant a été récupéré et lavé 3 fois avec de l'eau distillée puis avec l'éthanol, séché et calciné à 500C° pendant 5h.

III.4.2.1 Préparation du silicate de sodium :

La synthèse de silicate de sodium est réalisé à partir de la silice naturelle, extraite par attaque alcaline.

La poudre de silice extraite à partir de la biomasse a été mélangée avec 3,9g de NaOH (4M) sous agitation à $T=100\text{C}^{\circ}$ pendant 3h, dans un montage sous reflux.

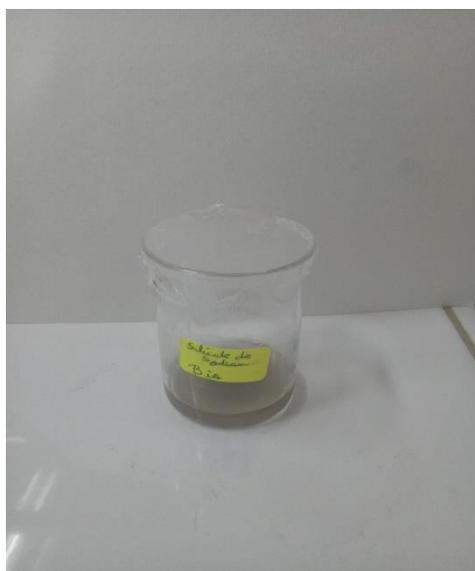


Figure IV.7 : Silicate de sodium bio

III .5Méthode de synthèse du catalyseur ZnO :

Dans un bécher nous dissolvons 5,959g nitrate de zinc $6\text{H}_2\text{O}$ avec 100 ml d'eau distillée, laisse le mélange sous agitation à $T=60\text{C}^{\circ}$. En même temps dans un notre bécher on a mis 5,602g NaOH avec 100ml H_2O , On a laissé le mélange sous agitation $T=60\text{C}^{\circ}$ pendant quelques minutes, après on a mélangé goutte à goutte et lentement la deuxième solution avec la première solution, jusqu'à la dernière goutte laisser le mélange sous agitation pendant 10min.

Après 48h le précipité est lavé 3 fois avec l'eau distillée puis avec l'éthanol et séché puis calciné.

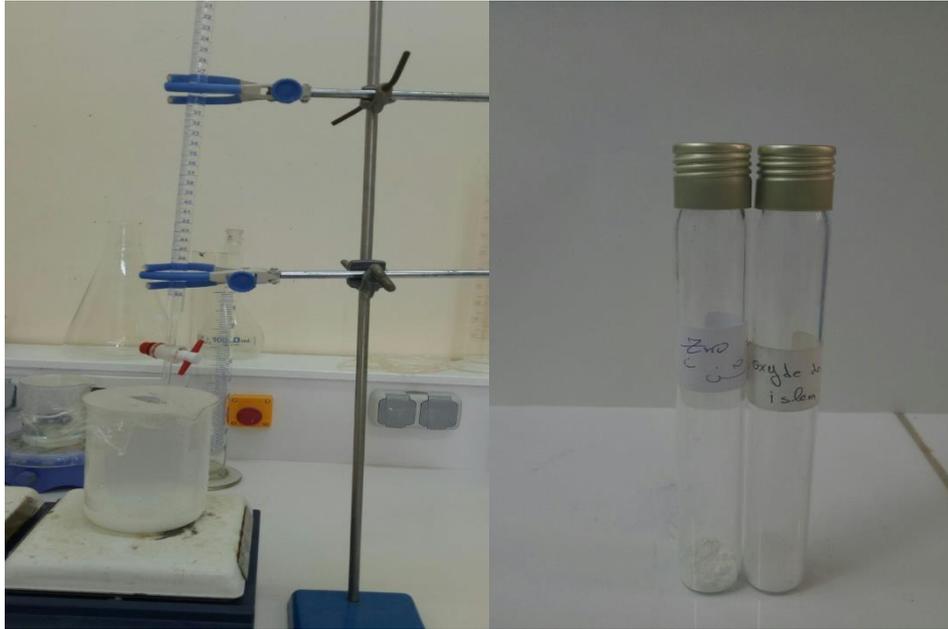


Figure IV .8 : Synthèse d'oxyde de zinc

III.6 Dopage de ZnO par le chrome et le cobalt :

Dans cette partie on a suivi la même synthèse avec deux catalyseurs différents à des charges variables.

Dans un bécher on à mis 5,94g de nitrate de zinc hexahydrate avec 100 ml d'eau distillée .Le mélange à été maintenu sous agitation pendant 30 min à $T=60^{\circ}\text{C}$.En même temps dans un autre bécher on à mis 0,09g de nitrate de cobalt (1%) avec 20 ml de l'eau distille la solution à été agité pendant 30 min. Ensuite on à versé goutte à goutte la deuxième solution sur la première solution. La solution à été sous agitation à $T=60^{\circ}\text{C}$ pendant 10 min.

Une quantité de 5,6 g de NaOH à été dissoute avec 100 ml d'eau distillée, la solution à été agitée pendant 30 min, à une température de 60°C .La solution obtenue à été versée goutte à goutte sur la solution précédente. Le précipite obtenu à été récupère, lavé avec l'eau distillée, séché puis calciné.

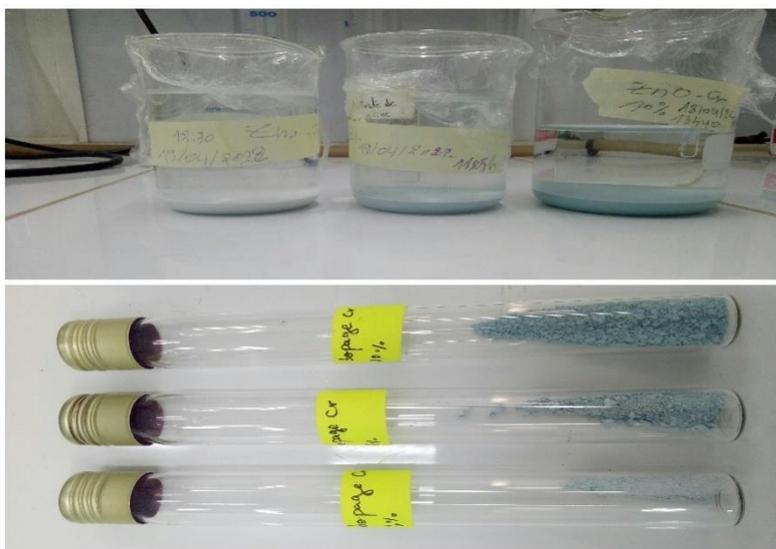


Figure IV .9 : Photographie des catalyseurs dopés ZnO/Cr(1% 5% 10%)

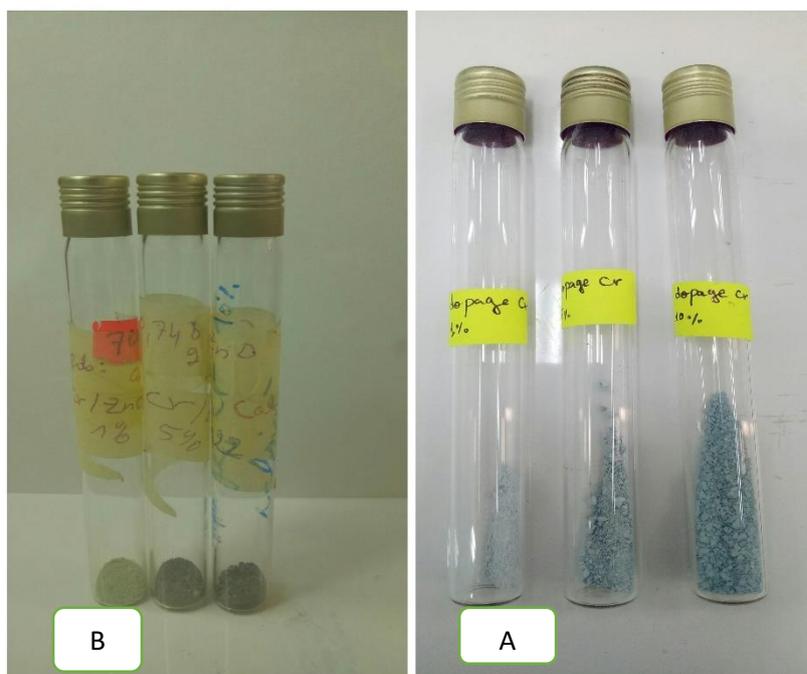


Figure IV .10 : A : Dopage ZnO /Cr avant calcination
 B :dopage ZnO /Cr après calcination



Figure IV.11 : Dopage ZnO/Co A : avant calcination
B : Dopage ZnO/Co après calcination

III.7 Application à la photocatalyse :

Avant de commencer la photocatalyse, on a préparé la solution mère qui contient 1g de BM avec 1L de l'eau distillée. On a prélevé 2ml de la solution mère complétée avec 98 ml de l'eau laissée la solution sous agitation pendant quelques minutes. Avant d'entamer le test catalytique proprement dit, il est nécessaire de versifier la capacité d'adsorption du catalyseur. Pour ce, nous avons placé 0,1g de catalyseur dans une solution de BM que nous avons maintenu pendant 1h à la bride la lumière (obscurité). Un prélèvement est effectué puis on soumet le système à un rayonnement UV et des prélèvements sont opérés chaque 15 min et analysés par UV-visible.

Il est à noter que les deux types de catalyseurs préparés à différents pourcentages ont été tous testés

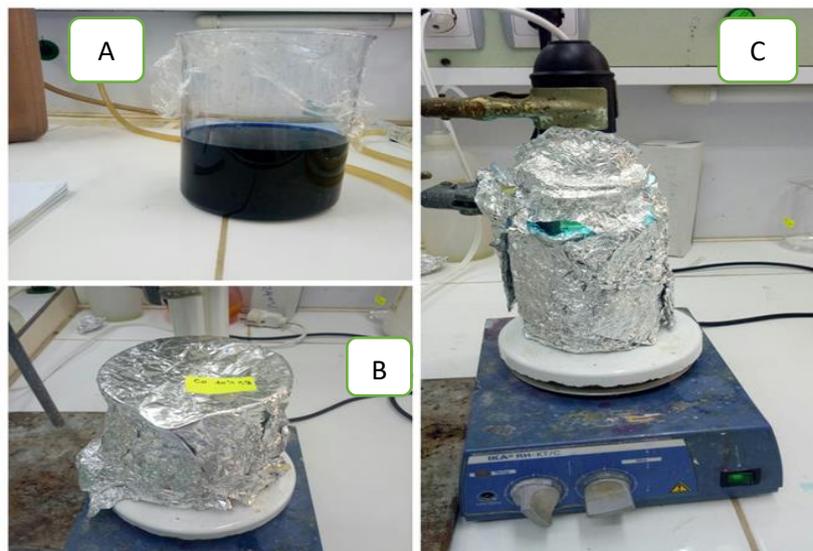


Figure IV. 12 : A : la solution mère de BM 20 ppm B : l'adsorption
C : la photocatalyse

III.8 Dépôts des espèces actives par imprégnation à sec :

D'après les résultats de l'analyse de UV on a pour choisir le pourcentage de chaque type de catalyseur.

Afin d'imprégner les nanoparticules de Co et Cr sur le support MCM-41 on procède de la manière suivante : une solution a été préparée par dissolution d'une quantité de nitrate de zinc $6H_2O$ et nitrate de cobalt $6H_2O$ dans un volume égal à trois fois le volume poreux de la MCM-41. Cette solution a été ajoutée goutte à goutte sur 0,5g MCM-41 en utilisant une micropipette de $50\mu l$. 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, le mélange a été séché lentement, puis calciné à $400^\circ C$ pendant 15 min. Différents pourcentages de Co et de Cr ont été déposés en suivant le même protocole d'imprégnation.

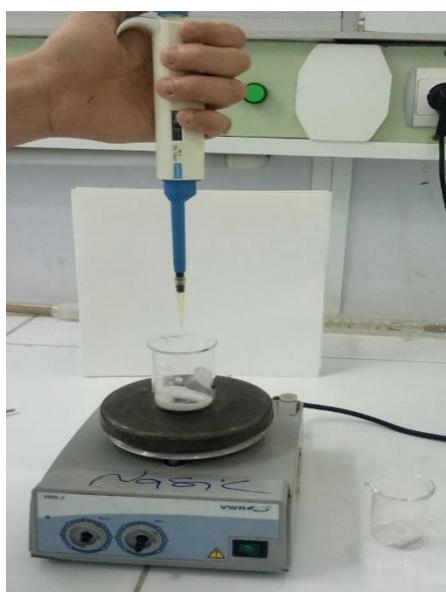


Figure IV .13 : Dépôt par imprégnation à sec

III.9 Technique de caractérisations physico-chimique :

Les matériaux préparés dans le cadre de notre travail ont été analysés par : la diffraction des rayons X (DRX), infrarouge à transformé de Fourier (FTIR), point de zéro charge (PZC), et la performance photocatalytique.

III.9.1 Diffraction des rayons X (DRX) :

La diffraction des rayons-X (DRX) est une technique non-destructive qui permet de déterminer avec précision une multitude de propriétés structurales, notamment : l'épitaxie, l'orientation privilégiée, les défauts et la présence de phases indésirables.

La DRX est particulièrement utile et précise pour calculer les distances interatomiques des atomes constituant les couches minces.

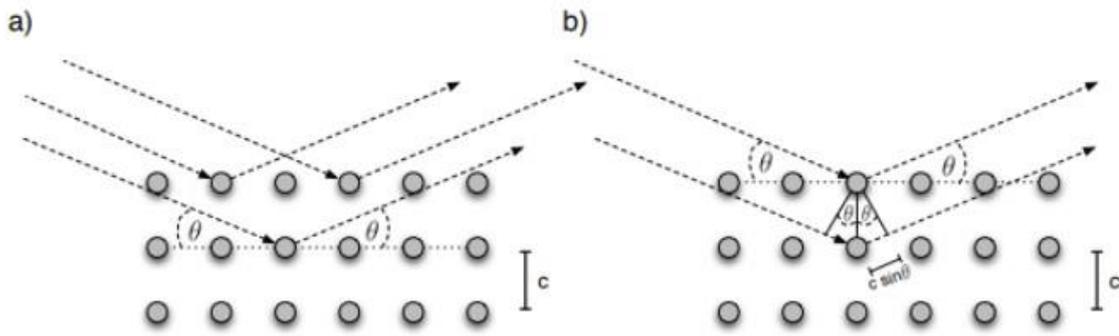


Figure IV .14 : Configuration pour la mesure de diffraction des rayons-X

a) L'illustration a montre des plans d'atomes vue de côté avec une orientation (001). Les rayons incidents et diffusés font un angle de θ avec les plans d'atomes. La distance s'éparant les plans selon (001)est appelée c. Tandis que l'image (a) illustre la loi de Bragg.

La diffusion engendrée par un ensemble d'atomes Entraîne une interférence des ondes diffusées par chaque atome. Lorsque les atomes sont agencés en formant des plans périodiques, le rayonnement incident est diffusé de manière cohérente et permet d'obtenir de l'interférence constructive seulement à certains angles.

La position de ceux-ci dépend de la structure cristalline du matériau et de la longueur d'onde de la radiation selon la condition de Bragg :

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

Où d_{hkl} est la distance interpelant, θ_{hkl} est l'angle entre le plan (hkl) et le faisceau incident (et réfracté), λ est la longueur d'onde du rayonnement rayons-X et n est l'ordre d'interférence.

En faisant un balayage des angles d'incidence possibles, θ , et en connaissant la longueur d'onde des rayons-x utilisés [13], la position des pics d'intensité observés permet, avec la condition de Bragg, de déterminer le paramètre de maille hors plan, c, de la structure atomique des couches d'exposées si celles-ci sont orientées dans la direction (001) comme le montre la figure IV .14. Un balayage θ - 2θ permet également d'identifier les phases de la structure Cristalline des échantillons crus et de vérifier la présence de phases parasites dans les Couches minces[38]

III.9.2 Point de charge nulle PZC :

Le point de charge nulle (PZC) est généralement décrit comme le pH auquel la charge nette de la surface totale des particules (c'est-à-dire la surface de l'absorbant) est égale à zéro.

On met 20ml d'eau distillé dans des flacons. Le pH a été ajusté dans l'intervalle de [2, 4, 6, 9, 11] en utilisant les solutions de HCl 0,1M et de NaOH 0,1M.

On ajoute 0.2 g de MCM-41 à chaque flacon. Les suspensions ont été secouées à 150 tr/min et dans une température de 25C° pendant 24 heures.

Le pH final de chaque suspension a été déterminé, puis tracé en fonction du pH initial, le point d'intersection entre les deux courbes ($pH_f = f(pH_i)$) et $((pH_f - pH_i) = f(pH_i))$ correspond au pH_{pzc} de notre matériau.

III.9.3 Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) :

La spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier est une des méthodes les plus couramment utilisées pour l'identification des groupements fonctionnelles des molécules organiques et inorganiques à partir de leurs propriétés vibrationnelles. Le domaine infrarouge entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules. Dans cette technique, les énergies mises en jeu sont principalement les énergies vibrationnelles. Pour qu'une vibration donne lieu à une absorption, elle doit posséder un moment dipolaire permanent. L'intensité absorbée est d'autant plus grande que la variation du moment dipolaire est grande. Cette analyse permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans un matériau. Les vibrations moléculaires absorbant un rayonnement IR sont classées en deux catégories. Il existe les vibrations d'élongation (symétriques et asymétriques) et les vibrations de déformation angulaire (rotation, cisaillement, balancement et torsion).

III.4 Polluant modèle :

Le polluant modèle utilisé dans notre étude est le colorant bleu de méthylène.

Le bleu de méthylène est une molécule organique de formule brute $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}$. Il est aussi appelé méthylthioninium ou chlorure de tétraméthylthionine. Cette molécule existe sous deux formes :

- ✓ Une forme oxydée bleue.
- ✓ Une forme réduite incolore.[39J]

Sa formule développée est sur la figure IV.16

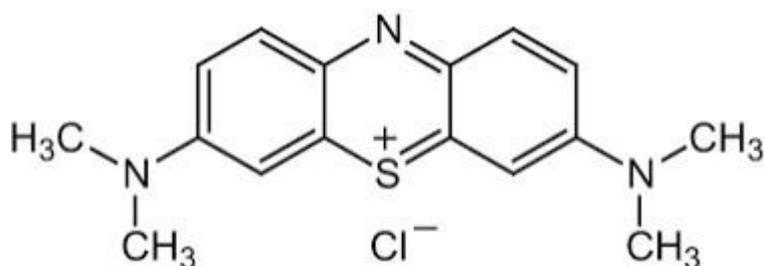


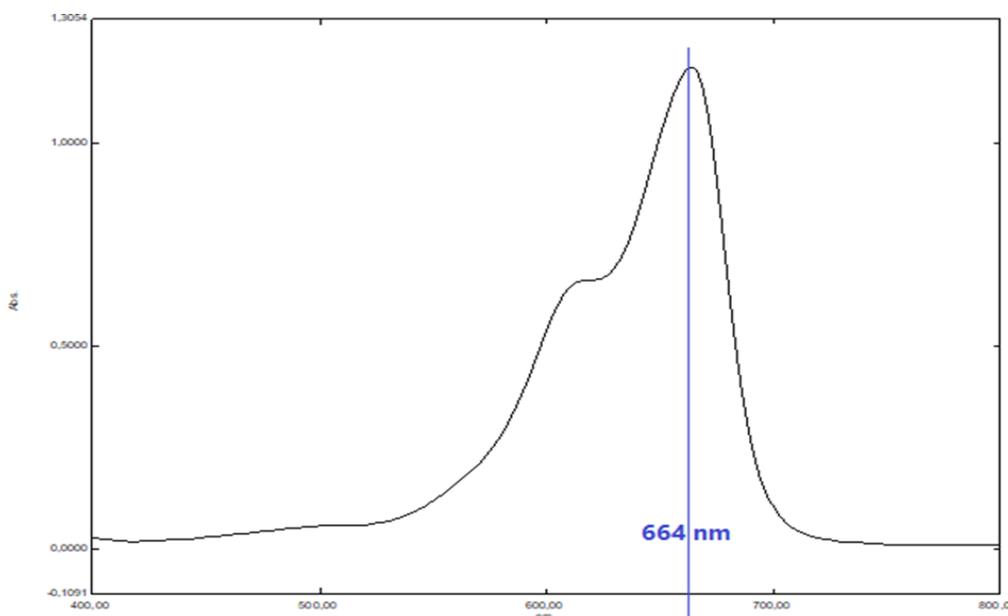
Figure IV.15: Structure chimique du bleu de méthylène.

Les propriétés physico-chimiques de B.M sont résumés au tableau IV.3.

Couleur	Bleu foncé
Odeur	Inodore
Etat physique	Solide
Aspect	Poudre
Température de fusion	180C°
Masse molaire	319 ,85mol /g
λ_{\max} (nm)	664
Type	Cationique
Pka	3,8-5,9
Solubilité dans l'eau	4,36g/100ml(25C°)
Degré de pureté	99%

III.4.1 La courbe d'étalonnage de bleu de méthylène :

Dans cette étude, on a balayé la solution de bleu de méthylène de concentration 20 mg /l pour voir la longueur d'onde maximale d'absorption. En effet le spectre montré un maximum d'adsorption à 664nm comme le montre la figure suivante



FigureIV.16 : Spectre UV-Visible de bleu de méthylène.

III.4.2 Tests d'adsorption du bleu de méthylène :

Les tests d'adsorption sur les matériaux MCM 41 commercial et bio ont été effectués pour confirmer la capacité d'Adsorption sur la surface développée des supports.

Le matériau mésoporeux MCM-41 est l'un des matériaux mésoporeux qui occupe une place unique comme référence pour l'étude de l'adsorption dans les mésoporeux. La distribution homogène de la taille des pores permet des études plus précises de la physique des phases adsorbées.

Un volume de 1000 ml d'une solution aqueuse du polluant (bleu de méthylène) est utilisé à une concentration $C=100\text{ppm}$ à une température ambiante, Une quantité de MCM41 commercial est ajoutée, on a varié les masses du MCM-41 : $m_1= 0.1\text{g}$, $m_2= 0.2\text{g}$, $m_3=0.02\text{g}$, $m_4=0.05\text{g}$, $m_5=0.08\text{g}$.

On a mis dans un bécher de 200ml 0.1g de MCM-41 puis on a ajouté 100ml de bleu de méthylène, la solution est agitée à l'aide d'un agitateur magnétique. On a prélevé chaque 5 min, 15min..., jusqu'à 120 min .L'échantillon prélevé a été centrifugé à 5000 tr/min pour séparer les matériaux mésoporeux MCM-41 de la solution. Puis analysé par spectrophotométrie UV-Visible pour déterminer la concentration.

D'après les résultats du UV on a vu que la masse 0,2g d'adsorption (MCM-41)est la meilleure pour cela on a fait le même protocole pour bio-MCM-41 avec $m=0,2\text{g}$.

Chapitre V :
Résultats et discussion

Cette partie est dédiée à l'interprétation de nos résultats de caractérisation physico-chimique de la silice extraite de la biomasse et des catalyseurs synthétisés à savoir le MCM-41, ZnO, 10%ZnO\MCM-41 sachant que ce sont les catalyseurs ayant une meilleure performance photocatalytique qui ont été caractérisés. Les tests photocatalytique et la cinétique de dégradation du polluant bleu de Méthylène vont nous permettre de consolider les résultats obtenus.

V.1. Caractérisation physico-chimique

V.1.1. Silice extraite de Biomasse

a. Diffractions des RX :

Le diffractogramme XRD de la silice extraite par la méthode Alcalin est illustré à la figure V.1. De larges pics diffusés avec une intensité maximale à $2\theta = 23^\circ$ peuvent être observés, indiquant la nature typique de la silice. Aucun des modèles XRD de l'un des échantillons ne montre des pics spécifiques ou des pics nets. La silice obtenue par extraction alcaline est totalement amorphe. En effet, l'hydroxyde de sodium ne fait que solubiliser la silice amorphe, qui est ensuite précipitée.[40]

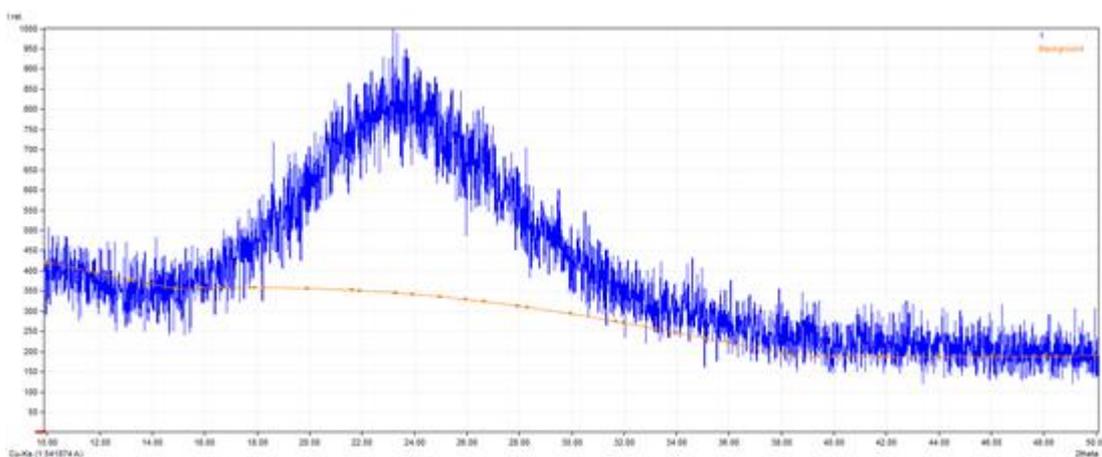


Figure V.1.a : Diffractogramme structurelle de la silice extraite de la biomasse.

b. Le Spectre FTIR de la silice extraite de notre biomasse est présentée à la figure V.1. b

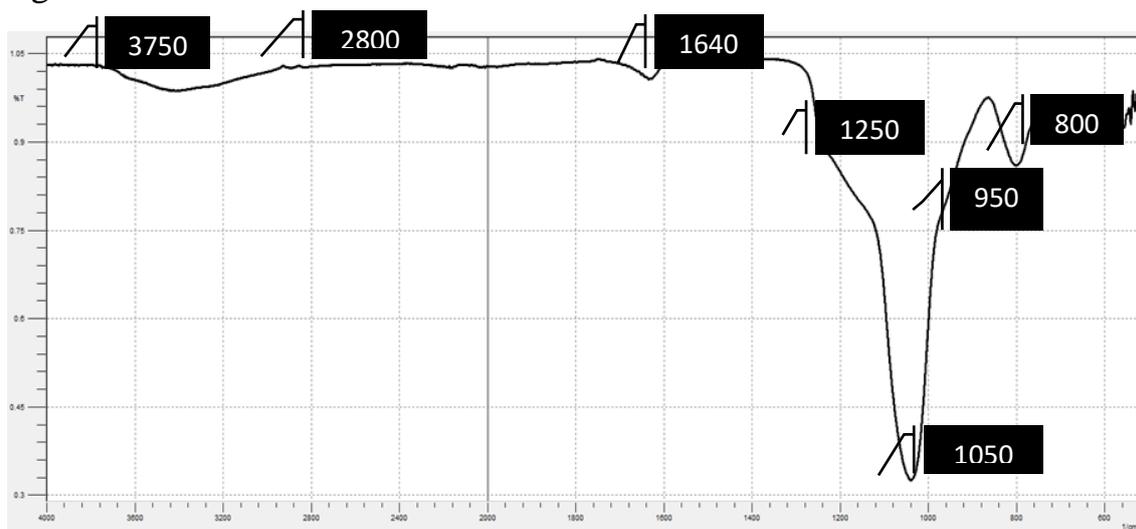


Figure V.1. b: spectre FTIR de la silice extraite d'une biomasse.

La caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier a été réalisée pour examiner les caractéristiques des groupes fonctionnels de la silice extraire par la méthode Alcaline. Le spectre montré des bandes à environ 800 et 1050 cm^{-1} , correspondant respectivement à l'étirement symétrique et asymétrique de Si-O-Si.

La bande à environ 950 cm^{-1} et 1250 cm^{-1} , attribuée à la présence des groupes silanols Si-OH du réseau [41], Des bandes à 1640 cm^{-1} et de 2800 à 3750 cm^{-1} est liées à la présence d'humidité dans les échantillons. La bande à environ 1640 cm^{-1} était due aux déformations vibrationnelles de Si-OH et H-O-H, tandis que la bande large entre 2800 et 3750 cm^{-1} était liée à l'absorption par le groupe OH de l'eau. Aucune bande n'a été observée dans la région d'environ 2500 à 3000 cm^{-1} , correspondant aux liaisons C-H, confirmant que le processus de calcination a permis une élimination totale de la matrice carbonée[41]

V.1.2. Support catalytique MCM-41 et Bio-MCM-41

a. Diffractions des rayons X (DRX) :

La figure V.3 montre les modèles DRX du MCM-41 de silicate de sodium commercial et MCM-41 de silicate de sodium de silice bio. Les diagrammes DRX ont clairement montré les réflexions caractéristique (100), (110) et (200) pics de diffraction à 2,35°, 4° et 4,80°, respectivement. L'intensité relative du pic de diffraction (100) était plus forte que celle des trois autres pics de diffraction. Ces pics de diffraction ont prouvé l'existence de la structure

mésoporeuse hexagonale et ordonné dans les deux MCM-41 synthétisé [32]

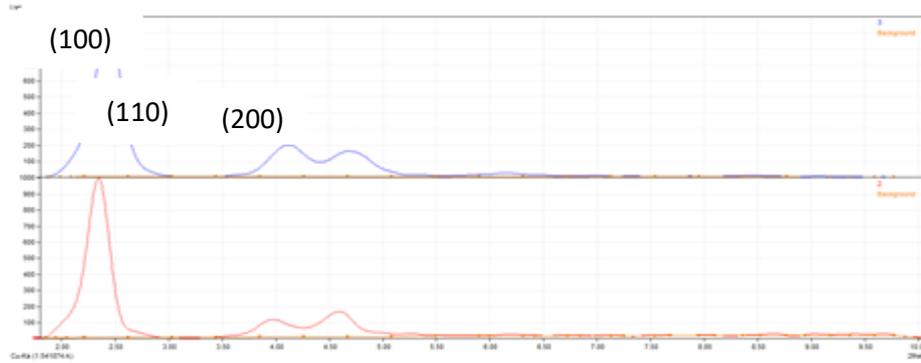


Figure V.2 : spectre structurelle de MCM-41 a bas angle synthétisé de source de silice
a. commerciale, b. biomasse

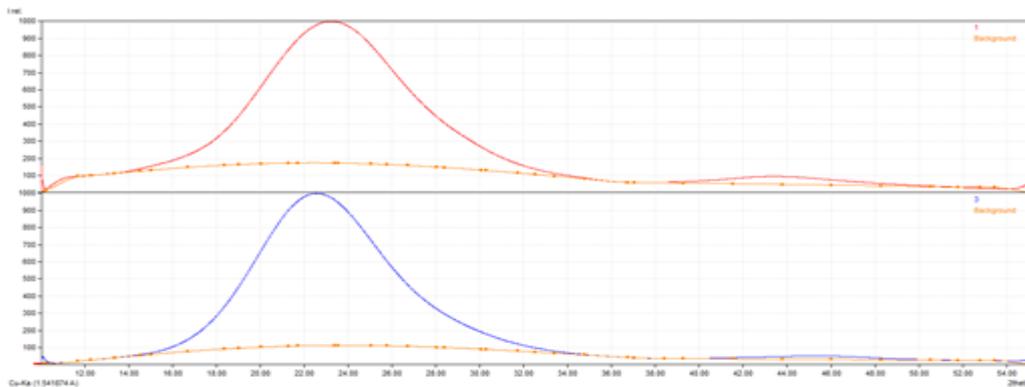


Figure V.3 : spectre structurelle de MCM-41 synthétisé de source de silice

a. Commerciale, b. biomasse

La figure montre le diagramme du MCM-41 a grande angles ($2\theta = 10^\circ$ a 55°), les modèles XRD des deux MCM-41 obtenus à partir de différentes sources ont indiqué que les échantillons du SiO₂ amorphe.

b. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) :

La figure montre le spectre FTIR du MCM-41 et BIO-MCM-41. La large bande autour de 3470 cm^{-1} et la petite à 1650 cm^{-1} sont attribuées aux groupes OH-des molécules d'eau adsorbées [42]. Les bandes d'adsorption observées à 1250 cm^{-1} et 1070 cm^{-1} correspondent respectivement à des vibrations d'étirement asymétrique externe et interne des liaisons Si-O-Si, et la bande à 800 cm^{-1} est liée à des vibrations de flexion symétriques de Si-O-Si [43] D'autres bandes autour de 460 cm^{-1} et 950 cm^{-1} sont attribuées à la flexion tétraédrique des liaisons Si-O et aux vibrations d'étirement des liaisons Si-OH, respectivement [44] On comparaison les résultats FTIR du MCM-41 et BIO-MCM-41, on peut dire que le Bio-MCM-41 a les mêmes caractéristiques vibratoires que le MCM-41.

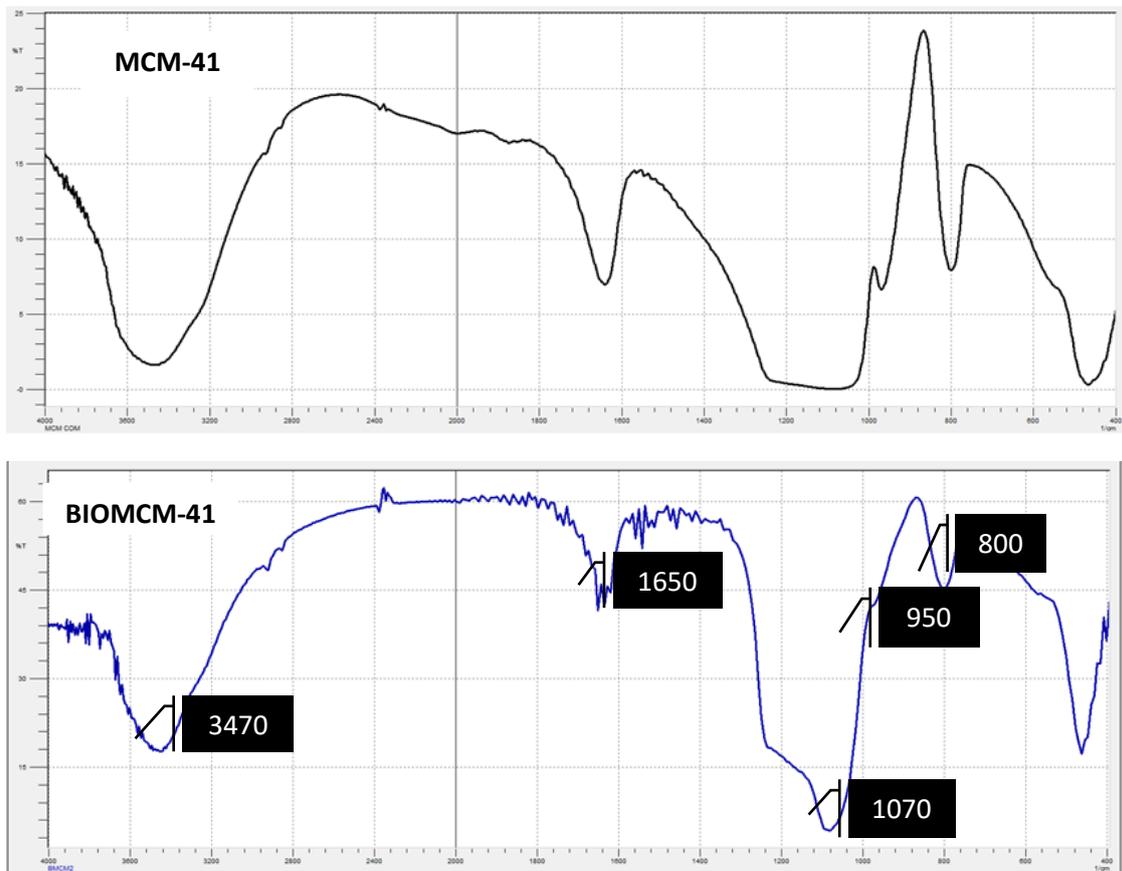


Figure V.4: spectre IR de MCM-41 : 1. MCM-41, 2. Bio-MCM-41.

IV.1.3. Photocatalyser ZnO :

a. Diffraction de rayons X DRX :

La figure V .5 montre le diffractogramme du ZnO correspondant à la phase wurtzite (traitement par le logiciel Match !). La présence des plans 100, 002, 101, 102, 110, 103, 200, 112 et 2 0 1 correspond à la wurtzite hexagonale ZnO, pour les pics de diffraction 32,8° ; 34.5°, 36.3°, 48°, 55°, 62.9, 66°, 68° et 69.1° respectivement. Aucun pic d'impureté n'est observé

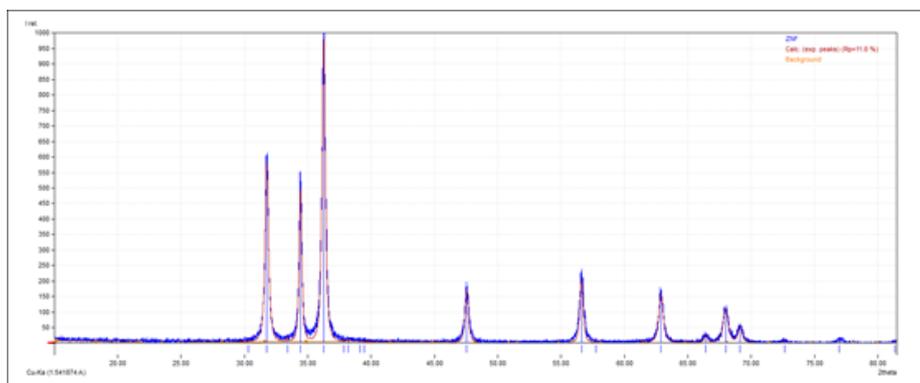


Figure V.5: diffractogramme de diffraction X des nanoparticules de ZnO

V.1.4. Photo catalyseur Cr /ZnO et Cr/ZnO

a. Diffractions des rayons X (DRX) :

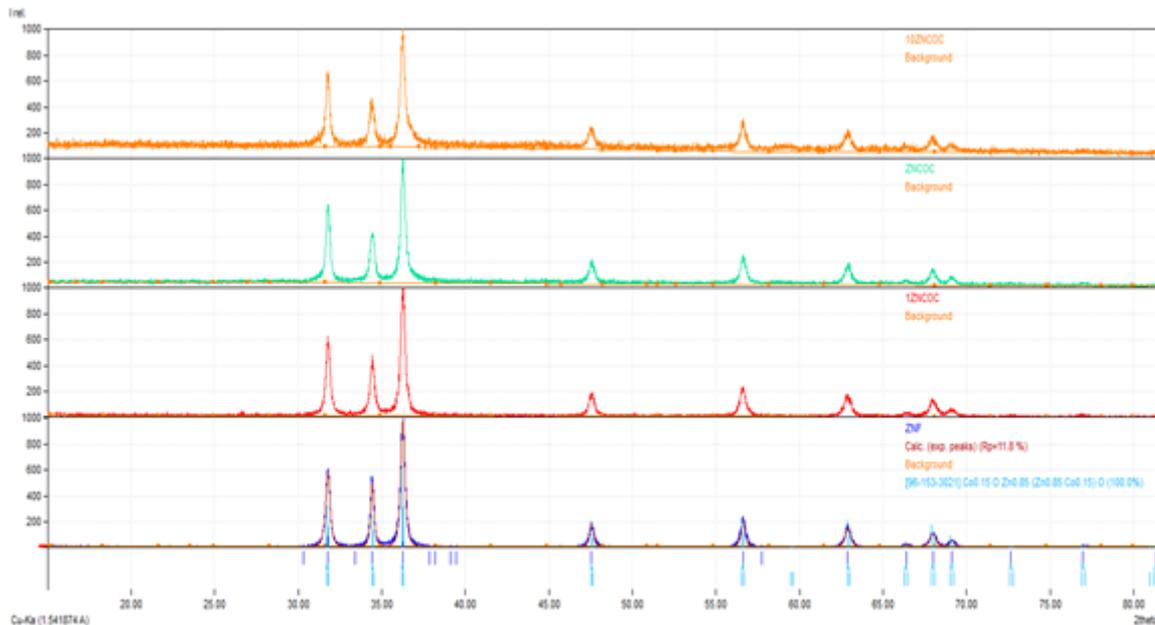


Figure.V.6 : Diagrammes XRD des échantillons du Co/ZnO.

Les diffractogramme des NP de ZnO pur dopé au Co et Cr sont illustrés à la FigureV.7. Ils apparaissent à 2θ (pics majeurs) environ 32° (1 0 0), 34° (0 0 2), 36° (1 0 1), $47,5^\circ$ (1 0 2), $56,5^\circ$ (1 1 0), $62,5^\circ$ (1 0 3), 66° (2 0 0), 68° (1 1 2) et 69° (2 0 1) sont tous les pics de diffraction pouvant être indexés à une structure hexagonale wurtzite [45]. Aucun pic d'impureté n'est observé dans les échantillons dopés. Les pics de diffraction des échantillons dopés se décalent légèrement vers des angles inférieurs par rapport à ceux du ZnO pur, ce qui peut être dû aux substitués des ions de Co et Cr aux positions des ions de Zn dans le réseau ZnO [46]. Les paramètres de cellule et les volumes de cellule unitaire peuvent être calculés à partir de la formule de Bragg et des équations de géométrie du réseau et la taille moyenne des cristallites est déterminée à partir de la formule de Scherrer. Pour monter l'incorporation d'ions de Co et Cr dans le réseau ZnO.

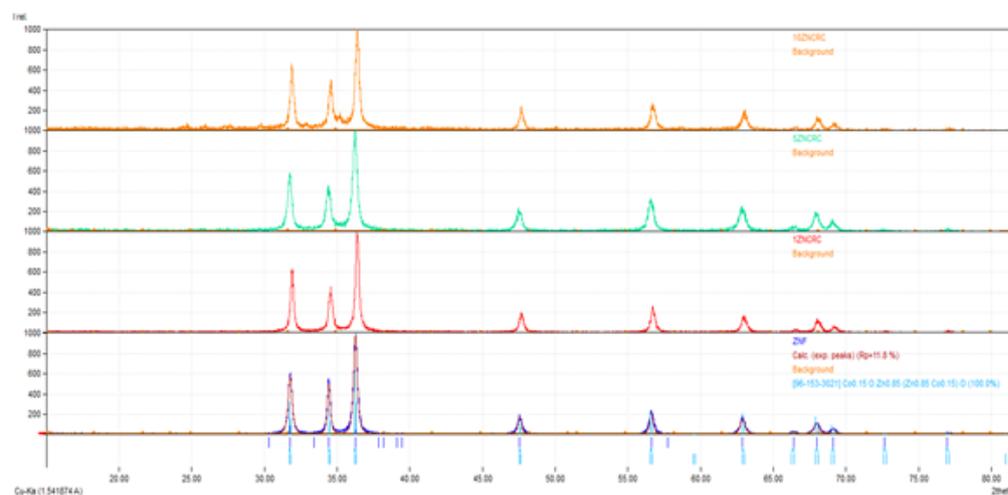


Figure V.7 : Diagrammes XRD des échantillons du Cr/ZnO

V.1.5. Catalyseur 10%Co/ZnO et 1%Cr/ZnO supportés sur MCM-41(10%)

a. Diffractions des rayons X (DRX)

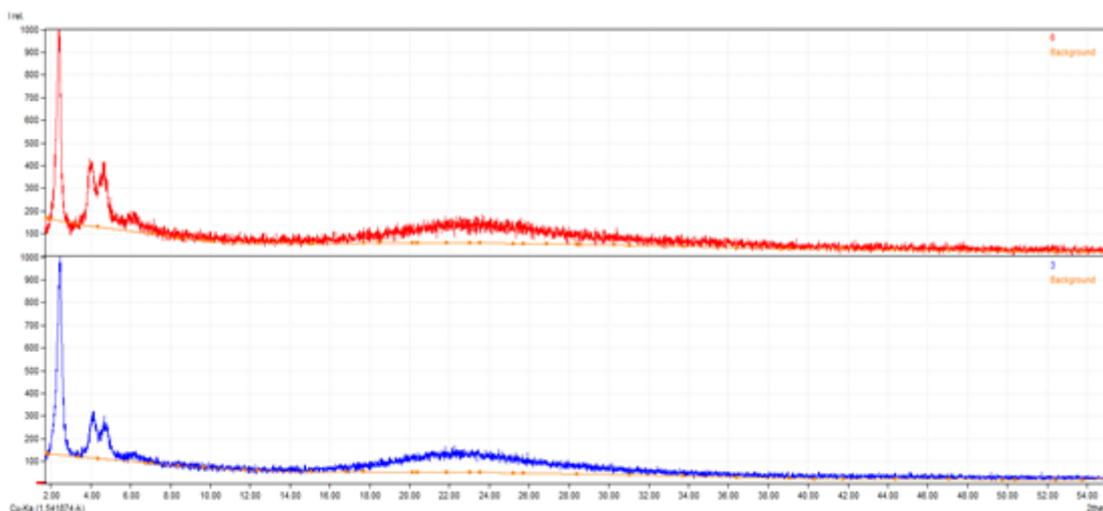


Figure V.8 MCM-41 commercial, Cr1%-Zno-MCM-41 (10%)

Le schéma XRD typique de Si/MCM-41 présente trois pics caractéristiques relatifs aux plans de réflexion (100), (110) et (200) correspondant à une disposition hexagonale des canaux. Dans les deux échantillons 1%Cr/ZnO/MCM-41(10%) et 10%Co/ZnO/MCM-41(10%).

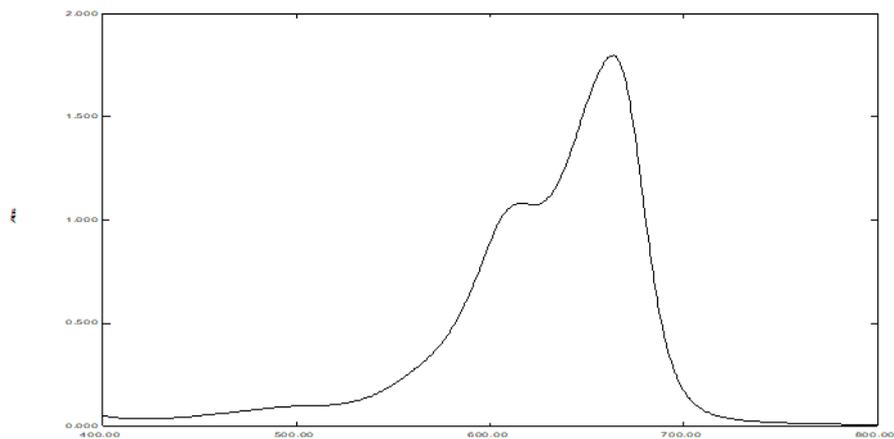
On remarque que l'ordre hexagonal est resté inchangé. Les pics principaux de la XRD (100), (110) et (200) ont gardé la même intensité due à la faible charge de dépôt du catalyseur X%ZnO qui est de 10%. La phase cristalline entre 2theta 30 et 70 du ZnO n'est pas apparue. Par conséquent, ces nanoparticules pourraient être situés dans les pores sans qu'ils apparaissent en surface externe du support. On peut conclure que le ZnO est hautement dispersé à l'intérieur des mésopores du MCM-41.

V.2. Test photo catalytique

Les meilleurs catalyseurs choisis ont été testés dans la photodégradation du bleu de méthylène.

V.2.1. La courbe d'étalonnage de BM :

Tout d'abord, on a déterminé la longueur d'onde maximum du bleu de méthylène. Elle correspond au maximum d'adsorption dans le domaine du visible est présentée sur la **figure V.9**.



FigureV.9 Lambda max BM

La méthode pour tracer de la courbe d'étalonnage est de préparer différentes concentrations connues, et on fait les analyses UV pour déterminer l'absorbance. On trace la courbe $abs=f(c)$ et on détermine R^2 . Ce tracé va nous permettre de déterminer la concentration inconnue (voir le figureV.9).

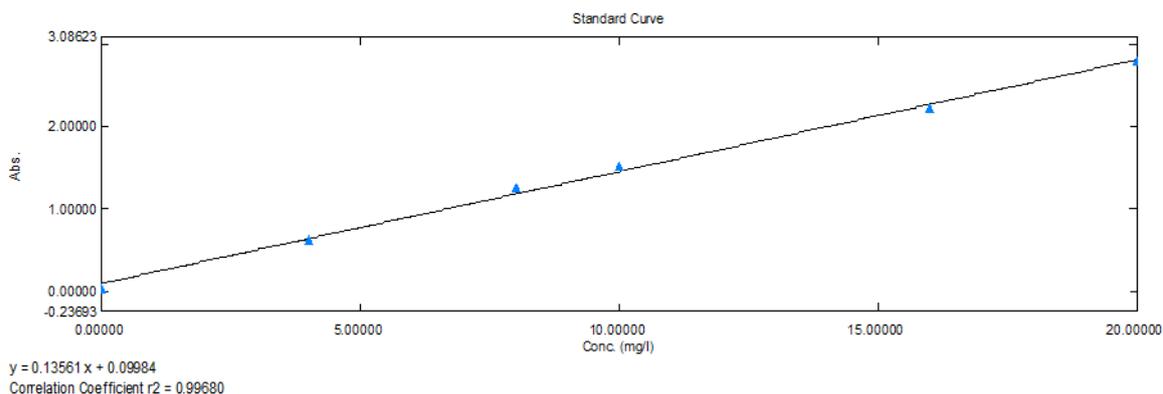


Figure V.10: Courbe d'étalonnage du BM

V.2.2. Test photolyse :

Il faut toujours passer par ce teste qui va nous permettre de montrer que le BM ne se dégrade pas par exposition au lampe UV seul en l'absence du catalyseur. Préparer une concentration C les laissé sous irradiation de la lampe qui émet des rayon proche UV a 368 nm. Un Prélèvement chaque jour pendant une semaine suivie d'une analyse avec UV-visible. Les résultats montrent que le BM est stable durant cette période.

V.2.3. Teste adsorption du catalyseur ZnO :

Ce teste se fait à l'obscurité avec une quantité de ZnO et une concentration du BM sous agitation, un prélèvement est nécessaire à des intervalles égaux suivi par des mesure de l'absorbance par UV-visible jusqu'à la stabilité de cette dernière et les résultats ont montrer qu'à 50 min on a une saturation a la surface de notre catalyseur.

V.2.4. Teste photocatalyse :

Ce teste va nous permettre de tester tous nos catalyseurs synthétiser auparavant à savoir ZnO, Co/ZnO et Cr/ZnO sous irradiation d'une lampe qui émet des rayon proche UV a 368 nm. Pour après choisir les meilleurs catalyseurs a supporté. Le teste sous irradiation solaire est nécessaire.

a. Activité catalytique du catalyseur massique (ZnO)

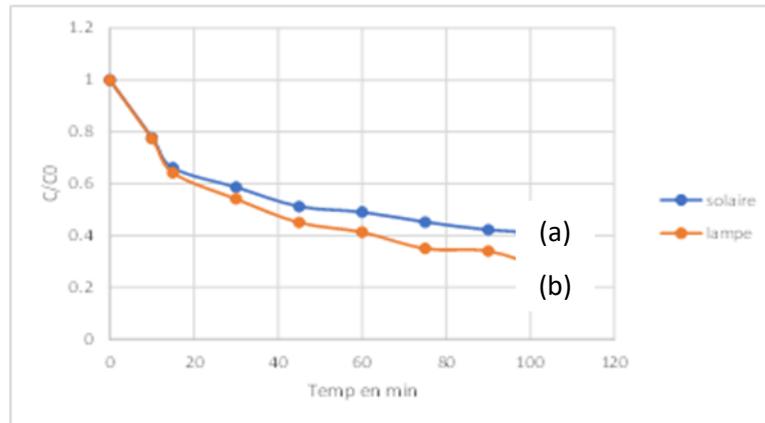


Figure V.11 : Photocatalyse en présence des nanoparticules de ZnO

BM 20ppm, [ZnO]=1g/L, a- soleil, b- lampe

D'après ces résultats on voit bien que la dégradation du BM est de 60% au bout de 105 min pour le ZnO sous irradiation solaire et de 73.4% sous irradiation de la lampe.

b. Activité catalytique des catalyseur dopé Co /ZnO et Cr/ZnO

Pour cette activité on a choisi deux dopants le Cobalt et Chrome décidé et varie le pourcentage de 1%, 5%, 10%. La figure suivante représente les résultats de la photocatalyse de ces catalyseurs en utilisant le BM.

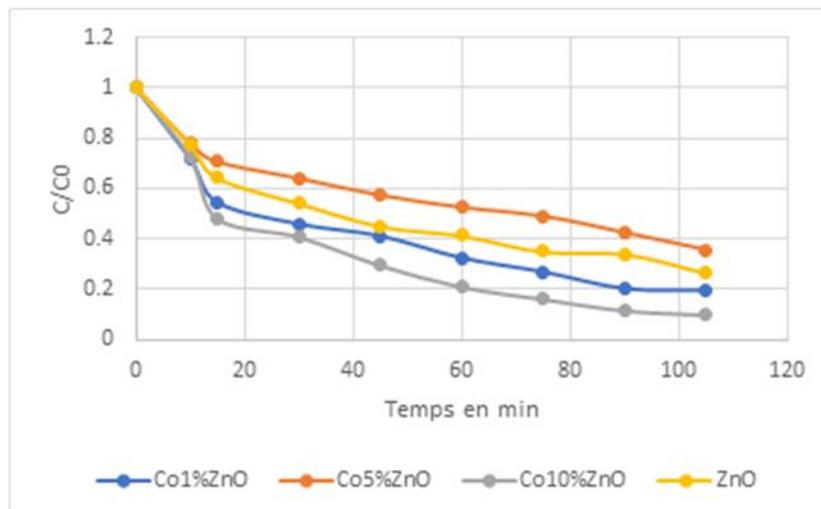


Figure V.12 : Photocatalyse du BM 0.02g/l en présence de Co/ZnO, catalyseur 1g/l.

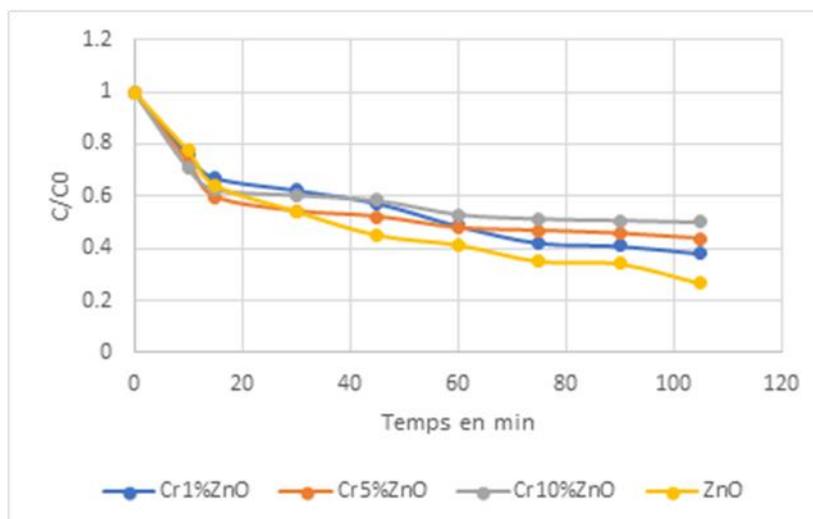


Figure V.13 : Photocatalyse du BM 0.02g/l en présence de Cr/ZnO, catalyseur 1g/l.

Le tableau v.1 résumé les rendements de photodégradation du BM sur différents catalyseurs.

Il a été montré que le catalyseur ZnO dopé par 10% de cobalt présente les meilleures performances avec 90% de dépollution. Ce catalyseur est suivi par le ZnO dopé à 1% de cobalt et qui atteint 80% de rendement de photodégradation du BM

Contrairement au chrome, le rendement a baissé par rapport au catalyseur ZnO. En effet ce dernier a permis d'atteindre un rendement de 73,3% alors que son dopage a bloqué une partie de son activité en baissant son efficacité jusqu'à 50%

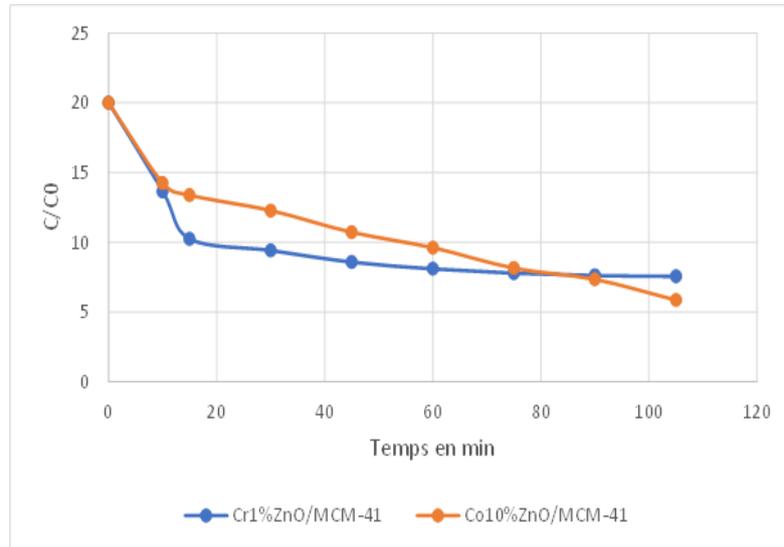
Tableau V.1: Taux de dégradation du BM sous ZnO, Co/ZnO et Cr/ZnO au bout de 105 min

	0%	1%	5%	10%
Co/ZnO	73,4%	80%	64%	90%
Cr/ZnO	73,4%	57,7%	56,4%	50%

D'après le tableau V.1 on peut dire que ZnO dopé à 10% Co a un taux de dégradation le plus élevé ainsi que le ZnO dopé à 1% Cr. Ces deux meilleurs catalyseurs vont être déposés sur un support à savoir la MCM-41.

a. Activité catalytique des catalyseurs dopé et supporté

- **Co10%ZnO/MCM-41(10%) et Cr1%ZnO/MCM-41(10%)**



D'après le graphe ci-dessous on peut dire que la cinétique de dégradation du catalyseur ZnO dope a 10% Co est un peu meilleur que ZnO dopé a 1% Cr. On comparaision au catalyseur non déposer le rendement est moins, mais en termes de quantité, les catalyseurs déposer sont beaucoup mieux car pour 0.1g/l de catalyseur on a pu dépasser 50% de dégradation ce qui est un très bon résultat.

Conclusion générale

Conclusion Générale :

Les objectifs tracés ont été accompli à l'exception le dépôt sur le Bio-MCM. L'extraction de la silice d'une source naturelle par la dissolution alcaline, a été réalisée suivie de la synthèse du Bio-MCM-41. de même des catalyseur à base de ZnO et ZnO supportés ont été élaborés et le dopage au Cr et Co a été effectué.

La silice extraite pure a structure amorphe a atteint un rendement de 99%, Ce qui est importante pour la préparation de silicate de sodium nécessaire à la synthèse de Bio-MCM-41. L'examen de ce dernier par DRX, FTIR nous donne des résultats similaires à celle du MCM-41 synthétisé par le silicate de sodium commercial.

Le dopage de ZnO par le Co et Cr a été réalisé avec succès grâce a une méthode simple et avec des pourcentages (1%, 5% et 10%) différents.

Le BM a été utilisé pour tester les performances des catalyseurs, le ZnO, Cr%ZnO et Co%ZnO en a une concentration de 1g/l et Cr1%ZnO/MCM-41 et Co10%ZnO/MCM-41 à 0.1g/l. Une étude comparative nous a permis de déterminer le catalyseur le mieux adapté. Le ZnO a pu atteindre une dégradation de 73.4% et tandis que le catalyseur dopé par le Co a pu atteindre une dégradation de 90%, tandis que le supporté a atteint un taux de 71% malgré une presque égalité des pourcentages. Ce travail montre que les résultats sont prometteurs dans ce domaine et d'autres études doivent de faire pour améliorer les résultats obtenus et pour cela on propose comme perspectives ;

- Synthétiser le support (MCM-41) a différent rapport
- Diminuer la GAP, et contrôler l'absorbance du MCM-41, grâce à l'UV du solide

Reference

- [1] J. Fu, J. Yu, C. Jiang, B. Cheng, g-C₃N₄-based heterostructured photocatalysts, *Adv Energy Mater.* 8 (2018)
- [2] W.S. Koe, J.W. Lee, W.C. Chong, Y.L. Pang, L.C. Sim, An overview of photocatalytic degradation: photocatalysts, mechanisms, and development of photocatalytic membrane, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 27 (2020) 2522–2565
- [3] S. Panigrahi, S. Sarkar, D. Basak, Metal-free doping process to enhance the conductivity of zinc oxide nanorods retaining the transparency, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 4 (2012) 2709.
- [4] F. Achouri, S. Corbel, L. Balan, K. Mozet, E. Girot, G. Medjahdi, M.B. Said, A. Ghrabi, R. Schneider, Porous Mn-doped ZnO nanoparticles for enhanced solar and visible light photocatalysis, *Mater. Des.* 101 (2016) 309–316
- [6] Ji LW, Shih WS, Fang TH, Wu CZ, Peng SM, Meen TH (2010) *J Mater Sci* 45:3266. doi :10.1007/s10853-010-4336-4
- [7] C.T. Kresge, M.E. Leonwicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, J.S. Beck, *Nature* 359 (1992) 710.
- [8] Xiong Y, Zhang LZ, Tang GQ, Zhang GL, Chen WJ (2004) *J Lumin* 110:17
- [9] Kresge C T, Leonowicz M E, Roth W J, Vartuli J C and Beck J S 1992 *Nature* 359 710
- [10] <https://www.techno-science.net/glossaire-definition/Silicium-page-3.html>
- [11] B. Blland, G. Barbottin, Defects in Silica films, their nature, their properties, their instabilities in silicon devices, G. Barbottin et A. Vapaille, vol. 1, p. 104-149, Elsevier editions (1986).
- [12] <https://blog.fleurancenature.fr/silice-proprietes-bienfaits>
- [13] BOUZINA OUI Djihad ZAIDANE Belkisse, Etude théorique et pratique des Fibres optiques de verre (SiO₂), Université Mohamed Khider de Biskra Année universitaire : 2018/2019
- [14] KEFIF Kheira Elaboration et caractérisation optique des semiconducteurs amorphes et nanocristallins de silicium (a-Si :H, nc-Si :H) et de carbure de silicium (a-SiC :H, nc-SiC :H). these LE DIPLOME DE DOCTORAT Soutenu le 18 Mars 2015 " l'Université d'Oran1, devant le jury
- [15] NEKOUS Mohamed, Elaboration du silicium à partir du sable du désert Algérien mémoire de Magister Université des Sciences et de la Technologie d'Oran « Mohamed BOUDIAF e 2012/2013
- [16] SEROURI Abdelhak Et MORSLI Nadia. Elaboration et caractérisation d'un matériau mésoporeux : Application sur l'activité antibactérienne. Mémoire de MASTE 29/06/2020

- [17] SEROURI Abdelhak Et MORSLI Nadia. Elaboration et caractérisation d'un matériau mésoporeux : Application sur l'activité antibactérienne. Mémoire de MASTE 29/06/2020
- [18] MOHAMMED YACINE. Synthèse et caractérisation d'un Al-MCM-41 et application a l'adsorption d'un colorant cationique. Mémoire MASTER .2015/ 2016
- [19] TaissireBenamor . Synthèse et caractérisation de silices mésoporeuses Hydrophobes à porosité contrôlée. Présentée en vue de l'obtention du grade de Docteur de l'Université de Haute Alsace Discipline : Chimie des matériaux Ecole doctorale Jean Henri Lambert (ED 494). 16 décembre 2011
- [20] BENZINE MAMA. Synthèse de nouveaux matériaux mésoporeux Application à l'extraction liquide-solide. MEMOIRE Pour l'obtention du diplôme de MAGISTER. 18/12/2007
- [21] LAAZ IMENE. « Synthèses et Modifications des Matériaux Mésoporeux : Application à l'Adsorption des Colorants ». Thèse de doctorat 2016/2017
- [22] Hosna BOUHALI, Nouvelles méthodes de synthèse de matériaux poreux siliciques : influence des conditions de synthèse et adsorption de COV, thèse De Doctorat LMD En Sciences. Mars 2016
- [23] LamriNaidja : Elimination du colorant orange ii en solution aqueuse, par voie Photochimique et par adsorption, Mémoire de magister en chimie, Université Mentouri de Constantine, (2010)
- [24] AIDA OUI Dounia KOUADRI Abla DEGRADATION D'UN COLORANT LE GENTIANE VIOLET PAR LA TECHNIQUE DE L'ELECTROCOAGULATION mémoire de master 06 /10 / 2018 Université A. M. OULHADJ – Bouira
- [25] F. HAMICI ETUDE DE LA PHOTODEGRADATION D'UN COLORANT TEXTILE EN PRESENCE DE RAYONNEMENTS SOLAIRE ET ARTIFICIEL MEMOIRE DE FIN D'ETUDE master CHIMIE DE L'ENVIRONNEMENT Juin 2015
- [26] Bouafia Souad., "Dégradation des colorants textiles par des procédés d'oxydations Avancés basé sur le procédé Fenton". Thèse de Doctorat, Université Saad Dahlab, Blida, (2010).
- [27] G.Crini., P-M.Badot., N.Morin-Crini., G.Torri., "Les principales techniques d'épuration des eaux industrielles pollués". Presse universitaire de Franche-Comté, France, (2007)
- [28] BlalRokia Etude des propriétés photocatalytiques d'un semiconducteur, application à la dégradation d'un polluant organique MEMOIRE MASTER ACADEMIQUE Université Ahmed Draïa Adrar 2019/2020
- [29] Ing. J. C. SIMON, Ir B. DAUBY „Evaluation de l'efficacité de l'oxydation avancée par Photocatalyse hétérogène UV/TiO₂ sur un effluent industriel contaminé par des Composés organiques non biodégradables (colorants)“ Revue Scientifique des ISILF n°22, 2008.

- [30]HAMDI-CHERIF Khaled Croissance de nanofibres ZnO dopé-n par la technique d'électrofilage Mémoire Diplôme de Magister Université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed Boudiaf 27 Janvier 2016
- [31]Heller R.B., McGannon J., Weber A.H., Precision determination of the lattice constants of zinc oxide, *J. Appl. Phys.*, 21, (1950), 1283–1284.
- [32]Özgr ., Alivov Y.I., Liu C., Teke A., Reshchikov M.A., Do an S., Avrutin V., Cho S.J., Morko H., A comprehensive review of ZnO materials and devices, *J. Appl. Phys.*, 98, (2005), 1–103.
- [33] Aurélie ROSSET Synthèse et caractérisation de nanoparticules catalytiques pour une application en photocatalyse solaire thèse de doctorat UNIVERSITÉ DE PERPIGNAN VIA DOMITIA Soutenue le 04 mai 2017
- [34]Lide D.R., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 73rd Ed. CRC Press. New York, (1992)
- [35]Laurent Olivier ; mémoire présenté au d'département de physique
En vue de l'obtention du grade de maître et sciences ; Étude des propriétés physiques du $Sr_{0,9}Nd_{0,1}CuO_2$ en Couches minces d'déposées par ablation laser pulser ; FACULTE DES SCIENCES UNIVERSITE DE SHERBROOKE
Sherbrooke, Québec, Canada, 15 janvier 2014
- [36]<https://www.futura-sciences.com/sciences/definitions/chimie-bleu-methylene-17006/>
- [37]Fernandes, I.J., Calheiro, D.F., Sánchez, A.L., Camacho, A.L.D., de Campos Rocha, T.L.A., Moraes, C.B.A.M., de Sousa, V.C., 2016. Characterization of Silica Produced from Rice Husk Ash: Comparison of Purification and Processing Methods. *Materials Research*, Volume 20(2), pp. 512–518).
- [38]S. Mor, C.K. Manchanda, S.K. Kansal, K. Ravindra, Nanosilica extraction from processed agricultural residue using green technology, *J. Clean.Prod.*143(2017)1284–1290, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.11.142.>].
- [39] Yang, H.; Deng, Y.; Du, C.; Jin, S. Novel synthesis of ordered mesoporous materials Al–MCM–41 from bentonite. *Appl. Clay Sci.* 2010, 47, 351–355.].
- [40]Basumatary AK, Kumar RV, Ghoshal AK, Pugazhenthii G. Synthesis and characterization of MCM-41-ceramic composite membrane for the separation of chromic acid from aqueous solution. *Journal of Membrane Science*2015;475:521-532
- [41]Li Z, Gao L, Zheng S. SEM, XPS, and FTIR studies of MoO_3 dispersion onmesoporous silicate MCM-41 by calcination. *Materials Letters*2003;57(29):4605-4610
- [42][JCPDS n°36–1451] [P.P. Mahamuni, P.M. Patil, M.J. Dhanavade, M.V. Badiger, P.G. Shadija, Abhishek C. Lokhande, R.A. Bohara, Synthesis and characterization of zinc oxide nanoparticles by using polyol chemistry for their antimicrobial and antibiofilm activity, *Biochem. Biophys.* 17 (2019) 71–80.

[43](Yasmin T, Müller K. Structural characterization of alkyl bonded MCM-41 silica materials prepared by supercritical fluid approach. *Microporous and Mesoporous Materials* 2015;208:83-92.

[44](Ghayempour, S., Montazer, M., 2017. Ultrasound irradiation based in-situ synthesis of star-like Tragacanth gum/zinc oxide nanoparticles on cotton fabric. *Ultrason. Sonochem.* 34, 458–465.).

[45]Mehraz, S., Kongsong, P., Taleb, A., Dokhane, N., Sikong, L., 2019. Large scale and facile synthesis of Sn doped TiO₂ aggregates using hydrothermal synthesis. *Sol. Energy Mater. Sol. Cell.* 189, 254–262.)

[46] M. Shatnawi, A.M. Alsmadi, I. Bsoul, B. Salameh, G.A. Alna'washi, F. Al-Dweri, F. El Akkad, Magnetic and optical properties of Co-doped ZnO nanocrystalline particles, *J. Alloys. Compd.* 655 (2016) 244–252