

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

**Université Saad DAHLAB BLIDA 1**

**Faculté de Technologie**

**Département Génie des Procédés**



En vue de l'obtention du diplôme de

**MASTER EN GENIE DES PROCEDES**

**Spécialité : Génie des matériaux**

Intitulé du mémoire

**Effet des dépôts oxydes/MCM-41 sur la  
photodégradation des polluants organiques.**

**Présenté par :**

**BOUNATIRO Aymene Hacene**

**Encadré par :**

**Pr. BOUCHENAFSA-SAIB Naima**

**Co-encadreur :**

**AITBENHAMOU Nabil**

Promotion 2024

## Remerciement

*Je remercie tout d'abord DIEU le tout puissant de nous avoir donné la force, le courage, la bonne santé, la volonté pour pouvoir accomplir mon travail et de m'avoir guidé vers le bon chemin.*

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

*Je tiens à exprimer ma reconnaissance à ma promotrice Mme **Bouchenafa-Saib Naima**. Et à la remercie vivement de m'avoir encadré, orienté, aidé et conseillé pour faire aboutir ce travail.*

*Je tiens également à exprimer mes sincères remerciements à mon co-promoteur Mr **Aït Ben hammou Nabil** pour tous ses efforts, pour le soutien qu'il m'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. Je lui exprime ma profonde gratitude pour son aide, sa disponibilité et sa persévérance pour que je puisse 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.*

*Je tiens à remercier également Mr **Tayeb** (ingénieur du laboratoire CPIMAE) pour sa disponibilité et ses efforts à la réalisation de ce travail.*

*Je remercie Mr **Bellalla Reda** pour son aide durant ce parcours.*

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

*Sans oublier tous les enseignants qui ont assuré ma formation durant mon cursus universitaire.*

*Enfin, je remercie vivement tous les membres de jury d'avoir accepté de Juger mon travail et tous ceux qui ont contribué, de près ou de loin à la Réalisation de ce travail.*

## Dédicace

*Je dédie ce travail à mes chères parents, que 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, à mes deux petits, mon frère **Wassim** et ma sœur **Thoriya**.*

*Ainsi que je dédie ce travail à ma partenaire dans cette vie, **Madjda**, à tous ses encouragements et croyance.*

*Et je ne pourrai jamais oublier de dédier ce travail à mon chère ami décédé **SALAH CHELBI**, que dieu t'accueille dans son vaste paradis, je ne pourrai jamais t'oublier.*

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

*Aymene*

## ملخص

الهدف من هذه الدراسة هو تصنيع مواد مسامية، أساسها السيليكا والسيليكا الحيوية، نوع MCM-41. تم استخدام المادة المصنعة كدعم لجسيمات أكسيد الزنك النانوية، بهدف تجنب مشكلة السمية والتجدد عند استخدام المحفز وحده. وفي هذا السياق، تم تحضير جسيمات أكسيد الزنك النانوية بطريقة التجميد الأرضي.

أجريت دراسة مقارنة بين محفز الكتلة والمحفزات المشبعة والمحفزات المدعمة لإزالة تلوث المياه الملوثة بمادة الإثينيل استراديول والتي تعتبر جزيء نموذجي للتصريفات الصيدلانية في هذا العمل.

تتضمن عملية إزالة التلوث هذه استخدام عملية أكسدة متقدمة، وهي التحفيز الضوئي غير المتجانس.

وتم تمييز المحفزات المحضرة بتقنيات توصيف مختلفة مثل: DRX و FTIR.

**الكلمات المفتاحية:** سيليكا متوسطة المسام، أكسيد الزنك، ترسب، تشریب، تحفيز ضوئي غير متجانس، ملوث عضوي، ملوث صيدلاني

## Résumé

L'objectif de cette étude est la synthèse des matériaux méso poreux, à base de silice et BIO silice, de 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. dans ce contexte des nanoparticules de ZnO ont été préparées par la méthode sol gel.

Une étude comparative a été réalisée entre les catalyseurs massiques, dopés et les catalyseurs supportés pour la décontamination des eaux polluées par l'Éthinylestradiol considérée comme une molécule modèle des rejets pharmaceutiques dans ce travail.

Cette décontamination consiste d'utiliser un procédé d'oxydation avancé à savoir la photocatalyse hétérogène.

Les catalyseurs préparés sont caractérisés par différentes techniques de caractérisation telle que : la DRX et le FTIR.

**Mots clé :** MCM-41, ZnO, Dépôt, Imprégnation, Photocatalyse hétérogène, Polluant organique, polluant pharmaceutique

Abstract :

The objective of this study is the synthesis of mesoporous materials, based on silica and BIO silica, type MCM-41. The synthesized material is used as a support for zinc oxide nanoparticles, with the aim of avoiding toxicity and regeneration problem when using catalyst alone. In this context, ZnO nanoparticles were prepared by the method freezing ground.

A comparative study was carried out between mass, doped catalysts and supported catalysts for the decontamination of water polluted by Ethinylestradiol considered as a model molecule of pharmaceutical discharges in this work.

This decontamination involves using an advanced oxidation process, namely heterogeneous photocatalysis.

The catalysts prepared are characterized by different characterization techniques such as: XRD and FTIR.

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

## **SOMMAIRE**

**Remerciement**

**Résumé**

**Liste d'abréviations**

**Liste des figures**

**Liste des Tableaux**

**Introduction générale..... 1**

## **CHAPITRE I : POLLUTION DES EAUX ET METHODES DE TRAITEMENT**

<b>I.1. Généralité sur les différents polluants organiques.....</b>	<b>3</b>
<b>I.1.1 Introduction.....</b>	<b>3</b>
<b>I.1.2 Les polluants organique. ....</b>	<b>3</b>
<b>I.1.2.a. les colorants.....</b>	<b>3</b>
<b>I.1.2.b. les polluants pharmaceutiques.....</b>	<b>3</b>
<b>I.1.3 Impacts des rejets pharmaceutiques sur l'environnement.....</b>	<b>4</b>
<b>I.1.4 Les différentes méthodes de Traitement des eaux.....</b>	<b>5</b>
<b>I.2.les procédés d'oxydation avancées (POA) ....</b>	<b>5</b>
<b>I.2.1 Introduction.....</b>	<b>5</b>
<b>I.2.2 Définition.....</b>	<b>5</b>
<b>I.2.3 Les POA hétérogènes.....</b>	<b>7</b>
<b>I.2.4 Avantages et inconvénients de POA hétérogène.....</b>	<b>7</b>
<b>I.3 Photocatalyse.....</b>	<b>7</b>
<b>I.3.1 Définitions de Catalyseur.....</b>	<b>8</b>
<b>I.3.2 Principe de photocatalyse hétérogène.....</b>	<b>8</b>
<b>I.3.3 Facteurs influençant la photocatalyse hétérogène.....</b>	<b>9</b>
<b>I.4 L'oxyde de zinc.....</b>	<b>9</b>
<b>I.4.1 Introduction.....</b>	<b>9</b>
<b>I.4.2 Généralité.....</b>	<b>9</b>
<b>I.4.3 Propriétés de l'oxyde de zinc.....</b>	<b>10</b>
<b>I.4.3.a Propriétés structurales ....</b>	<b>10</b>
<b>I.4.3.b Propriétés chimiques et catalytiques.....</b>	<b>11</b>

I.4.3.c Propriétés optoélectriques .....	11
--	----

## **Chapitre II : les matériaux poreux organisés**

II.1 Généralité sur les matériaux poreux.....	12
II.1.1 Les matériaux poreux organisés.....	12
II .1.2 Les différents types des matériaux poreux organisés .....	12
II .1.2.a Les matériaux méso-poreux non-silicieux.....	12
II .1.2.b Les matériaux méso-poreux silicieux .....	12
I.2. MCM-41.....	13
II.2.1 Synthèse et structure.....	13
II.2.2 méthode de préparation.....	14
II.2.2.a Méthode sol-gel.....	14
II.2.2.b Méthode hydrothermale (assistée par micro-ondes)...	14
II.2.2.c La méthode d'assemblage de blocs.....	15
II.3. Applications.....	15
II.4. Source de Silice.....	15
II.3.1 Commercial.....	15
II.4.2 Bio silice .....	16
II.4.3 Extraction de la bio silice.....	16
II.5 catalyseurs et supports catalytiques.....	16
II.5.1 Les méthodes de préparation des catalyseurs supportés.....	17

## **CHAPITRE III : MATERIELS ET METHODES**

III.1. Matériels et produits Chimique .....	18
III.2 Procédés expérimentaux :.....	19
III.2.1. Extraction de la silice à base d'une source bio .....	19
III.2.2. Synthèse de la MCM-41 .....	19
III.2.2.a. Source de la silice commerciale .....	19
III.2.2.b. A partir du BIO silicate de sodium :.....	20
III.3. Synthèse de catalyseur.....	20
III.3.1 Synthèse de catalyseur nanoparticules de ZnO.....	20
III.3.2 Synthèse de catalyseur Nanoparticules de ZnO dopé.....	20
III.3.3 Synthèse de catalyseur supporté (ZnO /MCM-41).....	21
Variation des pourcentages.....	21
III.4. Techniques de caractérisations physico-chimiques.....	22
III.4.1. La diffraction des rayons X (DRX) :.....	22

III.4.2. FTIR .....	23
III.4.3. pH PZC.....	23
Titration acide-base .....	23
III.5. Polluant modèle.....	23
III.5.1. Produit pharmaceutique .....	24
III.5.2. Détermination de la longueur d'onde maximale et courbe étalonnages...	24
Préparation de la solution d'étalonnage.....	24
III.6 Photocatalyse .....	24
III.7. Teste Adsorption de EE2. ....	24
III.7.a Cinétique d'adsorption.....	24
III.7.b Effet de la masse .....	25
III.7.c Effet de pH.....	25
III.8. Etude de l'adsorption de MCM-41 et Bio-MCM-41. ....	25
III.8.1. UV-visible .....	25
Loi de Beer-Lambert.....	25

#### **CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSION.**

IV.1 Caractérisation DRX et FTIR.....	27
IV.1.1 Silice extraite.....	27
IV.1.2 MCM-41 .....	28
IV.1.3 DRX BIO MCM.....	29
IV.1.4 FTIR MCM-41 et Bio MCM-41.....	30
IV.1.5 DRX du catalyseur ZnO .....	30
IV.1.5.1 ZnO seule.....	30
IV.1.5.2 ZnO dopé aux oxydes.....	31
IV.1.5.2.a Dopage au Nickel.....	31
IV.1.5.2.b Dopage à l'Argent.....	32
IV.1.5.3 DRX du catalyseur ZnO déposé sur MCM-41.....	33
• Par Ni à 3% et Par Ag à 8%.....	33
IV.1.6 PZC.....	34
IV.2 Application.....	35
IV.2.1 Courbe d'étalonnage EE2.....	35
Détermination de longueur d'onde maximale.....	35
Détermination de la courbe d'étalonnage .....	35
IV.2.2 Application photocatalytique.....	36

<b>IV.2.2.1 En présence de catalyseur %Ni/ZnO .....</b>	<b>36</b>
<b>IV.2.2.2 Meilleur dégradant %Ni/ZnO .....</b>	<b>37</b>
<b>IV.2.2.3 En présence de catalyseur %Ag/ZnO .....</b>	<b>38</b>
<b>IV.2.2.4 Meilleur dégradant %Ag/ZnO .....</b>	<b>39</b>
<b>IV.2.3 Dépôts des meilleurs catalyseurs sur MCM-41 commerciale.....</b>	<b>40</b>
<b>IV.2.3 Dépôts des meilleurs catalyseurs sur MCM-41 commerciale .....</b>	<b>41</b>
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>42</b>
<b>Bibliographie</b>	
<b>Annexes</b>	

## Liste des abréviations

CTAB : Bromure de cetyltriméthylammonium

DRX : Diffraction des rayons X

IRTF : Transformée de Fourier infrarouge

LCTA : Approche par matrice à cristaux liquides

MCM : Matériaux cristallins mobiles

M41S : Matériaux mésoporeux nanostructurés

OH• : radicaux hydroxyles

POA : Procédés d'Oxydation Avancée

UV : Ultra-Violet

ZnO : oxyde de zinc

Ni : Nickel

Ag: Argent

## Liste des figures

<b>Figure I.1:</b> Schéma représentatif des caractéristiques des radicaux hydroxyles.....	6
<b>Figure I.2:</b> Le processus photocatalytique adopté par la littérature.....	8
<b>Figure I.3:</b> Structure cristalline du ZnO.....	10
<b>Figure I.4:</b> Structure cristallographique wurtzite et sites tétraédriques du ZnO.....	10
<b>Figure II.1 :</b> Représentation des matériaux de la famille des M41S.....	13
<b>FigureII.2:</b> Méthode endotemplate (modèle de matière molle) pour les matériaux mésoporeux .....	14
<b>Figure III.1 :</b> les nanoparticules de ZnO avant et après calcination.....	22
<b>Figure IV.1:</b> spectre DRX de la silice extraite par la méthode alcaline.....	27
<b>Figure IV.2</b> Spectre FTIR du Silice amorphe extraite par dissolution alcaline.....	28
<b>Figure IV.3</b> Spectre DRX du MCM-41. Bas angle .....	28
<b>Figure IV.4</b> Spectre DRX du Bio-MCM-41 Bas angle. ....	29
<b>Figure IV.5</b> Spectre FTIR du MCM en bleu et Bio-MCM-41 en vert pointille. ....	30
<b>Figure IV.6</b> Spectre DRX du catalyseur ZnO.....	30
<b>Figure IV.7</b> Spectre DRX du catalyseur dope au Nickel a différents pourcentages du bas en haut, ZnO seul, Ni0.2%, Ni3%, Ni8% et Ni15%.....	31
<b>Figure IV.8</b> Spectre DRX du catalyseur dope à l'Argent a différents pourcentage, du bas au haut ZnO seul, Ag 0.2%, Ag 3%, Ag 8% et Ag 15%.....	32
<b>Figure IV.9</b> Spectre DRX grand angle du catalyseur dope au 3% Nickel déposer sur MCM-41 a différents pourcentages du bas en haut, ZnO seul, MCM seul, 30%, 60%, et E. 100%.....	33
<b>Figure IV.10</b> Spectre DRX grand angle du catalyseur dope au 8% Argent déposer sur MCM-41 a différents pourcentage, A. MCM seul, B. ZnO seul, C. 30%, D. 60%, et E. 100%.....	34
<b>Figure IV.11</b> Graphe du point de charge nulle (méthode de titrage) .....	34
<b>Figure IV.12 :</b> Longueur d'onde maximum du EE2.....	35
<b>Figure IV.13:</b> Courbe d'étalonnage EE2.....	35
<b>Figure IV.14 :</b> Photocatalyse du EE2 en présence du ZnO/ZnONi dopé a différent pourcentage .....	36
<b>Figure IV.15:</b> Cinétique de l'ordre 1 de la dégradation du EE2 en présence du ZnO/ZnONi dopé a plusieurs pourcentage .....	36
<b>Figure IV.16:</b> Cinétique de l'ordre 2 de la dégradation du EE2 en présence du ZnO/ZnONi dopé a plusieurs pourcentage .....	37

<b>Figure IV.17:</b> Diagramme à Barres représente le taux de dégradation du EE2 au différent pourcentage du dopage ZnONi.....	<b>37</b>
<b>Figure IV.18 :</b> Photocatalyse du EE2 en présence du ZnO/ZnONi dopé a différent pourcentage.....	<b>38</b>
<b>Figure IV.19:</b> Cinétique de l'ordre 1 de la dégradation du EE2 en présence du ZnO/ZnOAg dopé a plusieurs pourcentage .....	<b>38</b>
<b>Figure IV.20:</b> Cinétique de l'ordre 2 de la dégradation du EE2 en présence du ZnO/ZnOAg dopé a plusieurs pourcentage .....	<b>39</b>
<b>Figure IV.21:</b> Diagramme à Barres représente le taux de dégradation du EE2 au différent pourcentage du dopage ZnOAg.....	<b>39</b>
<b>Figure IV.22:</b> Diagramme à Barres représente le taux de dégradation du EE2 au différent pourcentage du dépôt de ZnONi-3%.....	<b>40</b>
<b>Figure IV.23:</b> Diagramme à Barres représente le taux de dégradation du EE2 au différent pourcentage du dépôt de ZnOAg-8%.....	<b>40</b>
<b>Figure IV.24:</b> Diagramme à Barres représente le taux de dégradation du EE2 au dépôt de ZnONi-3% à 30% sur BioMCM-41 et MCM-41 commercial	

## Liste des tableaux

<b>Tableau III.1</b> : Les produits chimique utilisés.....	18
<b>Tableau III.2</b> : les appareils utilisés .....	18
<b>Tableau IV.1:</b> Les pics de diffraction X présenté .....	31

## INTRODUCTION GENERAL

Les rejets pharmaceutiques dans l'environnement aquatique sont devenus une préoccupation croissante au cours des dernières décennies. En raison de l'usage massif et diversifié des produits pharmaceutiques par les humains, des résidus de ces substances sont fréquemment retrouvés dans les eaux usées. Les stations d'épuration classiques ne sont pas conçues pour éliminer efficacement ces contaminants, ce qui entraîne leur présence persistante dans les eaux de surface, les nappes phréatiques, et parfois même l'eau potable. Les résidus pharmaceutiques, même à des concentrations faibles, peuvent avoir des effets néfastes sur les écosystèmes aquatiques et la santé humaine, notamment en contribuant au développement de résistances antimicrobiennes et en perturbant les processus biologiques chez les organismes aquatiques. [1]

Parmi les polluants pharmaceutiques, les plus persistants on cite les antibiotique, les antidépresseurs et les hormones dont principalement l'éthinylestradiol et le valérate d'estradiol.

Les techniques traditionnelle s de traitement des eaux, telles que la filtration et l'adsorption sur charbon actif, ne suffit pas généralement pour éliminer complètement ces micropolluants. Par conséquent, il est essentiel de promouvoir des technologies de traitement avancées capables de dégrader efficacement les résidus pharmaceutiques, et en particuliers l'éthinylestradiol (EE2).

La photocatalyse, qui fait partie de ces technologies, a émergé comme une méthode prometteuse. Utilisant des matériaux photocatalytiques sous l'irradiation lumineuse, cette technique offre un potentiel élevé pour la dégradation couplée à l'adsorption des contaminants en produits moins nocifs. [2]

Sachant que l'oxyde de zinc et MCM-41 sont des matériaux complémentaires qui, une fois couplés, forment un photocatalyseur hétérogène performant pour des applications de dépollution par voie photocatalytique [3]. S'appuyant sur la porosité du MCM-41, qui facilite le transport des polluants, et sur l'activité du semi-conducteur ZnO, le couplage de ces matériaux conduit à la formation d'un photocatalyseur performant. Par ailleurs le dopage de ZnO, par le Nickel et l'Argent, lui permet d'être plus actif sous rayonnement solaire.

L'utilisation de ZnO seul présente des inconvénients comme la toxicité et la difficulté de régénération. Toutefois son dépôt sur le matériaux MCM-41 permet sa récupération en fin de réaction. [3]

Notre mémoire est structuré en quatre chapitres principaux :

Le premier présente une présentation bibliographique sur les polluants organique (colorants et rejets pharmaceutique), leur impacts sur l'environnement ainsi que des méthodes de traitements, ensuite une synthèse bibliographique sur les procédés d'oxydation avancée (POAs), principalement la photocatalyse hétérogène et le catalyseur utiliser ZnO.

Le deuxième chapitre résume des généralités sur les matériaux poreux organisé, leurs méthodes de synthèse, leurs applications dans le domaine de catalyse.

Le troisième chapitre, est consacré à la description du matériel et méthodes qui ont permis de réaliser cette étude et pratique.

Le quatrième chapitre, quant à lui, il regroupe les résultats, les interprétations des résultats obtenus.

Enfin une conclusion générale qui résume les principaux résultats et des perspectives pour la suite de ce présent projet.

**CHAPITRE I : POLLUTION DES EAUX ET**  
**METHODES DE TRAITEMENT**

## **CHAPITRE I : POLLUTION DES EAUX ET METHODES DE TRAITEMENT**

### **I.1. Généralité sur les différents polluants organiques.**

#### **I.1.1 Introduction**

L'activité des établissements de santé et médico-sociaux génère divers types de déchets (issus de médicaments) pour cette raison, depuis plusieurs années, la prise en charge des déchets liquides est devenue une préoccupation vis-à-vis de la prévention des risques et du développement durable.

Afin de préserver l'environnement et des ressources en eau vis-à-vis des résidus de médicaments et de réduction à la source de leurs émissions dans l'environnement, des stratégies de prévention portant sur la gestion des déchets souillés et des médicaments ,ont été développées permettant une meilleur gestion des déchets .[4]

#### **I.1.2 Les polluants organique.**

Les polluants organiques dans l'eau comprennent des substances telles que les hydrocarbures, les biphényles polychlorés (BPC), les pesticides, les dioxines et les furanes. Ces polluants organiques peuvent être nocifs pour les écosystèmes aquatiques et certains d'entre eux sont persistants dans l'environnement, ce qui les qualifie de polluants organiques persistants (POPs). Les POPs sont définis par leur toxicité, leur persistance dans l'environnement, leur capacité à s'accumuler dans les tissus vivants, leur capacité de transport sur de longues distances. Ils peuvent avoir des effets néfastes sur la santé humaine et l'environnement. [5]

Selon leur nature, les effets des autres polluants organiques sont très variables, et dépendent de leur biodégradabilité. [6] Parmi eux citer deux types, les colorants et les produits pharmaceutiques

##### **I.1.2.a. les colorants**

Le fait que les colorants ne soient pas facilement biodégradables, et donc nocifs dans les conditions aérobiques en raison de la complexité de leur structure chimique et de la présence de cycles aromatiques, implique que les effluents aqueux correspondant nécessitent un traitement spécifique.

##### **I.1.2.b. les polluants pharmaceutiques**

Ce des substances organiques qui sont utilisées ou produites dans le domaine de la santé humaine et animale, et qui peuvent être rejetées dans l'environnement, où elles peuvent persister et s'accumuler dans les organismes vivants. [7]

Les polluant organique pharmaceutique (POPh) peuvent être rejetés dans l'environnement de différentes manières, ils se retrouvent dans les excréments humains et animaux, les rejets des industries chimique et pharmaceutique, les élevages industriels d'animaux et des piscicultures, et les effluents hospitaliers [8], ils peuvent être persistants, bio-acumulables et toxiques, et perturber les écosystèmes aquatiques, même en faibles concentrations. Les stations d'épuration ne sont pas équipées pour filtrer ces micropolluants, qui finissent dans l'environnement et perturbent toute la vie aquatique. [7]. Parmi les produit pharmaceutique les plus récalcitrant et qui ont un impact néfaste sur l'environnement on cite : les hormones, les antidépresseurs et les antibiotiques.

Chaque année, l'industrie pharmaceutique grossit de 6,5% donc le risque d'en retrouver de plus en plus de résidus dans les eaux augmentent lui aussi. Tandis que il n'y a pas suffisamment d'actions menées pour prévenir des risques [9]

### **I.1.3 Impacts des rejets pharmaceutiques sur l'environnement.**

Les produits pharmaceutiques peuvent avoir des effets néfastes dans les écosystèmes aquatiques, tels que la féminisation des poissons mâles par les hormones. Les problèmes de reproduction, les modifications du comportement et les perturbations endocriniennes chez diverses espèces aquatiques [10]. Ces rejets ont des conséquences néfastes sur l'environnement, à saisi :

- Contamination des eaux de surface et souterraines : Les médicaments rejetés par les usines pharmaceutiques, les consommateurs et les décharges non réglementaires se retrouvent dans les rivières, lacs et nappes phréatiques. Jusqu'à un quart des rivières du monde contiennent des substances médicamenteuses à des niveaux préoccupants pour les écosystèmes aquatiques.
- Toxicité pour la faune aquatique : Certains médicaments comme les hormones, antidépresseurs et les antibiotiques peuvent avoir des effets toxiques sur les poissons et autres organismes vivant dans les milieux aquatiques pollués qui sont véhiculés à leur tours à l'homme.

- Bioaccumulation et bioamplification dans la chaîne alimentaire : Les médicaments persistent dans l'environnement et peuvent s'accumuler dans les tissus des organismes vivants. Ils se concentrent ensuite le long de la chaîne alimentaire, atteignant des niveaux élevés chez les prédateurs.
- Développement de bactéries résistantes : L'omniprésence des antibiotiques dans l'environnement favorise l'émergence de bactéries résistantes, rendant les traitements médicaux moins efficaces [11]
- Plusieurs substances peuvent également affecter les écosystèmes terrestres et représenter un risque potentiel pour la santé humaine, en particulier l'eau destinée à la consommation. [12]

#### **I.1.4 Les différentes méthodes de Traitement des eaux**

Les méthodes de traitement des eaux peuvent être classées en deux catégories principales : physiques et chimiques.

- **Physiques:** adsorption, coagulation, filtration, osmose inverse, ...
- **Biologiques :** traitement sur un lit fluidisé, boue activée...
- **Chimiques:** oxydation classique, réduction par  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ , photocatalyse ... [13]

### **I.2.les procédés d'oxydation avancées (POA)**

#### **I.2.1 Introduction**

En général Les procédés classiques ne font que déplacer la pollution d'une phase à une autre. [14]

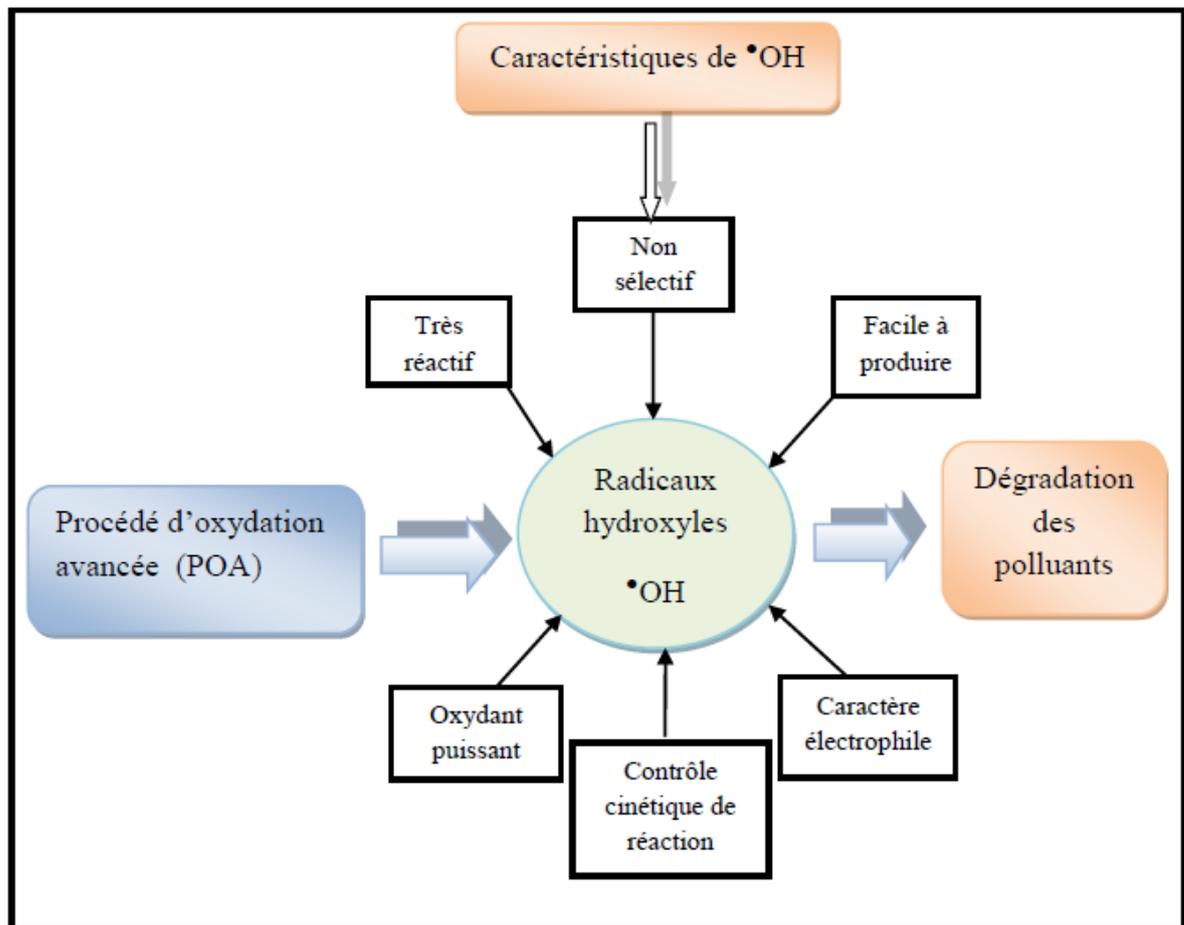
#### **I.2.2 Définition**

Ce procès rassemble un ensemble de procédés d'oxydation, à l'aide des espèces oxydantes hautement réactives tels que les radicaux  $\text{OH}\cdot$ , capable d'éliminer les composés organiques complexes, non biodégradables et les plus récalcitrants. Les OH radicalaires réagissent avec les composés organiques par le chemin des doubles liaisons

«-C=C-» et attaquent les noyaux aromatiques, qui en fait représentent les composants majeurs des composés réfractaires [15].( voir figure I.1)

Les applications des procédés avancés d'oxydation sont multiples. Souvent dans le traitement des eaux de surface et souterraine, dans l'élimination des odeurs et des composés organiques volatiles, aussi dans la décoloration des eaux, la dégradation de produits phytosanitaires et pharmaceutiques, la désinfection des eaux et le traitement de lixiviation

[16].



**Figure I.1:** Schéma représentatif des caractéristiques des radicaux hydroxyles [17].

Les scientifiques qui travaillent sur les procédés d'oxydation avancés, cherchent à développer le meilleur moyen pour générer le radical hydroxyle [18]. 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 UV s'est montrée la plus prometteuse.

### **I.2.3 Les POA hétérogènes**

Ces techniques comptent parmi les procédés les plus étudiés durant ces vingt dernières années.

[18]

Leurs applications à grande échelle n'ont cessé de se développer.

Parmi ces techniques, la photocatalyse sur les oxydes, tel que l'oxyde de zinc et l'oxyde de titane, révèle un potentiel d'élimination des micropolluants présents dans l'eau.

S'appuyant sur l'excitation d'un semi-conducteur 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.

Le but étant 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.

Le soleil est une source d'énergie propre (qui émet des rayons UV), abondante, inépuisable et gratuite. Ses potentialités sont considérables et fort diversifiées.

### **I.2.4 Avantages et inconvénients de POA hétérogène**

Ces procédés offrent de nombreux avantages [18] :

- Simple à réaliser.
- Rapidité d'élimination des polluants.
- Production in-situ des radicaux réactifs.
- Sans 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 [19].
- Ils ne sont pas favorisés pour le traitement de grands volumes.
- Ce sont des procédés émergents.

### **I.3 Photocatalyse**

Au cours des dernières années, de nouvelles technologies performantes ont été mises au point afin d'éliminer par décomposition totale de tels polluants organiques, tout en réduisant leurs conséquences sur la nature. La photocatalyse semble être la technologie la plus prometteuse.

Au cours des vingt dernières années, de nombreuses recherches ont été menées sur l'utilisation de la photocatalyse hétérogène pour l'oxydation des polluants organiques et inorganiques

présents dans l'eau et l'air. [20](photolyse de l'ozone ou du peroxyde d'hydrogène la peut être un exemple de la photocatalyse en phase homogène). L'utilisation de semi-conducteurs, comme le  $\text{TiO}_2$  et le  $\text{ZnO}$ , dans ce processus peut entraîner une minéralisation complète des composés organiques. [21].

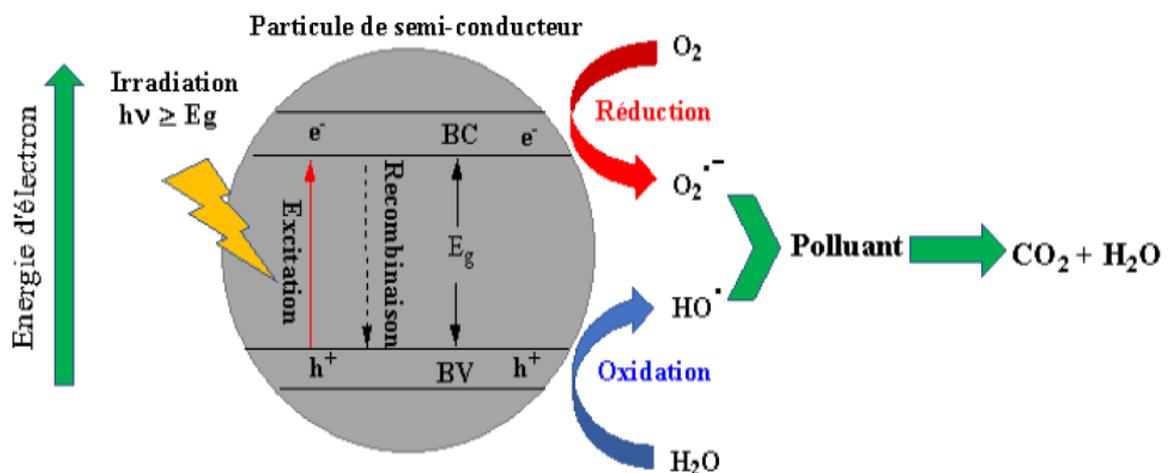
### I.3.1 Définitions de Catalyseur

Un catalyseur est une substance qui augmente notablement la vitesse d'une réaction sans être transformée. Elle est 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. [22]

### I.3.2 Principe de photocatalyse hétérogène

La photocatalyse hétérogène repose sur l'excitation d'un semi-conducteur par une source lumineuse (UV) [23].

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.



**Figure I.2** Le processus photocatalytique adopté par la littérature [24]

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, ce qui constitue la réaction en elle-même.

- Désorption des produits de la surface catalytique.
- Transfert des produits quittant le catalyseur. [25]

### **I.3.3 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 oxygène dissout.
- La température.
- Le pH.
- La concentration en polluants. [26]
- Taux d'adsorption des molécules à la surface du semi-conducteur [24].

## **I.4 L'oxyde de zinc**

### **I.4.1 Introduction**

Plusieurs semi-conducteurs ont été testés dans la photocatalyse parmi eux, on cite ; TiO<sub>2</sub>, ZnO, ZnS, WO<sub>3</sub>, GaP, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et CdS [27].

Le TiO<sub>2</sub> est à l'heure actuelle le catalyseur le plus efficace dans le domaine la photocatalyse grâce à sa forte activité sous irradiation UV.

Le ZnO possède une bande interdite similaire à celle du TiO<sub>2</sub>. Ses propriétés remarquables favorisant le déroulement de phénomènes photo-induits. Il est une alternative au TiO<sub>2</sub> pour le traitement de l'eau étant donné que son mécanisme de photo dégradation est similaire à celui du TiO<sub>2</sub> d'autant plus que la synthèse du photocatalyseur à base de TiO<sub>2</sub> est très simple [28].

« Sakthivel et al. » [29] ont étudié la capacité d'absorption du TiO<sub>2</sub> et du ZnO sous rayonnement solaire. Les résultats montrent que l'absorbance du ZnO est plus élevée que celle du TiO<sub>2</sub>.

### **I.4.2 Généralité**

L'oxyde de Zinc est un composé inorganique, de formule ZnO. Il apparaît généralement sous forme de poudre blanche, insoluble dans l'eau, largement utilisée comme additif dans de nombreux matériaux et produits biomédicales [30].

L'oxyde de zinc est un semi-conducteur de la classe II-VI, de type n, Ce semi-conducteur possède plusieurs propriétés intéressantes : une mobilité des électrons importante, une large bande interdite, de l'ordre de 3,37eV lui conférant des propriétés favorable pour des

applications optoélectroniques et une forte luminescence à température ambiante lorsqu'il est excité.

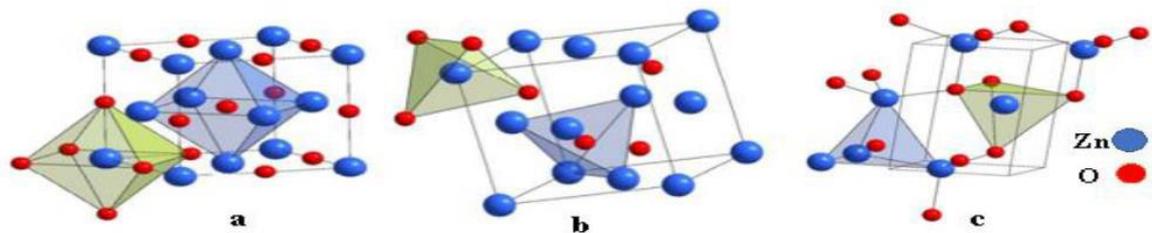
### I.4.3 Propriétés de l'oxyde de zinc

#### I.4.3.a Propriétés structurales

Le ZnO groupe II-VI. (voir la **Figure I.3**) selon trois types de structure cristalline pour ce matériau :

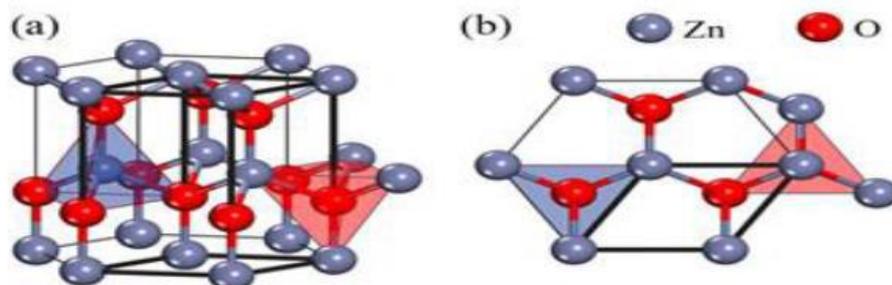
- La structure B1 cubique de type rocksalt.
- La B3 cubique de type zinc blende.
- La B4 hexagonale de type Wurtzite.

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 [31]

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 [32]. Le montre la **Figure 1.4** , Cette coordination tétraédrique est une liaison de type covalent  $sp^3$ .



**Figure 1.4** : Structure cristallographique wurtzite et sites tétraédriques du ZnO

#### **I.4.3.b Propriétés chimiques et catalytiques**

La capacité d'une substance à être un catalyseur est déterminé par sa nature chimique et ses caractéristiques de surface. Le mode de préparation de l'oxyde de zinc influence son efficacité (en fonction de la perfection du réseau cristallin) et ses caractéristiques semi-conductrices (lacunes, atomes en positions interstitielles,...) [33]. On utilise l'oxyde de zinc comme un piège et un capteur chimique de gaz ( $H_2S$ ,  $CO_2$ ,  $H_2$ ,  $CH_4$ ). Il peut agir comme catalyseur photochimique dans diverses réactions telles que 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 l'oxydation des phénols en suspension dans l'eau. [33]. Les couches minces de ZnO ont été aussi utilisées pour la photo dégradation de la rhodamine 6G [34].

#### **I.4.3.c 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 [35].

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 .

## **Chapitre II : les matériaux poreux organisés**

## **Chapitre II : les matériaux poreux organisés**

### **II.1 Généralité sur les matériaux poreux**

Les matériaux poreux relèvent d'un domaine scientifique et technologique pluridisciplinaire, tant sur le plan de la préparation que des applications. Des propriétés fonctionnelles sont recherchées notamment celles liées au transport spécifique à travers ces milieux. [36]

Ils présentent des caractéristiques de surface accessible très élevées ainsi que propriétés physico-chimiques d'interface très modulable, ce qui les rend particulièrement intéressants pour des applications telles que la catalyse et la dépollution. [37]

#### **II.1.1 Les matériaux poreux organisés**

Non seulement ces matériaux sont structurés et organisés, mais aussi ils sont souvent fonctionnalisés pour obtenir une surface plus hydrophobe, ou pour améliorer l'activité, la sélectivité, et la stabilité dans un grand nombre de réactions et de processus catalytiques. [38]

Les matériaux méso-poreux sont généralement formés à partir de silice comme précurseur inorganique. Ils développent une surface spécifique et un volume poreux élevés. [38] Ils sont également utilisés comme tamis moléculaires, échangeurs d'ions ou catalyseurs. [39]

#### **II .1.2 Les différents types des matériaux poreux organisés**

##### **II .1.2.a Les matériaux méso-poreux non-silicieux**

Ils peuvent être formés à partir de différents matériaux, tels que des oxydes métalliques, des polymères, des nanoparticules ou des composites. [40]

Les matériaux méso-poreux non silicieux présentent des avantages par rapport aux matériaux silicieux, tels qu'une meilleure stabilité chimique, une meilleure résistance thermique, une meilleure compatibilité avec certaines réactions chimiques ou une meilleure conductivité électrique. Cependant, ils peuvent également présenter des inconvénients, tels qu'une plus grande complexité de synthèse, une plus grande sensibilité à l'humidité ou une plus grande fragilité mécanique. [40]

##### **II .1.2.b Les matériaux méso-poreux silicieux**

Sachant qu'ils sont très hydrophiles à cause des groupements polaires  $-SO$ , les matériaux méso-poreux silicieux sont souvent fonctionnalisés pour obtenir une surface plutôt hydrophobe sans changer la structure du matériau. Ce qui les rend efficace dans des applications telles que l'absorption des composés organiques volatils (COV). [38]

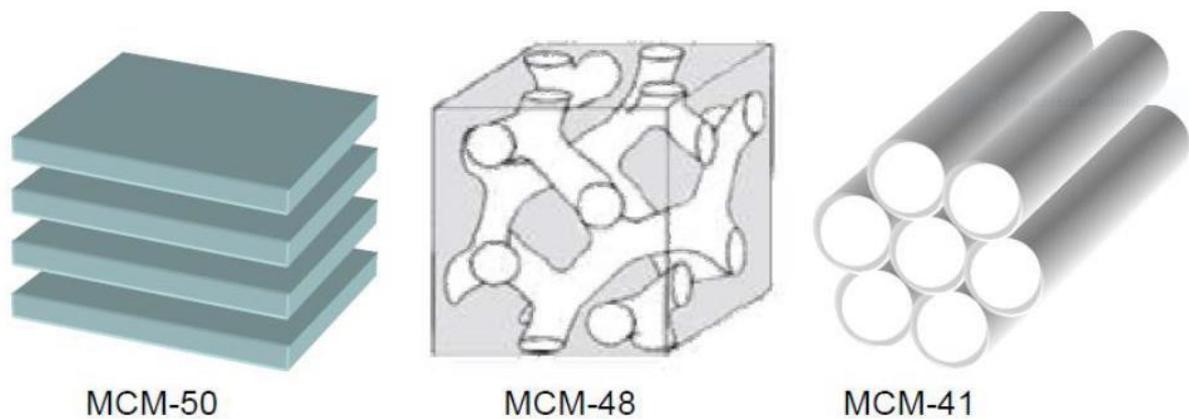
Les matériaux méso-poreux silicieux sont également utilisés dans des applications optiques et pour la capture de molécules spécifiques. [38]

La famille des matériaux mésoporeux de la série M41S, qui incluent plusieurs types, on cite :

- 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

## I.2. MCM-41

Mobil Composition of Matter No. 41 (MCM-41) est un matériau méso-poreux développé par « Mobil Oil Corporation ». Le MCM-41 fait partie d'une famille de solides silicatés et aluminosilicates bien adaptés à une utilisation comme catalyseurs et supports catalytiques. [41]

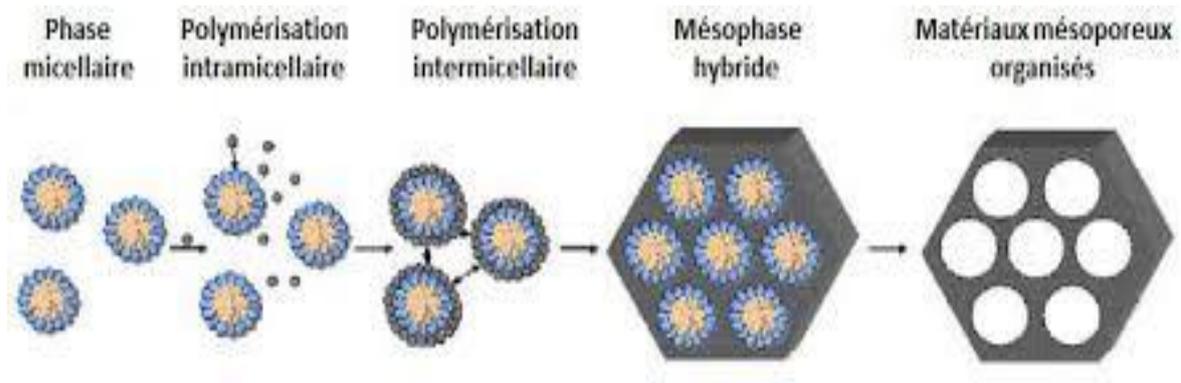


**Figure II.1** : Représentation des matériaux de la famille des M41S.

### II.2.1 Synthèse et structure

MCM-41 a une structure hiérarchique qui a, comme base, un arrangement ordonné de mésopores cylindriques dont le diamètre varie de 2 nm à 6,5 nm. Ces mésopores réglables indépendamment forment un système de pores unidimensionnel unique qui présente une distribution de pores nette et bien définie et une grande surface et un grand volume de pores. [41]

Lors de la synthèse du MCM-41, des tensioactifs (généralement du bromure de cetyltriméthylammonium) sont ajoutés à la solution de synthèse. Le tensioactif forme initialement des micelles en forme de bâtonnets qui finissent par s'aligner en réseaux hexagonaux. Des espèces de silice sont ajoutées pour recouvrir les tiges, puis la calcination condense les groupes silanol, qui relient les atomes de silicium avec les atomes d'oxygène. Enfin, ce modèle organique, issu du tensioactif, s'oxyde et disparaît, laissant derrière lui le MCM-41 entièrement formé. [41]



**Figure II.2 :** Méthode endotemplate (modèle de matière molle) pour les matériaux mésoporeux. [42]

### II.2.2 méthode de préparation

Les méthodes de préparation des matériaux méso-poreux comprennent

- La sol-gel,
- La synthèse hydrothermale,
- La méthode d'assemblage de blocs. [43]

Les matériaux méso-poreux peuvent être fonctionnalisés en utilisant des groupements organiques ou inorganiques pour améliorer leurs propriétés catalytiques. Les matériaux méso-poreux peuvent être utilisés en tant que support pour tamis moléculaires, des catalyseurs, photocatalyseurs, ou bien pour leurs propriétés magnétiques ou électroniques. [43]

#### II.2.2.a Méthode sol-gel

La méthode sol-gel est une technique de synthèse couramment utilisée pour préparer des matériaux mésoporeux. Elle implique la formation d'un gel à partir d'une solution contenant des précurseurs métalliques, suivie d'une étape de séchage et de calcination pour obtenir le matériau final. [44]

Étapes de la méthode sol-gel :

- Préparation de la solution.
- Hydrolyse et condensation.
- Gélification.
- Séchage et calcination.

#### II.2.2.b Méthode hydrothermale (assistée par micro-ondes)

Passant par 4 étapes différentes

- **Préparation de la solution de synthèse:** Les précurseurs de silice (exemple: Orthosilicate de tétraéthyle) et le tensioactif (exemple : bromure de

cétyltriméthylammonium) sont mélangés dans un solvant (eau, éthanol, etc.) pour former une solution homogène.

- **Chauffage par micro-ondes:** La solution est placée dans un réacteur adapté et chauffée par irradiation micro-ondes. Le chauffage est très rapide, permettant d'atteindre la température de synthèse en quelques minutes seulement.
- **Cristallisation:** Sous l'effet des micro-ondes, les espèces de silice s'hydrolysent et condensent autour des micelles de tensioactif pour former le gabarit responsable de la structure méso-poreuse. La cristallisation est beaucoup plus rapide qu'en chauffage conventionnel.
- **Récupération et calcination:** Le solide est récupéré par filtration, lavé et séché. Une calcination finale permet d'éliminer le tensioactif et de stabiliser la structure méso-poreuse [45]

### II.2.2.c La méthode d'assemblage de blocs.

Elle utilise des copolymères à blocs comme agents structurants

On mentionne les principales étapes de cette méthode:

1. **Préparation de la solution:** Le copolymère à blocs est dissous dans un solvant approprié (eau, éthanol, etc.) avec les précurseurs de silice (TEOS, TMOS, etc.).
2. **Auto-assemblage:** Sous l'effet de la concentration et de la température, le copolymère s'auto-assemble en micelles avec un cœur hydrophobe et une couronne hydrophile. La silice condense autour de ces micelles.
3. **Réticulation:** La silice réticulée forme un réseau rigide autour des micelles. Le copolymère est ensuite éliminé par calcination ou extraction pour créer la porosité. [45]

## II.3. Applications

Les MCM-41 sont généralement fonctionnalisés pour améliorer l'activité, la sélectivité, et la stabilité dans un grand nombre de réactions. [46]

On les retrouve dans différents secteurs, comme la catalyse et la biocatalyse, les méthodes de séparation et de purification. [47]

On utilise fréquemment le MCM-41 dans le processus de craquage catalytique, de séparation, d'élimination des colorants, ainsi que comme adsorbant et support catalytique. [41]

## II.4. Source de Silice

### II.3.1 Commercial

La source de silice couramment utilisée pour la synthèse de matériaux méso-poreux de type MCM-41 est le tétraéthoxysilane (TEOS) et silicate de sodium. [48]

Le TEOS est un précurseur de silice inorganique largement utilisé dans la synthèse de ces matériaux. Il est hydrolysé et condensé en présence d'un agent de structuration, souvent un tensioactif, pour former un réseau hybride méso-poreux silice-agent de structuration. Le processus de synthèse implique généralement l'auto-assemblage coopératif du TEOS avec l'agent de structuration pour former la structure poreuse désirée. [48]

Le silicate de sodium peut être également utilisé comme source de silice dans diverses applications industrielles. Le silicate de sodium, aussi sous le nom de verre soluble, est une substance chimique soluble dans l'eau et très utilisée dans l'industrie. Il peut être utilisé pour la fabrication de savons, offrant des propriétés détergentes, émulsifiantes, et ignifuges, tout en étant respectueux de l'environnement. [49]

#### **II.4.2 Bio silice**

Les matériaux méso-poreux silicieux peuvent être synthétisés à partir de différentes sources de silice, y compris des sources biologiques. La silice biologique peut être extraite de biomasse par la méthode sol-gel alcaline. Cette méthode implique la dissolution de la biomasse dans une solution alcaline pour former du silicate de sodium, qui est ensuite acidifié pour précipiter la silice. La silice précipitée peut ensuite être utilisée pour la synthèse de matériaux méso-poreux de type MCM-41. [13]

Les résultats ont montré que les matériaux méso-poreux synthétisés à partir de silice biologique présentaient des propriétés similaires à celles synthétisées à partir de silice commerciale. Cependant, la synthèse à partir de silice biologique présente des avantages environnementaux et économiques potentiels. [13]

#### **II.4.3 Extraction de la bio silice**

La silice peut également être extraite de plantes, qui peuvent transformer le silicium minéral en silice organique, qui est plus facilement assimilable par l'organisme humain. Cette silice organique est importante pour la formation du collagène et de l'élastine, qui apportent résistance et souplesse aux tissus conjonctifs du corps humain. [14]

#### **II.5 catalyseurs et supports catalytiques**

Les matériaux méso-poreux sont utilisés dans divers domaines, notamment en catalyse et en tant que support pour des catalyseurs. Leur grande surface spécifique et la présence de nombreux groupements silanols leur permettent d'être fonctionnalisés et d'acquies différentes propriétés catalytiques en fonction du greffon utilisé. Les matériaux méso-poreux peuvent accueillir des oxydes métalliques pour catalyser des réactions. Ils présentent également des avantages pour la dépollution grâce à leurs tailles de pore modulables et à leurs parois épaisses,

qui permettent de surmonter la limitation de la diffusion au cours du processus d'adsorption. [50]

### II.5.1 Les méthodes de préparation des catalyseurs supportés

Les méthodes de préparation des catalyseurs supportés sont essentielles pour obtenir des catalyseurs efficaces, et cité comme suite :

1. **L'imprégnation:** Cette technique implique de mettre en contact le support poreux avec une solution contenant le précurseur du métal actif. Après imprégnation, le solide est séché puis calciné pour obtenir le catalyseur final. [51]
2. **La co-précipitation:** Le support et le métal actif sont co-précipités simultanément à partir de solutions de précurseurs. Cette méthode permet d'obtenir une meilleure dispersion du métal, mais le contrôle de la porosité peut être plus difficile. [51]
3. **L'imprégnation humide:** Cette méthode consiste à imprégner le support avec une solution contenant le précurseur métallique, suivie d'un traitement thermique pour former le catalyseur [51]
4. **Le procédé méthode sol-gel :**

C'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. [53]

# **CHAPITRE III : MATERIELS ET METHODES**

## **CHAPITRE III : MATERIELS ET METHODES**

### **III.1. Matériels et produits Chimique**

Les produits chimiques utilisés sont portées sur le tableau III.1, ci-dessous :

**Tableau III.1** : Les produits chimique utilisés

Produit	Formule	Fournisseur
Hydroxyde de sodium	NaOH	Honeywell Fluka
Acide chlorhydrique	HCl	
Bromure de cetyltriméthylammonium	C <sub>19</sub> H <sub>42</sub> BrN	Sigma Aldrich
Ammoniaque	NH <sub>4</sub> OH	Honeywell Fluka
Silicate de sodium	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	Sigma Aldrich
Nitrate d'argent	AgNO <sub>3</sub>	Sigma Aldrich
Nitrate de zinc	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Sigma Aldrich
Nitrate de nickel	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Sigma Aldrich
Eau distillé	H <sub>2</sub> O	Distillateur du Lbo
Pilule Jasmine		
Ethanol	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	Biochem
Acide nitrique	HNO <sub>3</sub>	

Le Tableau III.2 résume le matériel utilisé pour la réalisation de notre travail expérimental.

**Tableau III.2** : les appareils utilisés

<b>Les appareils utilisés :</b>
<b>Centrifugeuse(sigma zentrifugen)</b>
<b>Secoueur</b>
<b>Agitateur (OHAUS)</b>
<b>Ph mètre (OHAUS)</b>
<b>Four</b>
<b>Autoclave</b>
<b>Etuve (MEMMERT)</b>
<b>Ultra-son</b>
<b>Balance (OHAUS)</b>

### **III.2 Procédés expérimentaux :**

Dans ces procédés on a réalisé l'extraction de la silice à partir d'une biomasse pour obtenir un silicate de sodium bio et l'utiliser pour la synthèse du BioMCM-41 afin de faire une comparaison avec MCM-41 d'une source commerciale. Ensuite la synthèse des catalyseurs du ZnO, ZnO dopé et ZnO supporté sur MCM-41 et BioMCM-41

#### **III.2.1. Extraction de la silice à base d'une source bio :**

Cette étude s'intéresse à l'extraction de la silice à partir d'une plante silicatée, lavé, sécher et moulu.

1. Traitement l'acide : La biomasse a subi une attaque acide, suivi d'un lavage à l'aide d'eau distillé est séché dans l'étuve.
2. Calcination :

La plante laver a été calciné à température T

3. Synthèse du silicate de sodium :

Une quantité de cendre dans un Erlenmeyer auquel on ajoute la solution de NaOH.

Le mélange est placé sous reflux sous agitation et chauffage.

Le mélange obtenu est filtré par centrifugation pour séparer les phases, puis le pH du filtrat est ajusté à 7 à l'aide d'une solution de HCl, le gel est alors formé.

Le gel obtenu est lavé plusieurs fois à l'eau distillée. Enfin, il a été séché dans une étuve.

#### **III.2.2. Synthèse de la MCM-41**

##### **III.2.2.a. Source de la silice commerciale :**

Le protocole de synthèse de notre matériau se déroule comme suit : quantité de CTAB sont dissous dans 120 ml d'eau distillée, puis la solution est agitée jusqu'à devenir limpide. Une fois le CTAB complètement dissous, on n'ajoute goutte à goutte un volume de  $\text{NH}_4\text{OH}$ , suivi d'un volume de  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  (commercial), jusqu'à obtenir une solution blanchâtre.

La solution est maintenue sous agitation pendant 1 heure. Le pH est ensuite ajusté à 10 par l'ajout de HCl. Le mélange est alors placé dans un réacteur hydrothermal autoclave, puis mis en étuve pour la phase de consolidation, également appelée murissement. Le solide formé est ensuite recueilli, lavé six fois à l'eau distillée, puis une dernière fois avec de l'éthanol, avant d'être séché à  $100^\circ\text{C}$  sous air pendant 24 heures.

L'élimination de l'agent structurant (tensioactif) (CTAB) est effectuée par calcination.

##### **III.2.2.b. A partir du BIO silicate de sodium :**

La synthèse du silicate de sodium est réalisée à partir de la silice naturelle, extraite par attaque alcaline. Cette silice sera ensuite utilisée pour la préparation de la MCM-41. Pour ce faire, une

quantité de la silice pure sont placés dans un bécher, puis on y ajoute la solution de NaOH. Le mélange est chauffé et maintenu sous forte agitation. Ensuite, le mélange est laissé refroidir à température ambiante.

### **III.3. Synthèse de catalyseur**

#### **III.3.1 Synthèse de catalyseur nanoparticules de ZnO**

On dissout une quantité de nitrate de zinc dans 100 ml d'eau distillée sous agitation, créant ainsi la solution 1. De la même manière, on dissout une quantité de NaOH dans 100 ml d'eau distillée sous agitation, formant la solution 2.

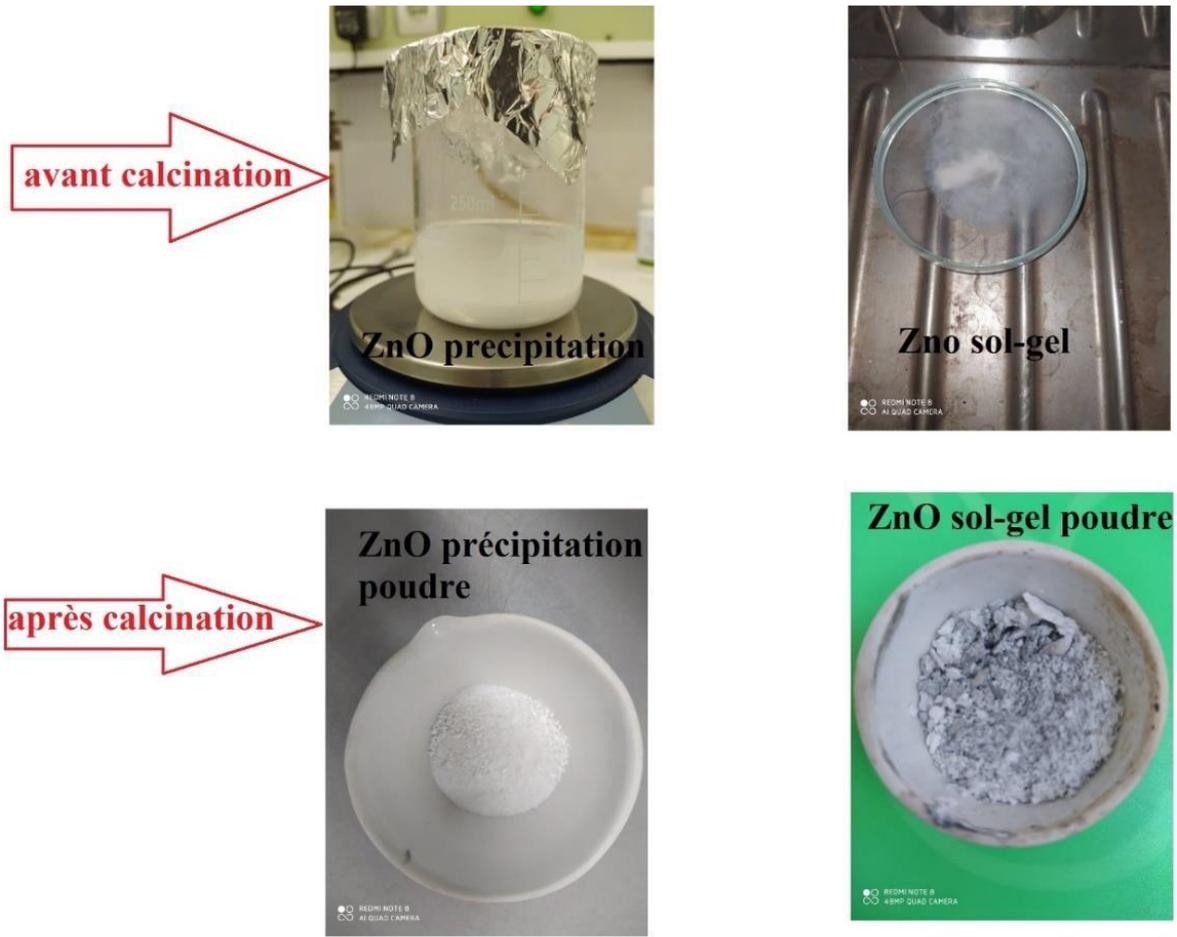
Ensuite, sous une température T, la solution 2 est ajoutée goutte à goutte à la solution 1, en maintenant un régime modéré. Après l'addition complète, l'agitation est maintenue pendant 30 minutes. Le mélange obtenu est appelé solution 3.

Ensuite, le gel subit un séchage pendant 24 heures à 100°C, suivi d'une calcination à T avec une montée programmée de la température.

#### **III.3.2 Synthèse de catalyseur Nanoparticules de ZnO dopé**

Le ZnO est dopé à l'argent et au nickel à différents pourcentages (0,2%, 3%, 8%, 15%). Pour préparer nos catalyseurs de ZnO dopé, nous utilisons la solution 3 mentionnée précédemment. Nous préparons une solution du métal correspondant (Ag ou Ni) en dissolvant une masse calculée de nitrate d'argent ou de nitrate de nickel dans l'eau, puis ajoutons cette solution goutte à goutte à notre solution 3.

Chaque mélange obtenu traverse les mêmes étapes de vieillissement, de lavage, de séchage et de calcination que celles du ZnO non dopé.



**Figure III.1** : les nanoparticules de ZnO avant et après calcination

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

Dans cette partie, nous allons déposer l'oxyde de zinc dopé sur MCM-41 en utilisant la méthode d'imprégnation à sec.

- **Variation des pourcentages**

Nous avons étudié différentes variations de pourcentage, représentant le taux d'oxyde dopé sur la MCM-41, en variant les pourcentages à 30%, 60% et 100%. Le catalyseur ayant le meilleur rendement sera synthétisé de la même manière que décrit précédemment, mais cette fois-ci en utilisant un volume de mélange.

Pour cela, nous prenons une quantité de MCM-41 commercial et, à l'aide d'une micropipette, nous imprégnons notre matériau poreux avec le mélange tout en le maintenant sec. Ensuite, nous le faisons sécher dans une étuve à 100°C pendant 4 heures, suivi d'une calcination.

## III.4. Techniques de caractérisations physico-chimiques.

### III.4.1. La diffraction des rayons X (DRX) :

La diffraction des rayons X (DRX) sert à identifier les phases cristallines.

Les rayons X sont diffusés sans perte d'énergie par des particules de la matière chargée électriquement et, principalement, par les électrons. Dans les solides cristallins, où les particules sont disposées de façon périodique, la quantité de rayonnement diffusé n'est importante que dans les directions pour lesquelles les rayons diffusés sont en phase. On dit alors qu'il y a diffraction. L'observation d'un rayonnement diffracté est donc soumise à des conditions relatives à l'existence d'interférences constructives ou cohérentes. La loi de Bragg établit la condition essentielle à la diffraction, à savoir : deux rayons diffusés par un cristal sont en phase et s'additionnent si la différence entre leurs chemins parcourus au sein du cristal est égale à  $n$  fois ( $n =$  nombre entier) leur longueur d'onde :

$$2d \cdot \sin \theta = n\lambda$$

Avec :

$\lambda$  : la longueur d'onde du rayonnement utilisé ;

$\theta$  : l'angle de réflexion. ;

$d$  : la distance réticulaire entre deux plans atomiques adjacents d'une même famille ;

$n$  : l'ordre de réflexion.

Cette relation permet, à partir des valeurs de l'angle d'incidence, de déterminer les équidistances des différentes familles de plans caractéristiques du matériau analysé. Les imperfections de la périodicité peuvent cependant limiter l'étendue des domaines diffractant en phase. Le domaine au sein duquel la périodicité est conservée est appelé domaine cohérent. Il peut être déterminé en appliquant la formule de Sherrer (1918):

$$D_{hkl} = \frac{\theta \lambda \cos l_{khl}}{k'}$$

Où

$D_{hkl}$  = la longueur du domaine cohérent selon la direction hkl ;

$l_{khl}$  = la largeur à mi-hauteur de la raie de la réflexion considérée (en radian) ;

$k'$  = une constante dépendante de l'appareil utilisé ;

$\lambda$  = la longueur d'onde du rayonnement ;

$\theta$  = l'angle de diffraction.

Dans notre cas nous avons utilisé un diffractomètre de marque Rigaku

### III.4.2. FTIR

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.

Les atomes et les groupements fonctionnels, qui forment la matière, sont entraînés par des mouvements vibratoires dans les conditions normales de température et de pression (CNTP). Si ces éléments sont soumis à un rayonnement électromagnétique dont la fréquence est proche de celle de l'une ou l'autre de leurs propres vibrations, ils se réunissent, absorbant ainsi de l'énergie dans le faisceau incident. On observe une absorption d'énergie. Des liaisons moléculaires absorbent une partie de cette énergie sous l'influence d'un rayonnement électromagnétique infrarouge et vibrent selon des mouvements de diverses natures (vibrations d'élongation ou de déformation). Les énergies de vibration des liaisons moléculaires se trouvent dans le domaine infrarouge, qui est subdivisé en trois zones. [3]:

- proche infrarouge :  $\lambda = 0,8 \text{ à } 2,5 \text{ } \mu\text{m}$  (ou  $\nu = 4000 \text{ à } 12500 \text{ cm}^{-1}$ )
- moyen infrarouge :  $\lambda = 2,5 \text{ à } 25 \text{ } \mu\text{m}$  (ou  $\nu = 400 \text{ à } 4000 \text{ cm}^{-1}$ )
- lointain infrarouge :  $\lambda = 25 \text{ à } 1000 \text{ } \mu\text{m}$  (ou  $\nu = 10 \text{ à } 400 \text{ cm}^{-1}$ ).

L'appareil utilisé est de marque... et opère entre 4000 et 400  $\text{cm}^{-1}$ .

### III.4.3. pH PZC

- **Titration acide-base :**

Deux expériences parallèles ont été menées. Chacune avec une masse de MCM 41 pour un volume d'eau distillé utilisé comme solution électrolytique de support. Une suspension a été titrée avec un acide et l'autre avec une base. Le point d'intersection commun a été déterminé en traçant des courbes entre le volume de l'acide et de la base ajoutée en fonction du pH de la solution à différentes forces ioniques. La valeur du pH à l'intersection a été prise comme PZC. Il s'agit de la valeur du pH à laquelle les charges positives et négatives de surface associées aux équilibres de protonation/déprotonation s'équilibrent en présence d'électrolyte non réactif.

### III.5. Polluant modèle

Les eaux usées peuvent contenir plus de 100 000 molécules chimiques qui sont commercialisées à travers le monde. Il peut donc être difficile de choisir des molécules modèles pour évaluer un traitement complémentaire. Dans notre cas nous nous sommes penchés sur le contraceptif (Éthinylestradiol).

#### III.5.1. Produit pharmaceutique :

En solution à une concentration de 400 mg/l, pour réaliser notre étude.

#### III.5.2. Détermination de la longueur d'onde maximale et courbe étalonnages.

La longueur d'onde maximale a été déterminée par balayage sur une solution d'EE2 concentré, et dans notre cas elle vaut 274nm.

- **Préparation de la solution d'étalonnage :**

La solution mère du produit pharmaceutique a été préparée à une concentration de 400mg/l dans l'eau distillée. Des dilutions successives sont réalisées, afin d'établir la courbe d'étalonnage :

Absorbance = f (concentrations).

### **III.6 Photocatalyse**

Nous préparons une solution d'Éthinylestradiol (EE2) à une concentration de 400 mg/l, et chaque catalyseur dopé est placé dans une solution sous agitation intense et couverte pour une durée d'1 heure (phase d'adsorption). Ensuite, nous exposons chaque solution à une lampe UV dans des conditions bien protégées de la lumière, en prélevant des échantillons toutes les 15 minutes sur une période d'étude de 120 minutes en photocatalyse.

Après centrifugation des échantillons prélevés, une étude cinétique est menée sur chaque catalyseur pour déterminer le meilleur pourcentage de ZnO dopé (argent/nickel). Ces résultats guideront la synthèse des catalyseurs déposés à différents pourcentages sur la MCM-41.

Chaque catalyseur déposé sera testé de manière identique pour déterminer celui ayant la meilleure capacité de dégradation.

### **III.7. Teste Adsorption de EE2.**

#### **III.7.a Cinétique d'adsorption :**

L'étude de la cinétique l'adsorption de la molécule permet de déterminer l'effet du temps sur l'adsorption. Cette manipulation a été menée pour déterminer le temps d'équilibre.

Les expériences se sont déroulées dans un flacon contient d'un volume de 150 ml de la solution de 400mg/l, et une masse de 0,6 g de MCM-41. Les mélanges obtenus ont été agité à l'aide d'un secoueur à une vitesse de 250 tr/min à différents temps.

La solution a été séparée de l'adsorbant par centrifugation à 3500 tr.min<sup>-1</sup> pendant 10minutes, Ensuite, elle a été analysée à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible, avec une longueur d'onde maximale de  $\lambda_{max} = 274nm$ .

#### **III.7.b Effet de la masse :**

Pour étudier l'impact de la masse de MCM-41 sur la rétention de l'EE2, celle-ci a été modifiée de [0,1g à 0,8g] dans un volume de 25ml de solution de concentration de 400mg/l. Le mélange a été agité à une vitesse de 250 trs.min<sup>-1</sup> pendant 30 minutes. L'adsorption s'est déroulée à pH de la solution et la température ambiante.

#### **III.7.c Effet de pH:**

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption

Des échantillons ont été préparés dans les mêmes conditions opératoires citées et au temps d'agitation de 30 min. Le pH est ajusté à la valeur désirée par de l'acide chlorhydrique (HCl) ou de la soude (NaOH).

Pour optimiser le pH, une masse de 0,2 g de MCM\_41 a été ajoutée à 25mL de solution de produit pharmaceutique, L'adsorption a été réalisée à des valeurs de pH variant de [2 ; 4 ; 7 ; 9 ; 11 et Ph de la solution], après ajustement du pH à l'aide de solutions de NaOH 0,1M, et Hcl 0,1 M et sous agitation à 250 tr/min pendant un temps de 30 minutes.

### **III.8. Etude de l'adsorption de MCM-41 et Bio-MCM-41.**

L'analyse du polluant a été réalisée par La spectroscopie UV-Visible sur les matériaux élaborés.

#### **III.8.1. UV-visible**

La spectroscopie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible est une technique dont l'évolution a été très importante au cours de ces dernières années en vue d'une mise en œuvre nettement plus aisée.

La spectrophotométrie UV-Visible est basée sur l'interaction des radiations lumineuses et de la matière dans le domaine du proche ultraviolet (UV) au très proche infrarouge (IR), soit entre 200 et 1100 nm.

L'information structurelle de cette partie du spectre est limitée, mais elle revêt une grande importance en analyse quantitative.

La méthode générale de colorimétrie repose sur les calculs d'absorbance des composés dans les rayons UV proches et visibles en utilisant la loi de Beer-Lambert. Cette méthode est utilisée pour tout spectre enregistré dans le visible. [54]

- **Loi de Beer-Lambert**

Lorsqu'un faisceau de rayonnement est monochromatique incident d'intensité  $I_0$  traverse une substance colorée. On observe une absorption d'énergie de sorte que l'intensité du faisceau émergent  $I$  est plus faible. Cette absorption monochromatique répond à la loi de Beer-Lambert qui s'exprime sous la forme [54] :

$$A(\lambda_{\max}) = \text{Log}(I_0/I) - \text{Log } T_{\lambda_{\max}}$$

- $I_0$  et  $I$  : Sont respectivement les intensités des faisceaux incident et transmis.

La loi de Beer Lambert permet de relier l'absorbance d'une solution à sa concentration :

$$A = \text{Log}(I_0/I) = \epsilon \cdot l \cdot C$$

Où:

- $\epsilon$  : Est le coefficient d'absorption molaire ( $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ )
- C:La concentration de la solution (mol/L)
- l : Trajet optique (cm)

L'appareille UV-visible utilisé dans nos manipulation est de marque SHIMADZU 1900i.

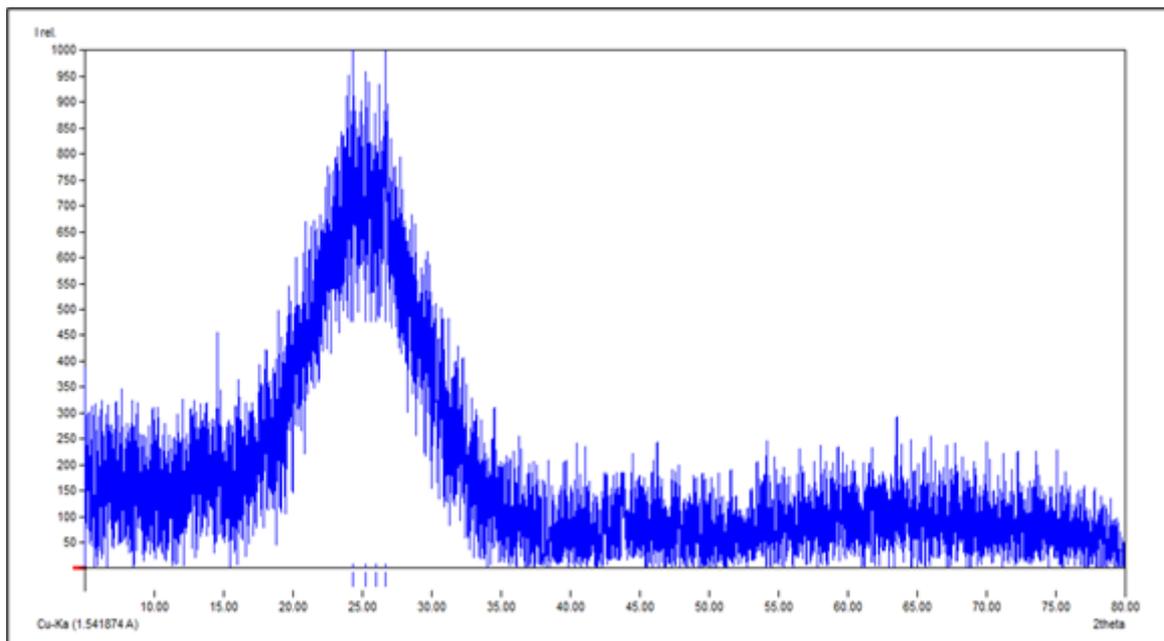
## **Chapitre IV : résultats et discussion**

## Chapitre IV : résultats et discussion

### IV.1 Caractérisation DRX et FTIR

#### IV.1.1 Silice extraite

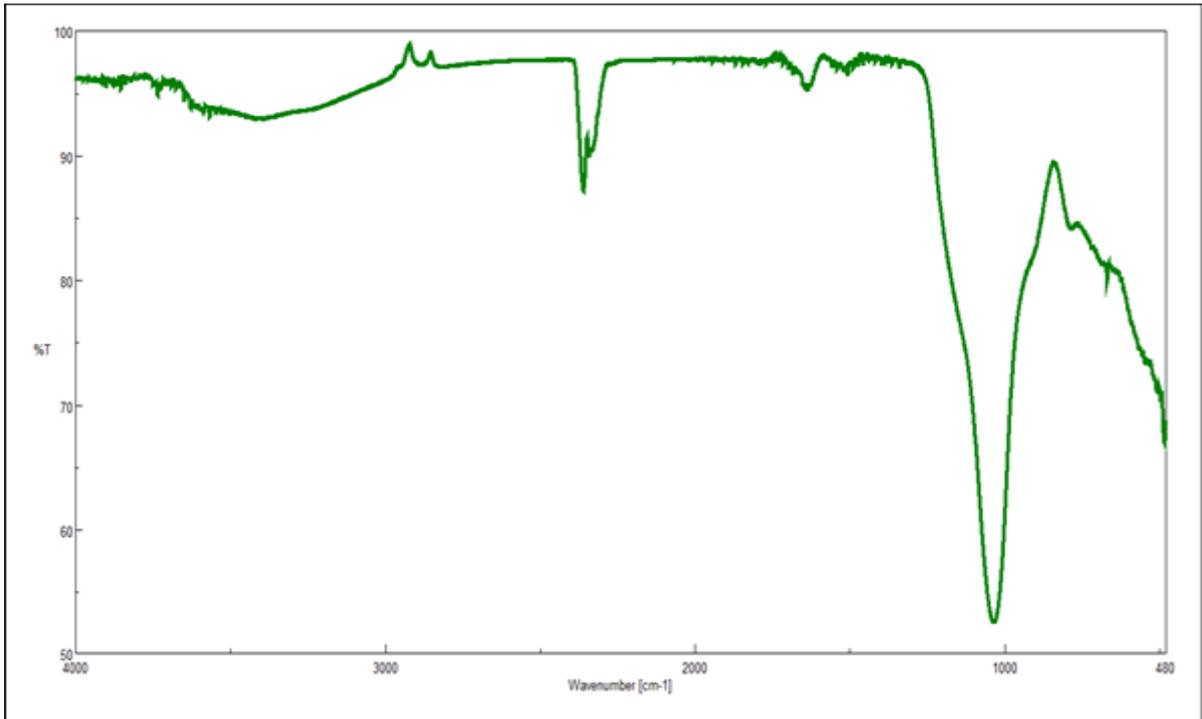
Le diffractogramme RX de la silice extraite par méthode alcaline est présente par la **FigureIV.1**. on observe un large pic aux alentours de  $2\theta=25^\circ$  mettant en évidence l'existence de la silice dans l'échantillon. Cette silice semble être amorphe confirment la structure recherchée dans notre projet.



**Figure IV.1:** spectre DRX de la silice extraite par la méthode alcaline.

La figure **Figure IV.2** montre le spectre FTIR de la silice extraite .

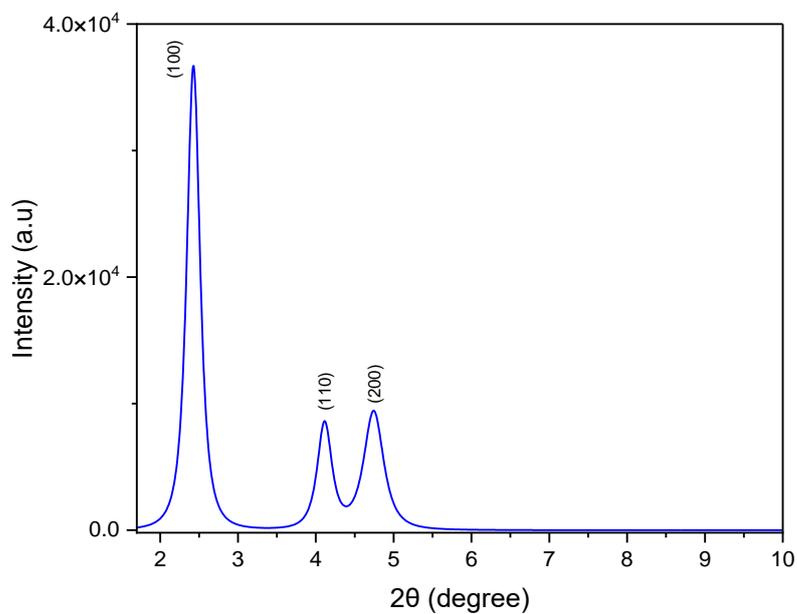
On observe un pic aux alentours de  $1100\text{ cm}^{-1}$  montrant les vibrations Si-O-Si et un petit épanchement a  $800\text{ cm}^{-1}$  caractéristique des vibrations Si-O. aussi un large bande apparait à  $3400\text{ cm}^{-1}$  montrant la presance de OH( lié a l'eau) et un pic à  $2400\text{ cm}^{-1}$  attribué au  $\text{CO}_2$  de l'air **[55]**.



**Figure IV.2** Spectre FTIR du Silice amorphe extraite par dissolution alcaline

#### IV.1.2 MCM-41

Cette analyse DRX a été réalisée pour la MCM-41 déteu à partir de silicate de sodium commercial, nommée simplement MCM-41, elle est présenté dans **Figure IV.3**



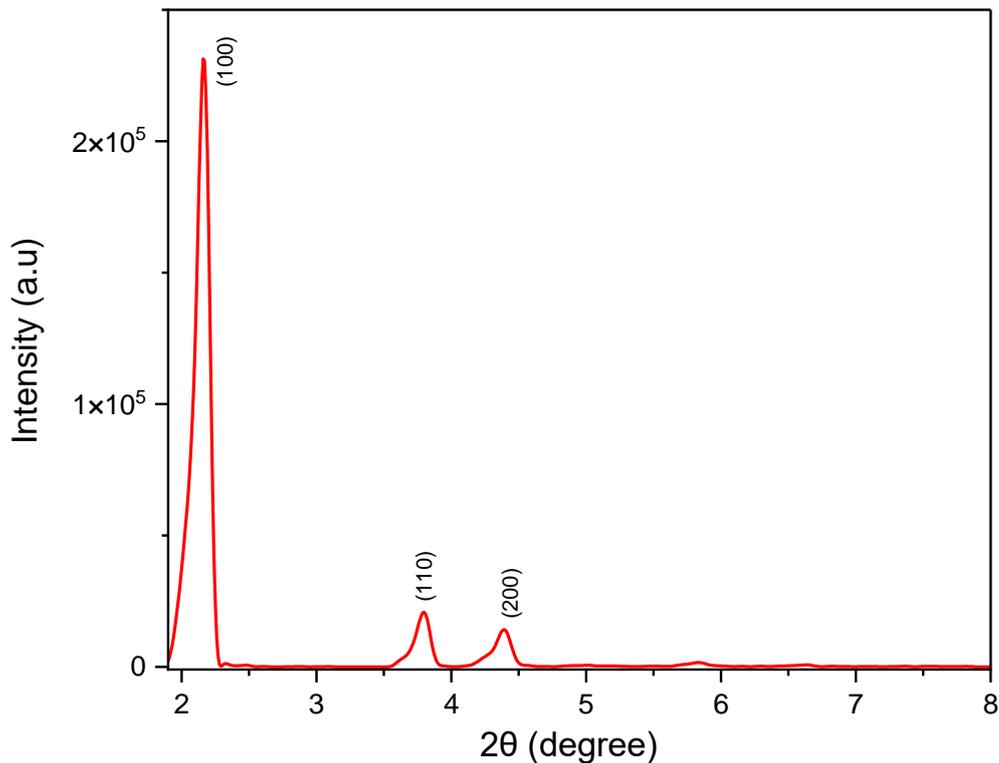
**Figure IV.3** Spectre DRX du MCM-41. Bas angle

**La Figure IV.3** montre la réflexion (100) à  $2\theta = 2.38^\circ$  avec un pic intense qui caractérise la structure de pores hexagonaux qui est typique de la silice mésoporeuse MCM-41 [56]. Ainsi

que deux faibles pics de diffraction moins intenses à  $2\theta = 4,08^\circ$  et  $4,69^\circ$  attribuables à la réflexion depuis les plans (110) et (200), respectivement. L'apparition de ces trois pics à ces angles de diffraction confirme l'existence de la structure hexagonale et mésoporeuse ordonnée du MCM-41 synthétisé [56].

#### IV.1.3 DRX BIO MCM

L'analyse DRX du MCM-41 synthétisé à partir du silice extraite est présenté dans **Figure IV.4**.

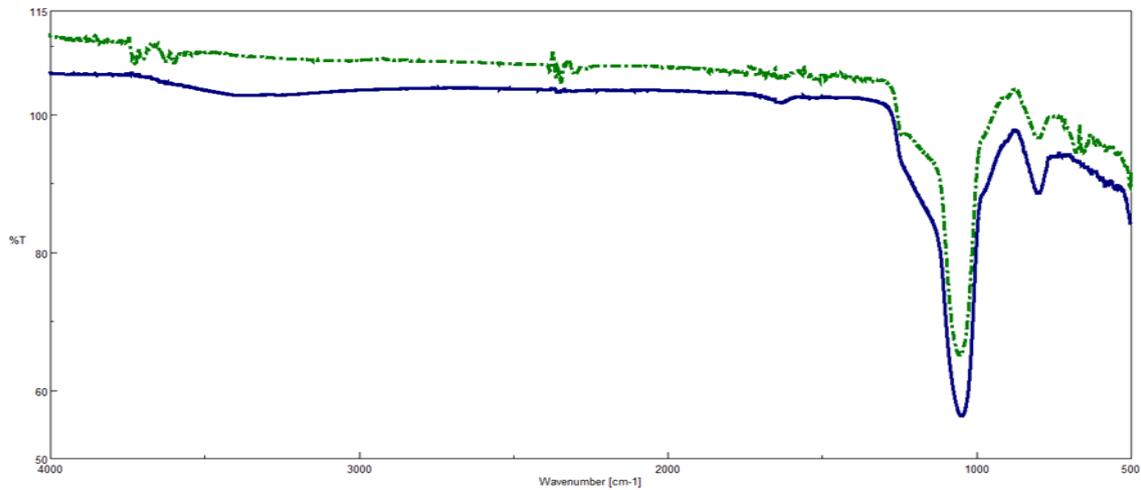


**Figure IV.4** Spectre DRX du Bio-MCM-41 Bas angle.

Le spectre du bio-MCM-41 représente les mêmes caractéristiques que le MCM-41 synthétiser par silicate de sodium commercial avec les plans (100), (110) et (200) à  $2\theta = 2.14^\circ$ ,  $3.78^\circ$  et  $4.38^\circ$  respectivement. Ces résultats sont typiques d'une MCM-41 mésoporeuse ordonnée de structure hexagonale de ces résultats. On peut conclure qu'on a pu synthétiser la BioMCM-41 en utilisant la silice extraite de notre bio masse.

#### IV.1.4 FTIR MCM-41 et Bio MCM-41

La **Figure IV.5** représente les spectres FTIR des deux matériaux préparés .

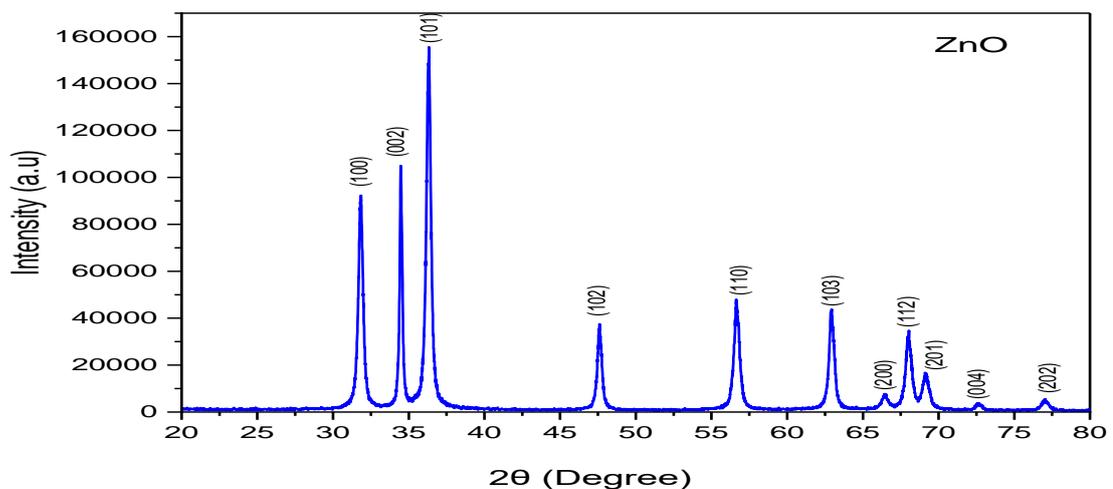


**Figure IV.5** Spectre FTIR du MCM en bleu et Bio-MCM-41 en vert pointille.

Les groupements fonctionnels existant dans la MCM-41 et Bio-MCM-41 ont été identifiés. Les bandes 802.24 et 1050  $\text{cm}^{-1}$  sont dues aux vibrations d'étirement symétrique de Si-O et Si-O-Si [58] respectivement tandis que la bande à 1633  $\text{cm}^{-1}$  est associée à la vibration du  $\text{CO}_2$  de l'air adsorbée. La large bande entre 2944.77 – 3722.91  $\text{cm}^{-1}$  sont dues aux vibrations d'étirement de la fonction OH des molécules d'eau adsorbées à la surface des échantillons [59]. La superposition des deux spectres prouve que la Bio-MCM-41 a les mêmes caractéristiques d'un MCM-41 synthétisé à partir de silicate de sodium commercial.

#### IV.1.5 DRX du catalyseur ZnO

##### IV.1.5.1 ZnO



**Figure IV.6** Spectre DRX du catalyseur ZnO

La **Figure IV.6** montre le résultat obtenu du DRX sur le catalyseur ZnO

L'analyse DRX de l'oxyde de zinc est illustrée sur la **Figure IV.6**, et a été mesurée dans le domaine angulaire variant de 20° à 80°. Le diagramme présente onze pics de diffraction présenté dans le **Tableau IV.1**

Pics	100	002	101	110	103	200	112	201	004	202
Angle 2θ°	31,77	34,43	36,26	47,55	56,60	62,87	66,39	67,95	72,56	76,95

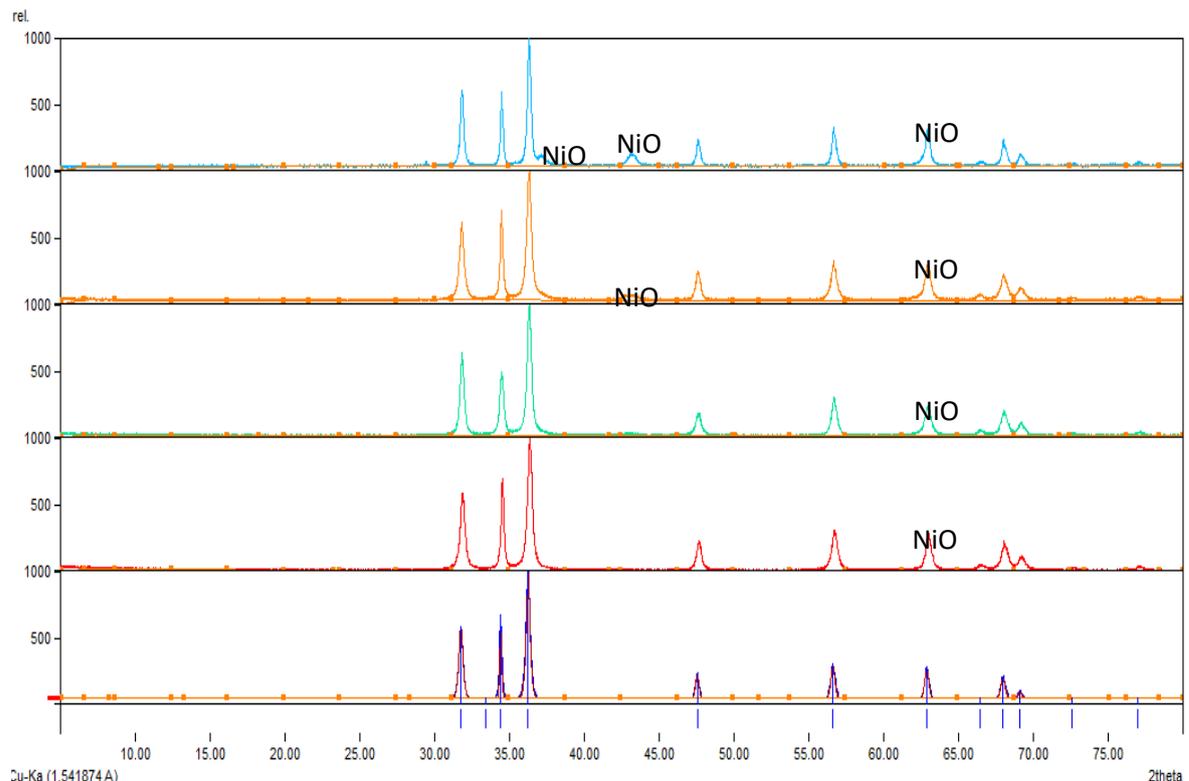
**Tableau IV.1** : Les pics de diffraction X présenté

Ces pics montrent que la structure de ZnO est de type Wurzite, il s'agit de la phase la plus thermodynamiquement stable de ZnO dans des conditions ambiantes. Le groupe spatial correspondant des nanoparticules de ZnO tels que synthétisés était P63mc. Tous les pics de sont relativement larges, confirmant la nature nanométrique de l'échantillon. [60]

#### IV.1.5.2 ZnO dopé aux oxydes

##### IV.1.5.2.a Dopage nickel

La **Figure IV.7** représente les diffractogramme DRX pour les nanopoudres de ZnO et Ni/ZnO dans le domaine variant de 5° à 75°.

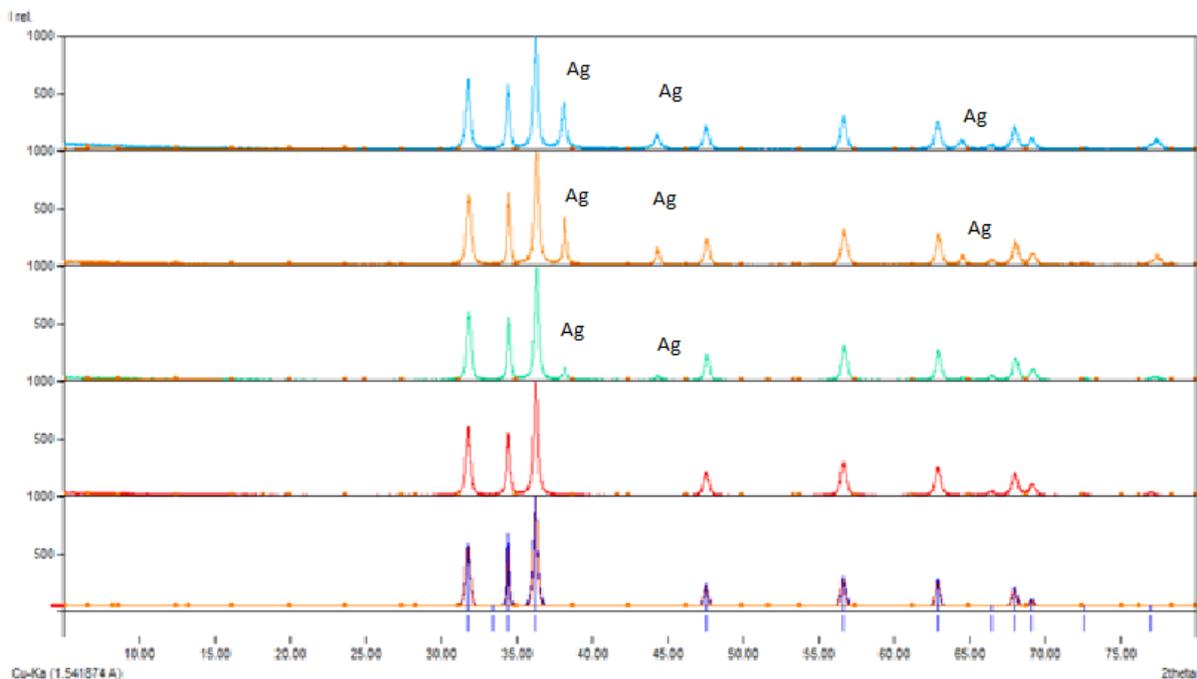


**Figure IV.7** Spectre DRX du catalyseur dope au Nickel a différents pourcentages du bas en haut, ZnO seul, Ni0.2%, Ni3%, Ni8% et Ni15%

Les pics de l'échantillon pur correspondent à la structure wurtzite hexagonale. La phase hexagonale ZnO présente des pics typiques avec les indices de Miller. Les diffractogramme du ZnO dopé au Ni(%Ni/ZnO) ont également maintenu les structures hexagonales du ZnO et aucune autre phase cristalline n'a été détectée. L'absence de pics associés au Ni dans les diffractogramme signale l'incorporation réussie de Ni dans le réseau cristallin de ZnO ( $\text{Ni}^{+2}\text{ZnO}$ ). Cette incorporation est due à la taille de l'atome Ni qui est inférieur au réseau ZnO wurtzite. L'apparition d'un pic peu significatif à  $2\theta = 43.11^\circ$  pour le %8Ni/ZnO et également  $2\theta = 37.07^\circ$  et  $43.11$  pour 15%Ni/ZnO montre la présence de la molécule NiO fixe sur ZnO. [61]

#### IV.1.5.2.b Dopage à l'Argent

Sur la **Figure IV.7**, Les diagrammes XRD pour le ZnO pur et dopé à l'Argent sont présentés.

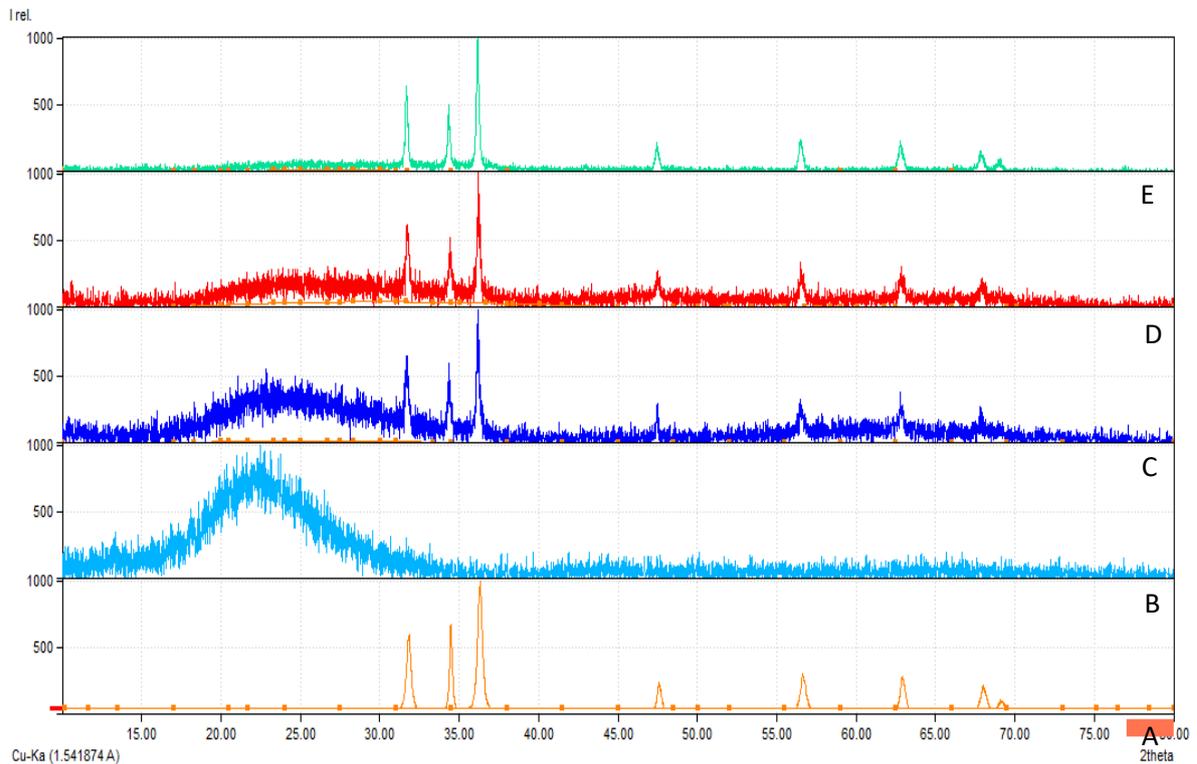


**Figure IV.8** Spectre DRX du catalyseur dope à l'Argent a différents pourcentage, du bas au haut ZnO seul, Ag 0.2%, Ag 3%, Ag 8% et Ag 15%.

Les pics de ZnO ont été vérifiés par la présence d'une structure hexagonale de la phase ZnO. Par ailleurs, des pics associés aux structures cubiques de la phase Ag ont été identifiés. La phase Ag cubique présente des pics en (111), (200) et (220). L'intensité des pics d'Ag augmentent avec l'augmentation du pourcentage de Ag. Cela indique la présence d'Ag métallique stable comme phase cristalline secondaire dans les nanoparticules de ZnO. La présence de pics d'Ag dans les profils DRX de Ag/ZnO est en accord avec les résultats de la Bibliographie [62]

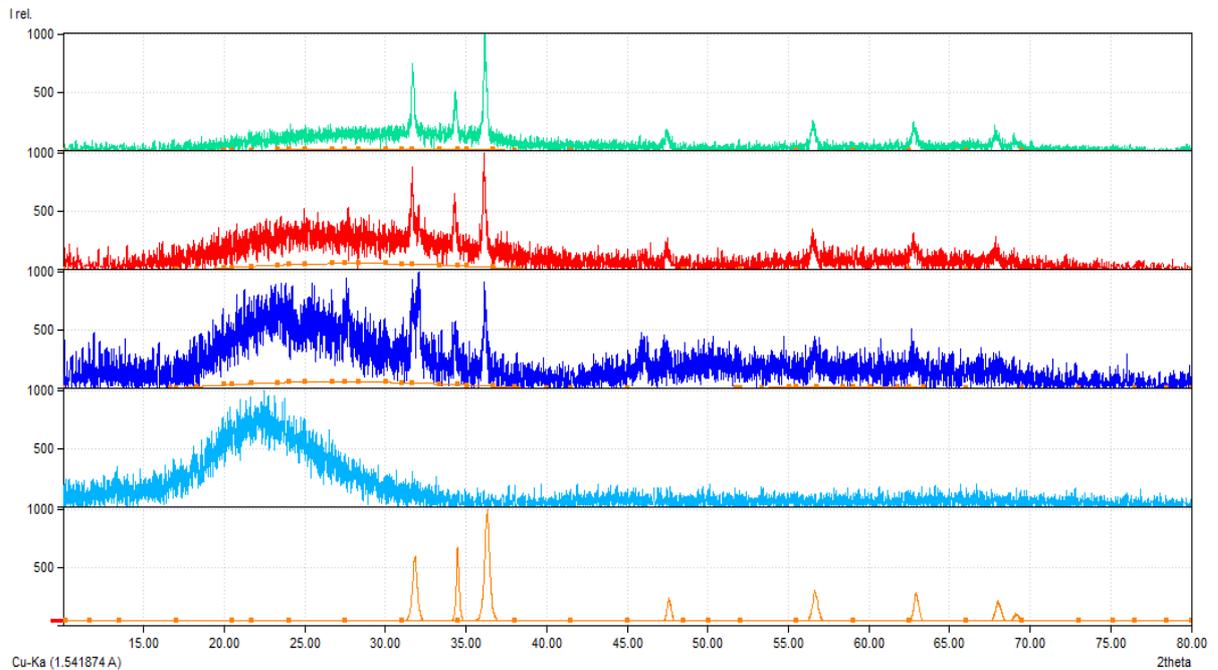
#### IV.1.5.3 DRX du catalyseur ZnO déposé sur MCM-41

- Par Ni à 3% et Par Ag à 8%



**Figure IV.9** Spectre DRX grand angle du catalyseur dope au 3% Nickel déposé sur MCM-41 à différents pourcentages du bas en haut, ZnO seul, MCM seul, 30%, 60%, et E. 100%.

La **Figure IV.9** montre les diagrammes de diffraction des rayons X nanocomposite 3%/Ni/ZnO- MCM-41 à différent pourcentage de dépôt du catalyseur. À titre de comparaison, le diagramme XRD des nanoparticules de ZnO a également été présenté et qui montre les pics de diffraction caractéristiques de la phase wurtzite de ZnO ainsi que le spectre des pics diffus de la silice non cristalline.



**Figure IV.10** Spectre DRX grand angle du catalyseur dope au 8% Argent déposer sur MCM-41 a différents pourcentage, A. MCM seul, B. ZnO seul, C. 30%, D. 60%, et E. 100%.

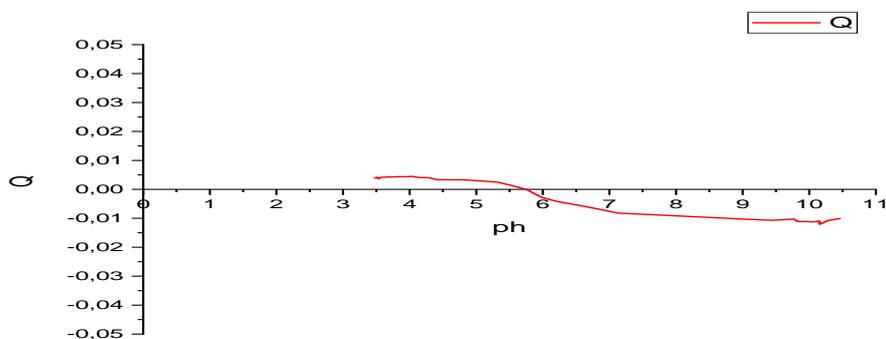
Ces pics caractéristiques ont été détectés dans les nanocomposites à partir de 30% de dépôt et s'intensifient de plus en plus à chaque fois que le pourcentage de dépôt augmente. Ceci accompagne de la disparition presque complète du spectre des pics de la silice amorphe. Cela implique que les nanoparticules de ZnO sont bien incorporées dans les pores du MCM-41 et couvrent la surface d'un dépôt à partir de 30%. Aussi l'existence de Ni/ZnO et Ag/ZnO dans le composite a été révélée par l'analyse DRX.

#### IV.1.6 PZC

La représentation du graphique de point de charge nul est montré dans la **Figure IV.11**

Le titrage acido-basique a montré la présence du point d'intersection à pH égale à 5,67

Cette valeur correspond au pH de point de charge nulle. Le matériau s'avère alors de nature plutôt acide.

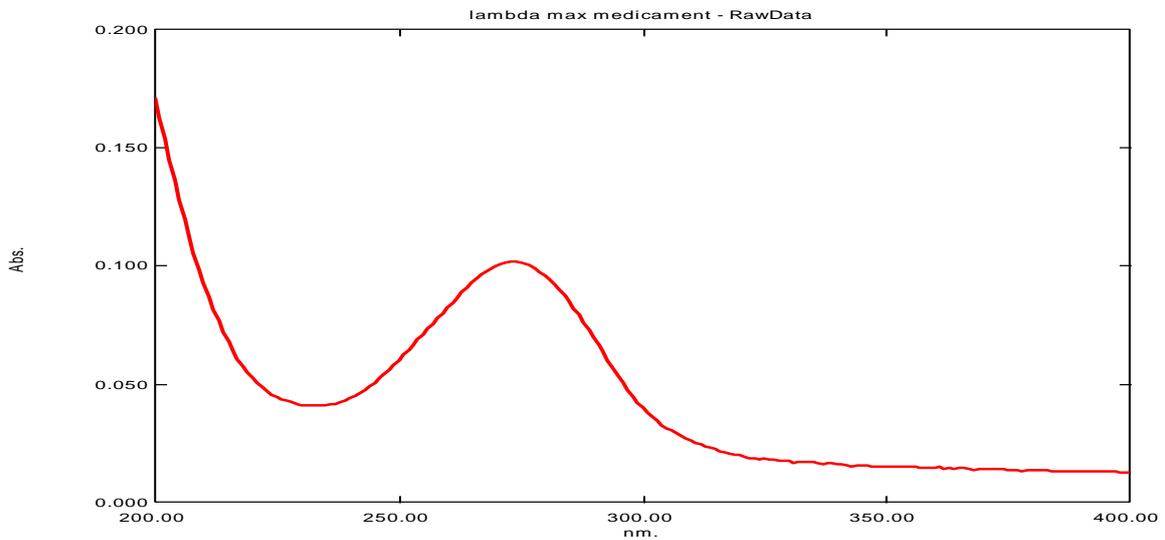


**Figure IV.11** Graphique du point de charge nulle (méthode de titrage)

## IV.2 Application

### IV.2.1 Courbe d'étalonnage EE2

#### Détermination de la longueur d'absorption maximale :



**Figure IV.12 :** Longueur d'onde maximum du EE2

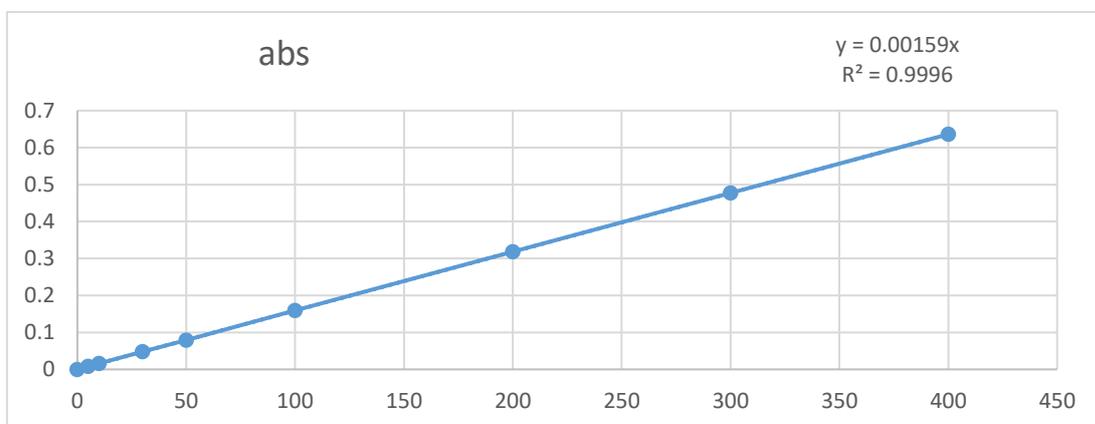
Dans le but de quantifier le polluant lors de la réaction de photodegradation catalytique, on a procédé à la détermination de la longueur maximale d'absorption UV.

La **Figure IV.12** à montrer que le polluant EE2 absorbe à une longueur d'onde maximale à  $274\text{cm}^{-1}$

#### Détermination de la courbe d'étalonnage

La courbe d'étalonnage est présentée dans la **Figure IV.13**

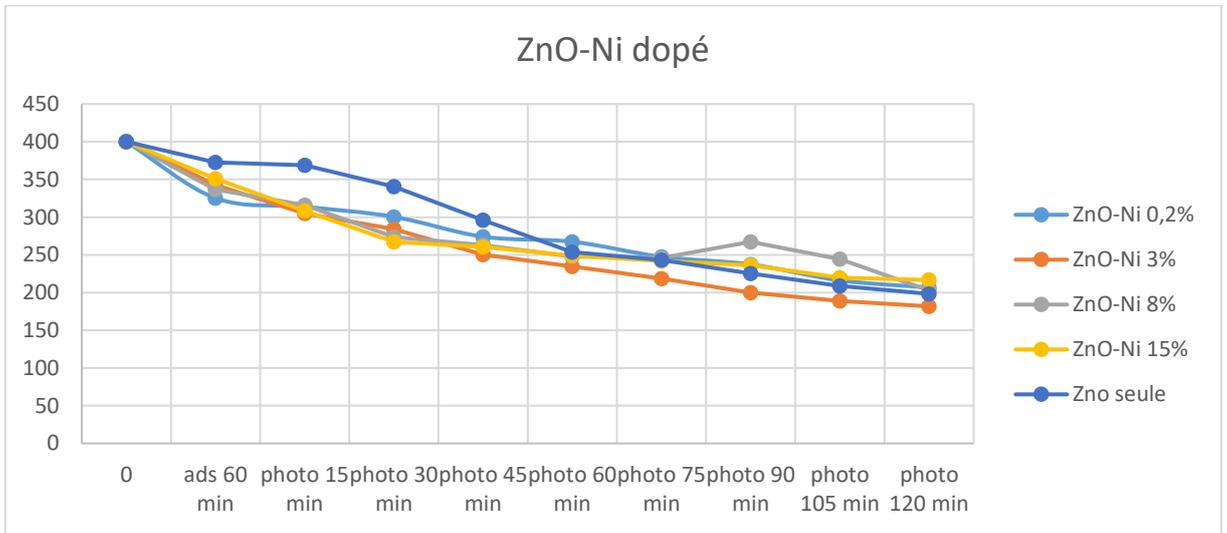
C'est une droite avec un facteur de corrélation proche de 1.



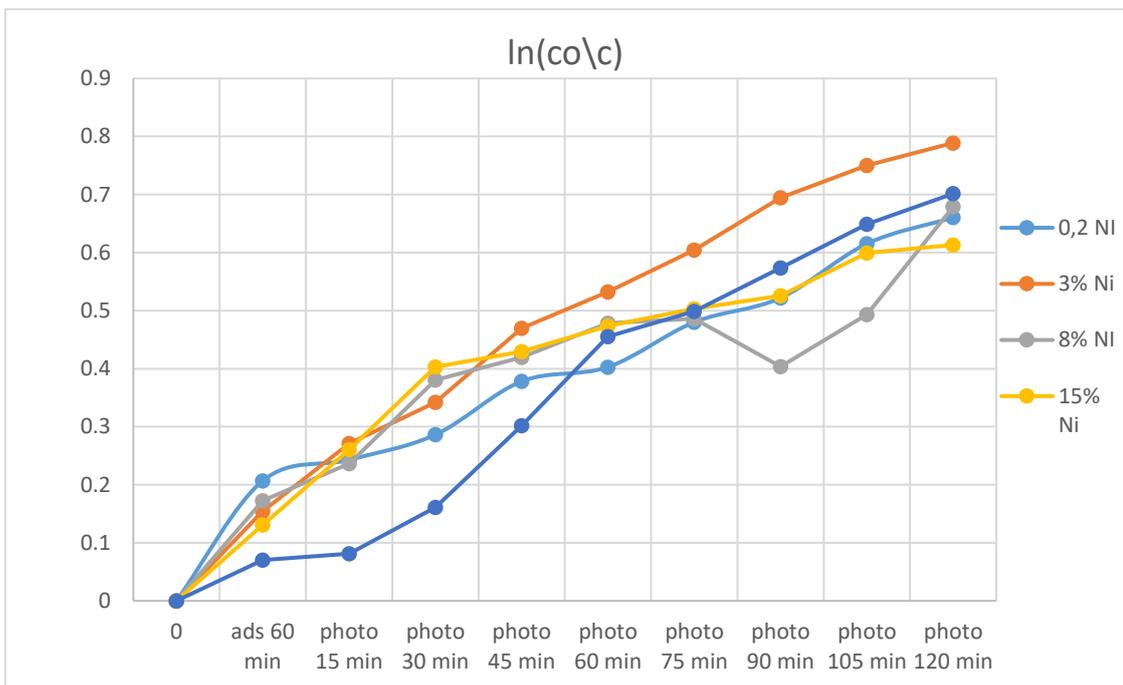
**Figure IV.13:** Courbe d'étalonnage EE2

## IV.2.2 Application photocatalytique

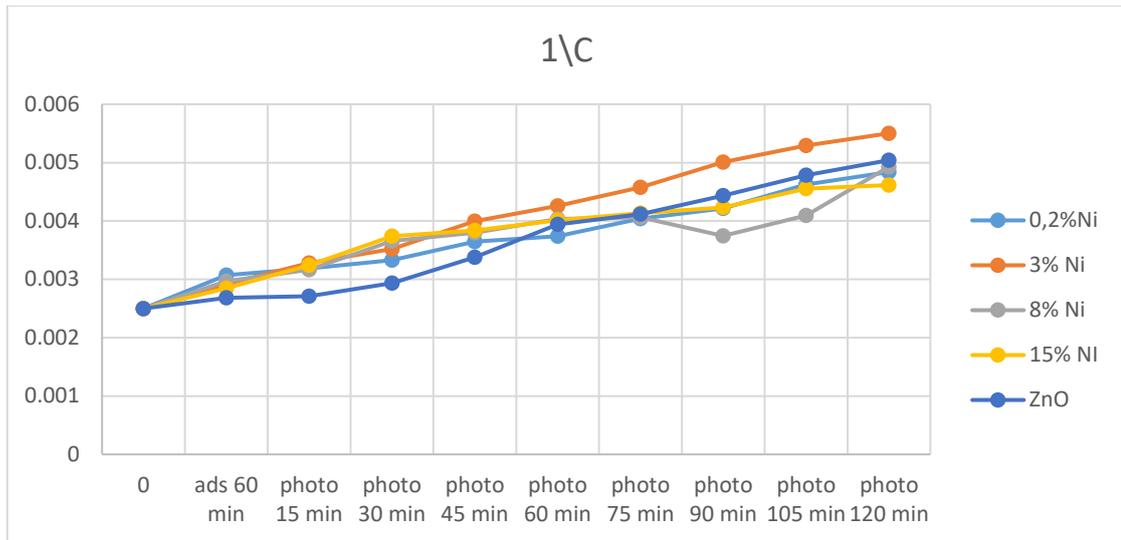
### IV.2.2.1 En présence de Catalyseur %Ni/ZnO



**Figure IV.14 :** Photocatalyse du EE2 en présence du ZnO/ZnONi dopé a différent pourcentage



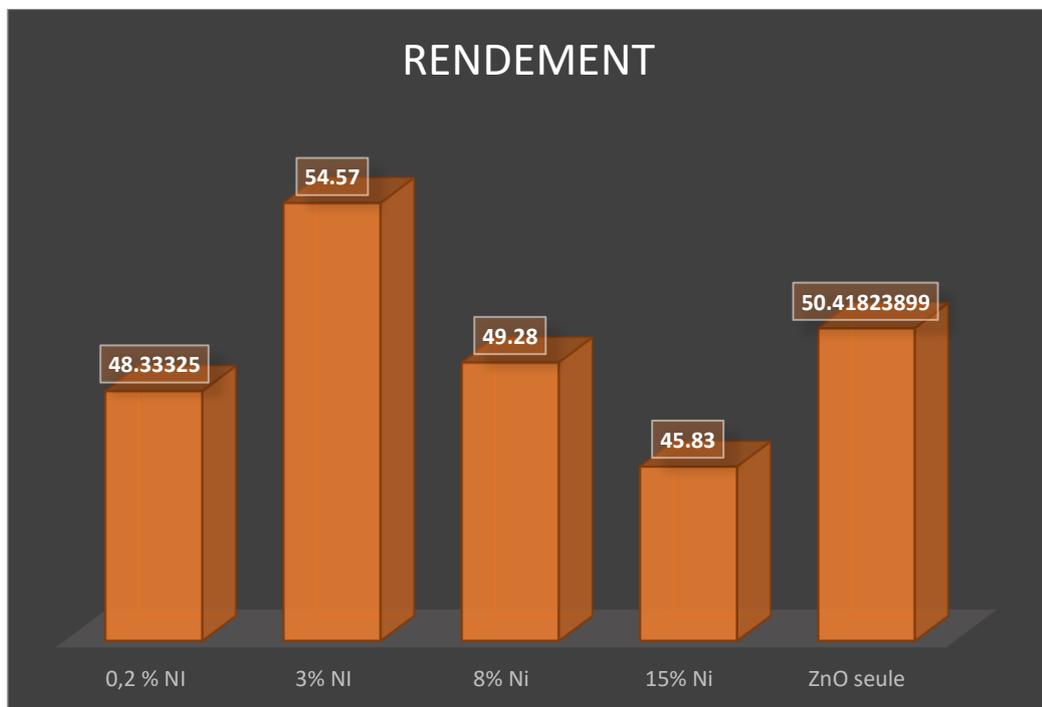
**Figure IV.15:** Cinétique de l'ordre 1 de la dégradation du EE2 en présence du ZnO/ZnONi dopé a plusieurs pourcentage



**Figure IV.16:** Cinétique de l'ordre 2 de la dégradation du EE2 en présence du ZnO/ZnONi dopé à plusieurs pourcentage

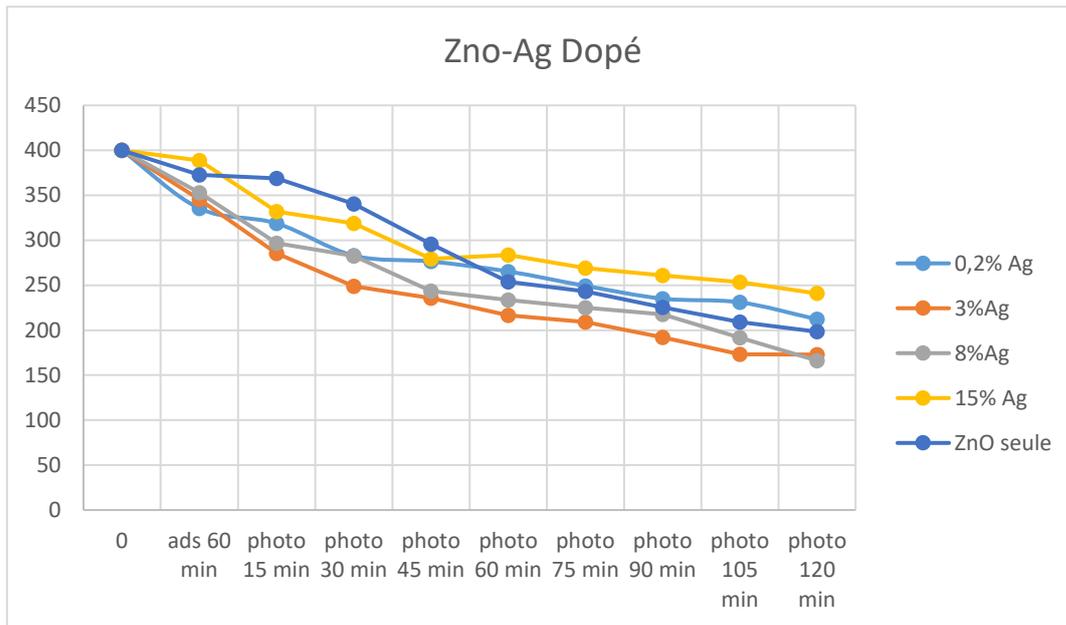
#### IV.2.2.2 Meilleur dégradant %Ni/ZnO

En basant sur les cinétique, montré dans **Figure IV.15** et **Figure IV.16**, de l'ordre 1 et 2 de nos catalyseur dopé et ainsi au rendement, **Figure IV.17**, on déduit que le ZnO.Ni3% est le meilleur catalyseur, avec un rendement de dégradation de 54,57%, et on le choisit pour le déposer sur la MCM-41.

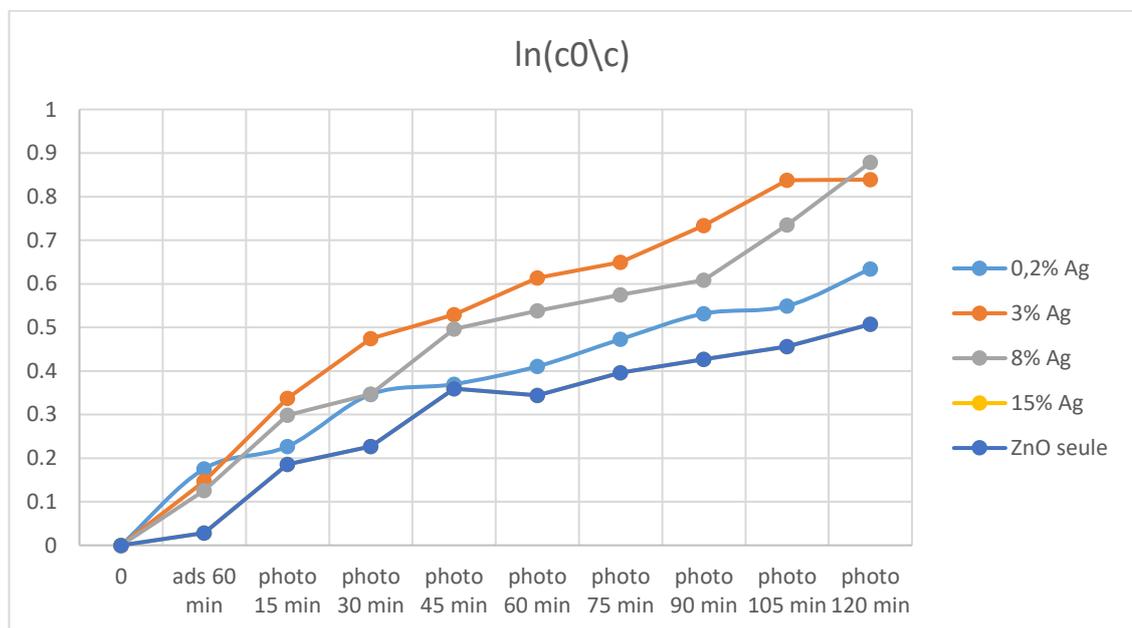


**Figure IV.17:** Diagramme à Barres représente le taux de dégradation du EE2 au différent pourcentage du dopage ZnONi

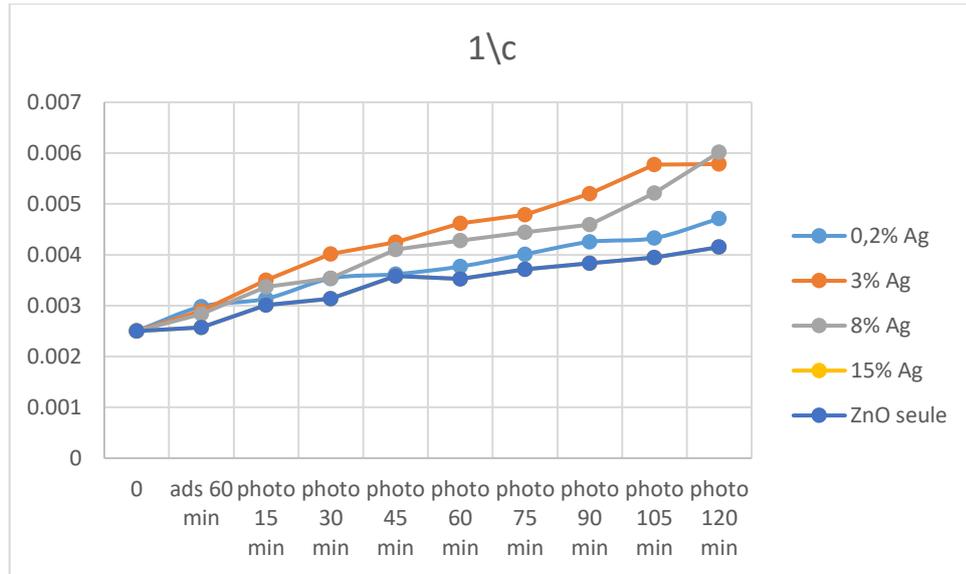
#### IV.2.2.3 En présence de Catalyseur %Ag/ZnO



**Figure IV.18 :**Photocatalyse du EE2 en présence du ZnO/ZnONi dopé à différent pourcentage



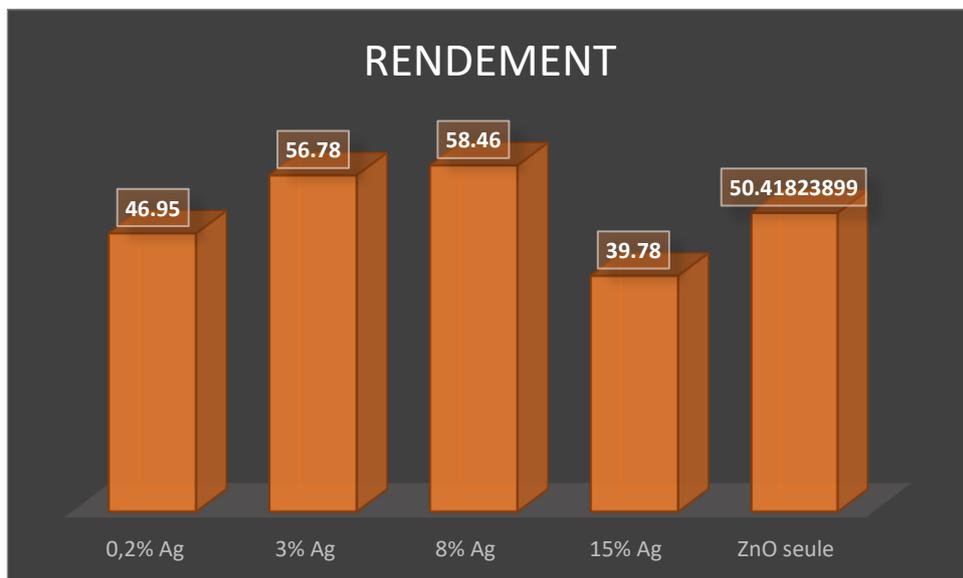
**Figure IV.19:** Cinétique de l'ordre 1 de la dégradation du EE2 en présence du ZnO/ZnOAg dopé à plusieurs pourcentage



**Figure IV.20:** Cinétique de l'ordre 2 de la dégradation du EE2 en présence du ZnO/ZnOAg dopé a plusieurs pourcentage

**IV.2.2.4 Meilleur dégradant %Ag/ZnO**

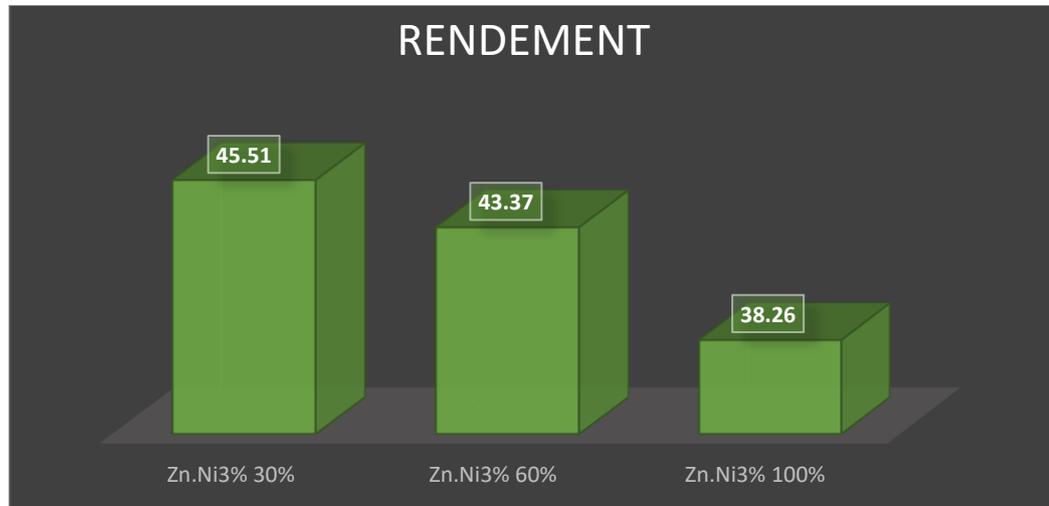
En basant sur les cinétique, montré dans **Figure IV.19** et **Figure IV.20**, de l'ordre 1 et 2 de nos catalyseur dopé et ainsi au rendement, **Figure IV.21**, on déduit que le ZnO.Ag8% est le meilleur catalyseur , avec un rendement de dégradation de 58,46%,et on le choisit pour le déposer sur la MCM-41.



**Figure IV.21:** Diagramme à Barres représente le taux de dégradation du EE2 au différent pourcentage du dopage ZnOAg

### IV.2.3 Dépôts des meilleurs catalyseurs sur MCM-41 commerciale

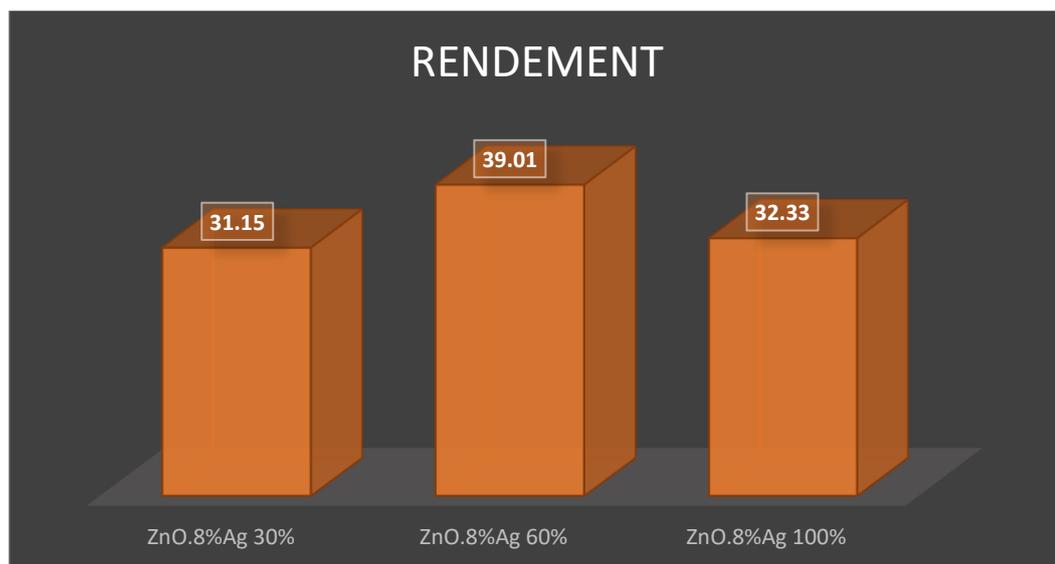
La **Figure IV.22** représente les différents rendements des dépôts de ZnO-Ni 3%



**Figure IV.22:** Diagramme à Barres représente le taux de dégradation du EE2 au différent pourcentage du dépôt de ZnONi-3%

En basant sur le rendement de dégradation des différents pourcentages du dépôt de ZnO-Ni3% sur la MCM-41, (30%, 60%, 100), on conclut que le dépôt à 30% est le plus élevé (dégradation de 45,51%) en taux de dégradation.

La **Figure IV.23** représente les différents rendements des dépôts de ZnO-Ag8%



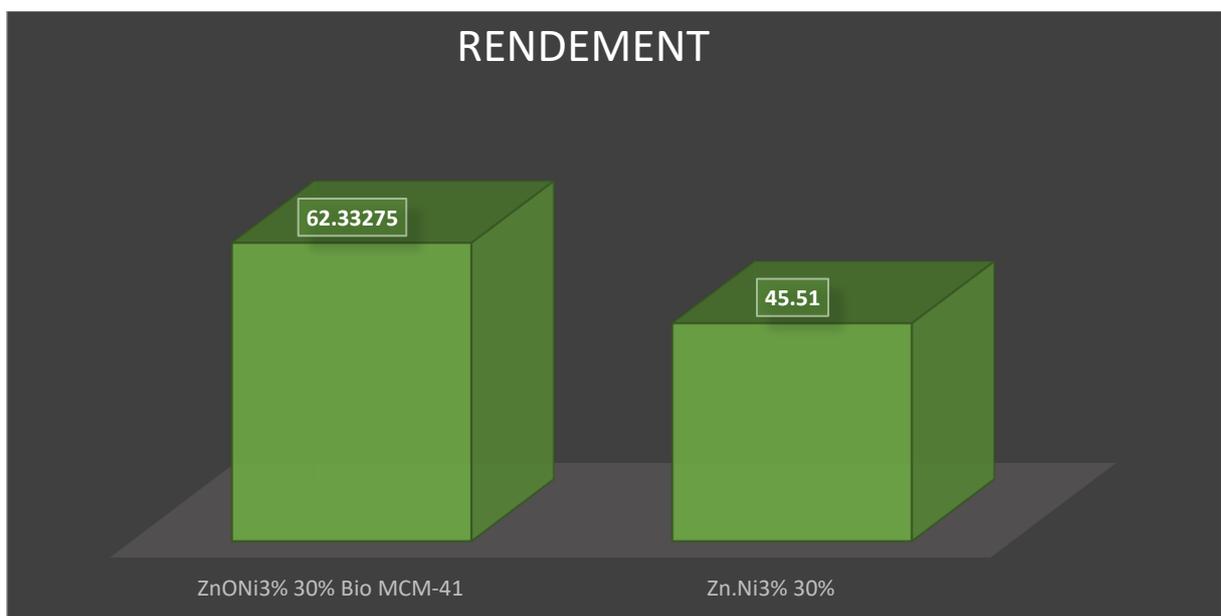
**Figure IV.23:** Diagramme à Barres représente le taux de dégradation du EE2 au différent pourcentage du dépôt de ZnOAg-8%

Selon le rendement de dégradation des différents pourcentage du dépôt de ZnO-Ag8% sur la MCM-41,( 30%, 60%, 100) , on conclus que le dépôt à 60% est le plus élevé(dégradation de 39,01%) en taux de dégradation.

#### IV.2.3 Dépôts des meilleurs catalyseurs sur MCM-41 commerciale

La **Figure IV.23** représente les différents rendement du dépôts de ZnO-Ni 3% à 30% sur BioMCM-41 et MCM-41 commercial

On a appliqué le dépôt du ZnO-Ni 3% à 30% sur BioMCM-41, car il détient le meilleur rendement de dégradation parmi tous les dépôts opérer.



**Figure IV.24:** Diagramme à Barres représente le taux de dégradation du EE2 au dépôt de ZnONi-3% à 30% sur BioMCM-41 et MCM-41 commercial

Donc on déduit que la BioMCM-41 détient la même efficacité que la MCM-41 synthétisé du silicate de sodium commercial

## **Conclusion Général**

### **Conclusion générale.**

En conclusion, la méthode alcaline peut extraire efficacement de la silice amorphe de haute pureté des feuilles de biomasse. La silice extraite a également été appliquée avec succès dans la préparation du silicate de sodium qui a été directement appliquée avec dans la synthèse de la silice mésoporeuse hautement ordonnée (Bio-MCM-41) par la méthode hydrothermale. L'analyse de la DRX aux petits angles, a montré que l'échantillon de Bio-MCM-41 synthétisé avait la structure hexagonale régulière des matériaux mésoporeux typiques de MCM-41. Ces résultats montrent que les feuilles de biomasse riche en silice ont le potentiel d'être utilisés comme nouvelle source de silicium dans la synthèse de matériaux mésoporeux MCM-41 et ainsi comme support catalytique.

La deuxième partie est consacré à l'étude les performances photocatalytique des NP de ZnO seul et dopés au Ag et Ni à différent pourcentage (0.2%, 3%, 8% et 15%) synthétisées par la méthode coprécipitation et ont été caractérisés par des techniques spectroscopiques XRD. Les résultats de l'analyse XRD indiquent que tous les photocatalyseurs tels que synthétisés étaient une structure cristalline de wurtzite hexagonale. Le dopage au Ni et Ag n'influent pas sur la position des pics XRD du ZnO pur mais on constate l'apparition des pics peu intense de Ni à environ  $2\theta = 36, 43$  et  $63^\circ$  à partir de 8% et  $37, 44$  et  $65^\circ$  à partir de 3 % pour Ag. Ce qui montre qu'inférieur de ces pourcentage le dopant c'est incrusté à l'intérieur de la mail hexagonal du ZnO.

L'efficacité photocatalytique de ces composites a été vérifiée par rapport à un polluant modèle EE2. Il s'est avérer que les catalyseurs ZnO/Ni3% et ZnO/Ag8% sont les plus performant et ont donné un rendement de dégradation du EE2 a 54,57% et 45,51%. Ces derniers ont été choisi pour être déposer sur MCM-41 et Bio-MCM-41 par la méthode d'imprégnation a différent pourcentage 30%, 60% et 100%. Ces derniers ont été caractérisé par la méthode DRX est tous les NP déposer ont montré que les pics de ZnO apparaissent au pourcentage de dépôt 30% et s'intensifier jusqu'à 100% ou on remarque la disparition a 100% dépôt du pic large qui représente la silice amorphe ce qui veut dire que le dopant a rempli les pores et la surface du support. Les tests photocatalytique des catalyseurs déposer ont montré une activité photodégradation plus intéressante que les catalyseurs en masse malgré que le rendement des catalyseurs en masse été plus élevé. Mais la quantité des catalyseurs déposer était 10 fois moins que le catalyseur en masse.

Et comme perspectives :

- Utiliser d'autres métaux de transition comme dopant.
- Utiliser deux dopant a différents pourcentages.

- Varier les pourcentages de dépôt inférieur à 30%.
- Il est intéressant d'envisager des tests sur des eaux usées des stations de traitement.

## **Bibliographie**

- [1] Daughton, C.G., & Ternes, T.A. (1999). Pharmaceuticals and personal care products in the environment: Agents of subtle change? *Environmental Health Perspectives*, 107(S6), 907-938.
- [2] Rivera-Utrilla, J., Sánchez-Polo, M., Ferro-García, M.A., Prados-Joya, G., & Ocampo-Pérez, R. (2013). Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review. *Chemosphere*, 93(7), 1268-1287
- [3] F. Bosc(2007) thèse de doctorat intitulé : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE COUCHES MINCES ET DE MEMBRANES PHOTOCATALYTIQUES ET MESOSTRUCTUR...ES ; BASE DE TiO<sub>2</sub> ANATASE. Université Montpellier II - Sciences et Techniques du Languedoc
- [4] article intitulé : Pour une bonne gestion des déchets produits par les établissements de santé et médico-sociaux. Rédiger par : Direction générale de la santé (DGS) Ministère des Affaires sociales et de la Santé [France] (Mars 2016)
- [5] Agency for Toxic Substances and Disease Registry Division of Toxicology and Health Human Sciences (juillet 2014)
- [6] <https://www.futura-sciences.com/planete/definitions/developpement-durable-pollution-organique-6709/> (date d'accès au site 27-05-2024)
- [7] DRE BARBARA ZUERCHER (20 juillet 2022) intitulé : Impact des médicaments sur l'environnement  
[https://www.revmed.ch/view/853849/6816336/RMS\\_790-2\\_1471.pdf](https://www.revmed.ch/view/853849/6816336/RMS_790-2_1471.pdf)
- [8] Micropolluants émis par le secteur de la santé: prendre soin aussi de l'eau. Article publié par office français de la Biodiversité (Avril 2022)
- [9] <https://www.radiofrance.fr/franceculture/environnement-l-ocde-alerte-sur-les-consequences-des-produits-pharmaceutiques-8099070> (date d'accès au site 27-05-2024)
- [10] <https://www.senat.fr/rap/r10-765/r10-76510.html>
- [11] <https://www.atmo-nouvelleaquitaine.org/article/les-effets-de-la-pollution-de-lair-sur-lenvironnement> (date d'accès au site 27-05-2024)

[12] DEROO Marine(2018) THESE POUR LE DIPLÔME D'ETAT DE DOCTEUR EN PHARMACIE intitulé : La pollution environnementale par les hormones oestrogéniques, UNIVERSITE DE PICARDIE JULES VERNE

[13] Ayad Rafika, Mekhati Fatiha, (2021) mise au point de la méthode sol-gel alcaline dans la synthèse des matériaux mesostructurés, université de Blida 1

[14] <https://www.biofloral.fr/pages/lortie-silice>

[15] 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.

[16] 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.

[17] Oppenlander., Photochemical Purification of Water and Air. Advanced Oxidation Processes (AOPs): Principles, Reaction Mechanisms, Reactor Concepts. Wiley-VCH, 353–368) 2003.

[18] 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).

[19] 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)

[20] D.F. Ollis, H. Al-Ekabi, Book of Photocatalytic purification and traitement of water and air (1993)

[21] P.M. Badot, G. Crini; Traitement et épuration des eaux industrielles polluées: Procédés Membranaires, bioadsorption et oxydation chimique ; Presses Université Franche – Comté (2007) 339

[22] G. Scacchi, B. Bouchy, J.F. Foucaut, O. Zahraar.Cinétique et catalyse. Paris : Tec&Doc, Lavoisier, 1996.

[23] A. Atyaoui, Elaboration de TiO<sub>2</sub> sous forme de couche mince dopée et nano-tubulaire: caractérisation électrochimique et performance photocatalytique, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, 2013

[24] M. Samadi, M. Zirak, A. Naseri, E. Khorashadizade, A.Z. Moshfegh, Thin Solid Films

605 (2016) 2-19

- [26] 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)
- [27] S. Chatterjee, S. Sarkar, S.N. Bhattacharyya, Photodegradation of phenol by visible light in the presence of colloidal Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 81 (1994) 199-203.
- [28] 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.
- [29] KEAV, S. (2010). Activité et stabilité de catalyseurs métalliques supportés sur oxydes testés en oxydation voie humide du phénol. 1–214.
- [30] T. Jacobsson, Synthesis and characterization of ZnO nanoparticles, 1, 2009,58-60.
- [31] Özgür, Alivov Y.I., Liu C., Teke A., A comprehensive review of ZnO materials and devices, J. Appl. Phys., 98, (2005), 1–103.
- [32] Ralph, The structure of crystals, J. Struct. Chem., 1, (1963), 111.
- [33] N. CHAHMAT, « Traitement de l'oxyde de zinc et étude de ses propriétés physicochimiques superficielles », Thèse de Doctorat, Université Badji Mokhtar -Annaba, Algérie, 2014.
- [34] R.I. Badran, A. Umair, S. Al-Heniti, A. Al-Hajryd and T. Al-Harbia, Journal of Alloys and Compounds, 508 (2010) 375–379.
- [35] 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.
- [36] André Ayral, Sylvie Calas-Etienne, Benoit Coasne (2015) Les matériaux poreux : un domaine scientifique et technologique pluridisciplinaire au futur radieux
- [37] «Les matériaux poreux ionosiliciques appliqués à la dépollution » Article paru dans l'Actualité Chimique N°430-431 - juin-juillet-août 2018  
Rédigé par Hesemann Peter Prelot Bénédicte
- [38] Livre de Mourad Makhoulf :Matériaux Mésoporeux , publié le 30-10-2020
- [39] Irena Deroche, Jean Daou, Cyril Picard, Benoit Coasne(2019) intitulé : Reminiscent capillarity in subnanopores

- [40] Imperialum. (n.d.). Matériaux Poreux. Imperialum. Retrieved May 27, 2024, du site : <https://www.imperialum.com/fr/solutions/solutions-disolation-acoustique/materiaux-poreux/>
- [41] Advanced Chemicals Supplier : <https://www.acsmaterial.com/mcm-41.html>
- [42] CHANG-SIK HA SUNG SOO PARK, Periodic Mesoporous Organosilicas Preparation, Properties and Applications P 2,3 15-20.
- [43] [44] Mme GUERBA HADJIRA, / 2014, thèse de Doctorat en sciences intitulé Synthèse et caractérisation de nouveaux matériaux mésoporeux de type SBA-15 à propriétés texturales et structurales contrôlées. Application dans la réaction d'oxydation totale de CO et d'époxydation d'éthylène, université de FERHAT ABBAS –SETIF-1
- [45] Djouak Ahlem, Ferkoun Afaf(2020), thèse de master intitulé : optimisation des conditions d'extraction de la silice d'une biomasse et son utilisation dans la synthèse de MCM-41 université Blida 1.
- [46] Livre de Mourad Makhoulf :Matériaux Mésoporeux , publié le 30-10-2020
- [47] Journal :OpenEdition Journals, Auteur : Clément Sanchez (année 2010)  
Lien d'accès : <https://journals.openedition.org/annuaire-cdf/1299#tocto2n16>  
Date d'accès au site 27-05-2024
- [48] (Cour) [http://www2.chm.ulaval.ca/cours/CHM3003/913\\_MCM-41.pdf](http://www2.chm.ulaval.ca/cours/CHM3003/913_MCM-41.pdf)
- [49] Romain MATHIEU(2009) THESE DE DOCTORAT. Intitulé : Solubilité du sodium dans les silicates fondus. Université de Haute Alsace
- [50] Taissire Benamor(2011) Thèse de docteur de l'université de Haute Alsace. Intitulé : Synthèse et caractérisation de silices mésoporeuses hydrophobes à porosité contrôlé. Université de Haute Alsace.
- [51] Melle YATAGHANE Farida(2012) thèse de Magister. Intitulé Préparation et caractérisation des catalyseurs à base d'oxydes métalliques. Application : Conversion du CO<sub>2</sub>. Université Abderrahmane MIRA-Bejaïa
- [52] Zerouali El Hocine(2011), mémoire de master intitulé : contribution a la préparation et la caractérisation d'un materiau de type oxyde mixte VO<sub>x</sub>\Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Université BLIDA 1
- [53]Phalipur.j.une nouvelle voie de synthèse d'oxydes : application aux verres l'industrie

Céramique 1987, n81, n2, p11-18.

[54] Abidat, I.; Bouchenafa-Saib, N.; Habrioux, A.; Comminges, C.; Canaff, C.; Rousseau, J.; Napporn, T. W.; Dambournet, D.; Borkiewicz, O.; Kokoh, K. B. Electrochemically Induced Surface Modifications of Mesoporous Spinel (Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>- $\delta$ , MnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>- $\delta$ , NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>- $\delta$ ) as the Origin of the OER Activity and Stability in Alkaline Medium. *J. Mater. Chem. A* 2015, 3, 17433-17444.

[55] (Kamath et Proctor, 1998)

[56] A. Matsumoto, H. Chen, K. Tsutsumi, M. Grün, K. Unger, *Microporous Mesoporous Mater.* 32 (1999) 55

[57] D.Y. Zhao, Q.S. Huo, J.L. Feng, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 6024.].

[58] H. Suquet, Effects of dry grinding and leaching on the crystal structure of chrysotile, *Clays Clay Miner.* 37 (1989) 439–445

[59] J.A.S. Costa, C.M. Paranhos, Systematic evaluation of amorphous silica production from rice husk ashes, *J. Clean. Prod.* 192 (2018) 688–697

[60] C. Suryanarayana, M.G. Norton, *Crystal structure determination. II: hexagonal structures*, in: *X-Ray Diffraction*, Springer, Boston, MA, 1998, [https://doi.org/10.1007/978-1-4899-0148-4\\_5](https://doi.org/10.1007/978-1-4899-0148-4_5).

[61] Khatoon, S., Ahmad, T. Synthesis, optical and magnetic properties of Ni-doped ZnO nanoparticles, *J. Mater. Sci. Eng. B* 2(6), 325–333 (2012).

[62] (Khosravi-Gandomani, S., Yousef, R., Jamali-Sheini, F. & Huang, N. M. Optical and electrical properties of p-type Ag-doped ZnO nanostructures. *Ceram. Int.* 40(6), 7957–7963 (2014)

## Annexes

Sample ID	Conc	WL273,0	Comments	taux	$\ln(c_0/c)$	$1/c$
1	400	0,692	solution mer	100	0	0,0025
1	372,773	0,65	ads 1h	6,80675	0,07049489	0,0026826
2	368,767296	0,58634	photo 15 min	7,8081761	0,08129874	0,00271174
3	340,465409	0,54134	photo 30 min	14,8836478	0,16115102	0,00293716
4	295,811321	0,47034	photo 45 min	26,0471698	0,30174273	0,00338053
5	253,672956	0,40334	photo 60 min	36,581761	0,45541868	0,00394208
6	242,981132	0,38634	photo 75 min	39,254717	0,49848075	0,00411555
7	225,371069	0,35834	photo 90 min	43,6572327	0,57371631	0,00443713
8	209,018868	0,33234	photo 105 min	47,745283	0,64904002	0,00478426
9	198,327044	0,31534	photo 120 min	50,418239	0,70154714	0,00504218

**Tableaux 1 :** Dégradation et cinétique EE2 avec ZnO seule

Sample ID	Conc	WL273,0	Comments	rendement	$\ln(c_0/c)$	$1/c$
1	400	0.64	solution mere	100%	0	0,0025
2	325,273	0,51718407	ads 60 min	18,68	0,20679972	0,00307434
3	313,763	0,49888317	photo 15 min	21,55925	0,24282662	0,00318712
4	300,43	0,4776837	photo 30 min	24,8925	0,28624977	0,00332856
5	274,052	0,43574268	photo 45 min	31,487	0,37814668	0,00364894
6	267,395	0,42515805	photo 60 min	33,15125	0,40273758	0,00373979
7	247,482	0,39349638	photo 75 min	38,1295	0,4801267	0,0040407
8	237,352	0,37738968	photo 90 min	40,662	0,52192028	0,00421315
9	216,202	0,34376118	photo 105 min	45,9495	0,61525139	0,0046253
10	206,667	0,32860053	photo 120 min	48,33325	0,66035574	0,0048387

**Tableaux 2 :** Dégradation et cinétique EE2 avec ZnO-Ni-0,2%

Sample ID	Conc	WL273,0	Comments	rendement	$\ln(c_0/c)$	$1/c$
1	400	0,64	solution mere	100,00%	0	0,0025
2	342,76	0,5449884	ads 60 min	14,31	0,15443405	0,00291749
3	304,996	0,48494364	photo 15 min	23,75	0,27116589	0,00327873
4	284,123	0,45175557	photo 30 min	28,97	0,3420573	0,0035196
5	250,148	0,39773532	photo 45 min	37,46	0,4694118	0,00399763
6	234,839	0,37339401	photo 60 min	41,29	0,53256437	0,00425824
7	218,61	0,3475899	photo 75 min	45,35	0,60417523	0,00457436
8	199,742	0,31758978	photo 90 min	50,06	0,69443801	0,00500646
9	188,96	0,3004464	photo 105 min	52,76	0,74992919	0,00529213
10	181,738	0,28896342	photo 120 min	54,57	0,78889846	0,00550243

**Tableaux 3 :** Dégradation et cinétique EE2 avec ZnO-Ni-3%

Sample ID	Conc	WL273,0	Comments	rendement	$\ln(c_0/c)$	$1/c$
1	400	0.64	solution mere	100	0	0,0025
2	336,659	0,53528781	ads 60 min	15,84	0,172394	0,00297036
3	315,777	0,50208543	photo 15 min	21,06	0,23642828	0,00316679
4	273,419	0,43473621	photo 30 min	31,65	0,38045913	0,00365739
5	262,992	0,41815728	photo 45 min	34,25	0,41934093	0,0038024
6	247,942	0,39422778	photo 60 min	38,01	0,4782697	0,0040332
7	246,052	0,39122268	photo 75 min	38,49	0,48592165	0,00406418
8	267,097	0,42468423	photo 90 min	33,23	0,40385266	0,00374396
9	244,259	0,38837181	photo 105 min	38,94	0,49323541	0,00409401
10	202,869	0,32256171	photo 120 min	49,28	0,6789041	0,00492929

**Tableaux 4 :** Dégradation et cinétique EE2 avec ZnO-Ni-8%

Sample ID	Conc	WL273,0	Comments	rendement	$\ln(c_0/c)$	$1/c$
1	400	0.64	solution mere	100	0	0,0025
2	350,994	0,55808046	ads 60 min	12,25	0,13069542	0,002849052
3	308,248	0,49011432	photo 15 min	22,94	0,26055989	0,003244141
4	267,366	0,42511194	photo 30 min	33,16	0,40284604	0,003740191
5	260,383	0,41400897	photo 45 min	34,9	0,42931092	0,003840496
6	249,112	0,39608808	photo 60 min	37,72	0,47356195	0,004014259
7	241,784	0,38443656	photo 75 min	39,55	0,50341978	0,004135923
8	236,403	0,37588077	photo 90 min	40,9	0,52592657	0,004230065
9	219,674	0,34928166	photo 105 min	45,08	0,59931992	0,0045522
10	216,662	0,34449258	photo 120 min	45,83	0,61312601	0,004615484

**Tableaux 5 :** Dégradation et cinétique EE2 avec ZnO-Ni-15%

Sample ID	Conc	WL273,0	Comments	rendement
0,2 % Ni	206,667	0,32860053	photo 120 min	48,33325
3% Ni	181,738	0,28896342	photo 120 min	54,57
8% Ni	202,869	0,32256171	photo 120 min	49,28
15% Ni	216,662	0,34449258	photo 120 min	45,83
ZnO seule	198,327044	0,31534	photo 120 min	50,418239

**Tableaux 6 :** Meilleur rendement de dégradation EE2 avec ZnO-Ni

Sample ID	Conc	WL273,0	Comments	rendement	$\ln(c_0/c)$	$1/c$
1	400	0,64	solution mère	100	0	0,0025
2	335,527	0,53348793	ads 60 min	16,12	0,17576212	0,002980386
3	318,799	0,50689041	photo 15 min	20,3	0,22690374	0,003136773
4	282,886	0,44978874	photo 30 min	29,28	0,34642056	0,003534993
5	276,383	0,43944897	photo 45 min	30,9	0,36967696	0,003618168
6	265,323	0,42186357	photo 60 min	33,67	0,4105166	0,003768991
7	249,295	0,39637905	photo 75 min	37,68	0,47282761	0,004011312
8	235,07	0,3737613	photo 90 min	41,23	0,5315812	0,004254052
9	230,983	0,36726297	photo 105 min	42,25	0,54912043	0,004329323
10	212,183	0,33737097	photo 120 min	46,95	0,63401544	0,004712913

**Tableaux 7** : Dégradation et cinétique EE2 avec ZnO-Ag-0,2%

Sample ID	Conc	WL273,0	Comments	rendement	$\ln(c_0/c)$	$1/c$
1	400	0,64	solution mere	100	0	0,0025
2	345,32	0,490588	ads 60 min	13,67	0,14699302	0,002895865
3	285,505	0,45395295	photo 15 min	28,62	0,33720501	0,003502566
4	248,882	0,39572238	photo 30 min	37,78	0,47448566	0,004017968
5	235,54	0,3745086	photo 45 min	41,12	0,5295838	0,004245563
6	216,586	0,34437174	photo 60 min	45,85	0,61347685	0,004617104
7	208,931	0,33220029	photo 75 min	47,77	0,64946049	0,004786269
8	192,107	0,30545013	photo 90 min	51,97	0,73341204	0,005205432
9	173,133	0,27528147	photo 105 min	56,72	0,83740446	0,005775906
10	172,865	0,27485535	photo 120 min	56,78	0,8389536	0,005784861

**Tableaux 8** : Dégradation et cinétique EE2 avec ZnO-Ag-3%

Sample ID	Conc	WL273,0	Comments	rendement	$\ln(c_0/c)$	$1/c$
1	400	0,64	solution mere	100	0	0,0025
2	352,736	0,56085024	ads 60 min	11,82	0,12574465	0,00283498
3	296,823	0,47194857	photo 15 min	25,79	0,29832855	0,00336901
4	282,627	0,44937693	photo 30 min	29,34	0,34733654	0,00353823
5	243,559	0,38725881	photo 45 min	39,11	0,49610533	0,00410578
6	233,516	0,37129044	photo 60 min	41,62	0,53821395	0,00428236
7	225,142	0,35797578	photo 75 min	43,71	0,57473323	0,00444164
8	217,727	0,34618593	photo 90 min	45,57	0,60822256	0,00459291
9	191,8	0,304962	photo 105 min	52,05	0,73501138	0,00521376
10	166,179	0,26422461	photo 120 min	58,46	0,87839903	0,00601761

**Tableaux 9** : Dégradation et cinétique EE2 avec ZnO-Ag-8%

Sample ID	Conc	WL273,0	Comments	rendement	$\ln(c_0/c)$	$1/c$
1	400	0,64	solution mere	100	0	0,0025
2	388,679	0,618	ads 60 min	2,83	0,02871074	0,00257282
3	332,075	0,528	photo 15 min	16,98	0,1861037	0,00301137
4	318,868	0,507	photo 30 min	20,28	0,22668732	0,00313609
5	279,245	0,444	photo 45 min	30,19	0,35937501	0,00358108
6	283,648	0,451	photo 60 min	29,09	0,34373051	0,0035255
7	269,182	0,428	photo 75 min	32,7	0,39607682	0,00371496
8	261,006	0,415	photo 90 min	34,75	0,42692115	0,00383133
9	253,459	0,403	photo 105 min	36,64	0,45626247	0,00394541
10	240,881	0,383	photo 120 min	39,78	0,50716151	0,00415143

**Tableaux 10** : Dégradation et cinétique EE2 avec ZnO-Ag-15%

Sample ID	Conc	WL273,0	Comments	rendement
0,2% Ag	212,183	0,33737097	photo 120 min	46,95
3% Ag	172,865	0,27485535	photo 120 min	56,78
8% Ag	166,179	0,26422461	photo 120 min	58,46
15% Ag	240,881	0,383	photo 120 min	39,78
ZnO seule	198,327044	0,31534	photo 120 min	50,418239

**Tableaux 11** : meilleur rendement de dégradation EE2 avec ZnO-Ag

Sample ID	Conc	WL273,0	Comments	rendement
1	400	0,64	solution mere	100
2	355,038	0,56451042	ads 60 min	11,24
3	339,537	0,53986383	photo 15 min	15,12
4	321,274	0,51082566	photo 30 min	19,68
5	310,396	0,49352964	photo 45 min	22,4
6	280,987	0,44676933	photo 60 min	29,75
7	274,781	0,43690179	photo 75 min	31,3
8	259,549	0,41268291	photo 90 min	35,11
9	249,995	0,39749205	photo 105 min	37,5
10	217,976	0,34658184	photo 120 min	45,51

**Tableaux 12** : Dégradation EE2 avec ZnO-Ni-3% à 30% sur MCM-41

Sample ID	Conc	WL273,0	Comments	rendement
1	400	0,64	solution mere	100
2	328,237	0,52189683	ads 60 min	17,94
3	307,01	0,4881459	photo 15 min	23,25
4	291,74	0,4638666	photo 30 min	27,07
5	281,044	0,44685996	photo 45 min	29,74
6	276,92	0,4403028	photo 60 min	30,77
7	254,973	0,40540707	photo 75 min	36,26
8	238,676	0,37949484	photo 90 min	40,33
9	228,998	0,36410682	photo 105 min	42,75
10	226,513	0,36015567	photo 120 min	43,37

**Tableaux 13** : Dégradation EE2 avec ZnO-Ni-3% à 60% sur MCM-41

Sample ID	Conc	WL273,0	Comments	rendement
1	400	0,64	solution mere	100
2	368,86	0,5864874	ads 60 min	7,79
3	356,515	0,56685885	photo 15 min	10,87
4	335,978	0,53420502	photo 30 min	16,01
5	317,792	0,50528928	photo 45 min	20,55
6	312,478	0,49684002	photo 60 min	21,88
7	301,687	0,47968233	photo 75 min	24,58
8	281,975	0,44834025	photo 90 min	29,51
9	266,034	0,42299406	photo 105 min	33,49
10	246,954	0,39265686	photo 120 min	38,26

**Tableaux 14 :** Dégradation EE2 avec ZnO-Ni-3% à 100% sur MCM-41

Sample ID	Conc	WL273,0	Comments	rendement
ZnO.Ni3% 30%	217,976	0,34658184	photo 120 min	45,51
ZnO.Ni3% 60%	226,513	0,36015567	photo 120 min	43,37
ZnO.Ni3% 100%	246,954	0,39265686	photo 120 min	38,26

**Tableaux 15 :** Meilleur rendement de dégradation EE2 avec ZnO-Ni-3%( 30%/50%/100%)

Sample ID	Conc	WL273,0	Comments	rendement
<b>1</b>	<b>400</b>	<b>0,64</b>	<b>solution mere</b>	<b>100</b>
2	356,89	0,5674551	ads 60 min	10,78
3	327,048	0,52000632	photo 15 min	18,24
4	323,173	0,51384507	photo 30 min	19,21
5	310,655	0,49394145	photo 45 min	22,34
6	307,739	0,48930501	photo 60 min	23,07
7	292,891	0,46569669	photo 75 min	26,78
8	283,653	0,45100827	photo 90 min	29,09
9	278,395	0,44264805	photo 105 min	30,4
10	275,395	0,43787805	photo 120 min	31,15

**Tableaux 16 :** Dégradation EE2 avec ZnO-Ag-8% à 30% sur MCM-41

Sample ID	Conc	WL273,0	Comments	rendement
1	400	0,64	solution mere	100
2	373,545	0,59393655	ads 60 min	6,61
3	356,797	0,56730723	photo 15 min	10,8
4	354,457	0,56358663	photo 30 min	11,39
5	324,789	0,51641451	photo 45 min	18,8
6	300,108	0,47717172	photo 60 min	24,97
7	289,077	0,45963243	photo 75 min	27,73
8	279,581	0,44453379	photo 90 min	30,1
9	256,579	0,40796061	photo 105 min	35,86
10	243,966	0,38790594	photo 120 min	39,01

**Tableaux 17 :** Dégradation EE2 avec ZnO-Ag-8% à 60% sur MCM-41

Sample ID	Conc	WL273,0	Comments	rendement
1	400	0,64	solution mere	100
2	354,865	0,56423535	ads 60 min	11,28
3	350,961	0,55802799	photo 15 min	12,26
4	331,029	0,52633611	photo 30 min	17,24
5	326,54	0,5191986	photo 45 min	18,37
6	320,372	0,50939148	photo 60 min	19,91
7	310,176	0,49317984	photo 75 min	22,46
8	282,253	0,44878227	photo 90 min	29,44
9	277,869	0,44181171	photo 105 min	30,53
10	270,69	0,4303971	photo 120 min	32,33

**Tableaux 18 :** Dégradation EE2 avec ZnO-Ag-8% à 100% sur MCM-41

Sample ID	Conc	WL273,0	Comments	rendement
ZnO.8% Ag 30%	275,395	0,43787805	photo 120 min	31,15
ZnO.8% Ag 60%	243,966	0,38790594	photo 120 min	39,01
ZnO.8% Ag 100%	270,69	0,4303971	photo 120 min	32,33

**Tableaux 19 :** Meilleur rendement de dégradation EE2 avec ZnO-Ag-8% ( 30%/50%/100%)

<b>courbe étalonnage</b>		
échantillon	concentration C	abs
1	0	0
2	5	0.00795
3	10	0.0159
4	30	0.0477
5	50	0.0795
6	100	0.159
7	200	0.318
8	300	0.477
9	400	0.636

**Tableaux 19** : : Courbe d'étalonnage EE2