

Sorbonne Université

Ecole doctorale de Physique et Chimie des matériaux 397

Laboratoire de réactivité de Surface

En codirection

Université Libanaise

Laboratoire de Matériaux, Catalyse, Environnement et Méthodes Analytiques

**ZnFe₂O₄ pour des applications en photocatalyse
hétérogène dans le visible**

Par Aya Jezzini

Thèse de doctorat de Chimie

Dirigée par Mme Anne DAVIDSON et Mme la Professeure Joumana TOUFAILY

Présentée et soutenue publiquement le 3 novembre 2020

Devant un jury composé de

| | | |
|-----------------------|---------------------------------|---------------------|
| Mme Hynd Remita | Directeur de Recherche CNRS | Rapporteur |
| M. Lorenzo Stievano | Professeur | Rapporteur |
| M. Thibault Roques | Maitre de conférence, HdR | Examineur |
| Mme Claude Jolival | Professeur (représentante S.U.) | Présidente |
| M. Tayssir Hamieh | Professeur | Examineur |
| M. Sebastien Abramson | Maitre de conférence, HdR | Examineur |
| Mme Anne Davidson | Maitre de Conférence, HdR | Directrice de thèse |
| Mme Joumana Toufaily | Professeur | Co-encadrante |

Remerciements

Tout d'abord, je tiens à remercier vivement les membres du jury – les deux rapporteurs, **Mme Hynd Remita**, Directrice de Recherche au CNRS et à l'Université Paris Saclay, et **M. Lorenzo Stievano**, Professeur à l'Université de Montpellier 1, ainsi que les examinateurs, **Mme Claude Jolivald**, Professeur à Sorbonne Université (présidente du jury) et **M. Tayssir Hamieh**, Professeur à l'Université Libanaise, **M. Thibault Roques**, Maître de Conférences à l'Université de Lorraine et **M. Sébastien Abramson**, Maître de Conférences à Sorbonne Université – d'avoir accepté de juger ce travail de thèse.

Ce travail a été effectué au sein du Laboratoire de Réactivité de Surface (LRS) de la Faculté des sciences à Sorbonne Université sous la direction de **Mme Anne Davidson**, Maître de Conférence à Sorbonne Université et en codirection **Mme Joumana Toufaiby** Professeur de l'Université Libanaise et Directrice du Laboratoire de Matériaux, Catalyse, Environnement et Méthode Analytique (MCEMA) de l'Université Libanaise.

Je tiens à remercier de tout mon cœur **Mme Hélène PERNOT**, Professeur de Sorbonne Université et Directrice du LRS et **M. Tayssir Hamieh**, Professeur de l'Université Libanaise et Directeur du MCEMA, pour m'avoir accueilli au sein de leurs laboratoires et pour leurs bonnes humeurs communicatives.

Mes sincères gratitude vont à trois personnes, **Mme Anne Davidson** ma directrice de thèse à Sorbonne Université, **Mme Joumana Toufaiby** ma co-directrice de thèse au Liban, et **Mme Claude Jolivald** qui m'ont donné l'opportunité de travailler sur un sujet aux perspectives nombreuses et vraiment intéressant dans notre vie quotidienne.

En premier lieu, j'adresse mes sincères remerciements à ma directrice de thèse, **Mme Anne Davidson** pour son soutien continu lorsque j'étais en France, les interactions via les logiciels Zoom et WhatsApp lorsque j'étais au Liban et pour la confiance qu'elle m'a accordée. Merci pour toutes les idées, les conseils scientifiques et les discussions qui ont été fructueuses et qui m'ont aidé à la progression de ces travaux et à l'amélioration de mes compétences sur plusieurs techniques et à différents niveaux. Merci pour ta gentillesse et bonne humeur. Simplement, le travail avec vous est un grand plaisir.

Je tiens à remercier chaleureusement ma codirectrice de thèse, **Mme Joumana Toufaiby**, pour la confiance qu'elle m'a accordée. Je vous remercie pour tous vos conseils et pour le temps que vous avez consacré à diriger ce travail. Merci pour toutes les idées, les conseils scientifiques et les

discussions qui ont aidée à la progression de ces travaux. Vos compétences et vos conseils m'ont appris beaucoup des choses.

Je tiens également à témoigner ma gratitude à **Mme Claude Jolivald** qui m'a donné l'opportunité de travailler dans la partie biologique ce qui a rendu ce travail très enrichissant. Je suis infiniment reconnaissante pour toute son aide, son soutien, ses conseils, sa patience, les suggestions scientifiques et tout le temps qu'elle m'a consacré pour les discussions et l'analyse des résultats expérimentaux. Quelques mots ou quelques lignes ne suffiront jamais pour la remercier mais tout simplement, merci pour tout ce que vous m'avez appris.

Je tiens à remercier vivement **Laetitia Valentin**, avec elle j'ai appris beaucoup d'informations concernant les techniques expérimentales biologiques, ainsi des nombreuses aides qui m'ont permis d'avancer dans ce travail de thèse. Un immense merci à **Mohamed Selmane** qui m'a aidé à opérer en diffraction des rayons X (DRX), à **Mme Sandra Casale** et **M. David Montero** pour leur aide dans les expériences de microscopie, à **Jean Marc Krafft** parce qu'il m'a appris à utiliser la spectroscopie Raman, à **Romain Descamps** pour son aide dans les manipulations de chromatographie liquide couplée à la spectroscopie de masse, à **Gilles Wallez** dans les traitements des DRX ainsi que dans les traitements des données sur Fullproff et à **Jean Marc Grenèche** pour les enregistrements et les interprétation des spectres Mössbauer. Mes remerciements vont à **Mme Annie Mettendorff (LRS)** à **Hakima Bachir (ED397)**, à **Sonia Mbarek (LRS)** qui ont facilité mon séjour au laboratoire. Mes remerciements vont également à **Vincent Losinho**.

J'adresse mes vifs remerciements à toutes les personnes, permanents et non-permanents de Laboratoire LRS(France), avec qui j'ai eu le plaisir de travailler au cours de ces années dans une ambiance très agréable et amicale : **Abdallah, Antoine, Asma, Claudia, Diaa, Fatima, Ghinwa, Hala, Hagop, Karima, Louay, Manel, Mathieu, Nadia, Nawel, Ola, Oscar, Ricardo, Sylvia, Yasmin** et **Yujin**.

Merci pour tous les moments, les sorties, les pauses cafés, les discussions. Je remercie spécialement ceux avec qui j'ai partagé un bureau dans une ambiance très agréable et calme.

Je souhaite remercier tous les doctorants, les stagiaires au MCEMA, pour leur bonne humeur, les bons moments partagés et leur soutien. Un grand merci à **Karla** et **Abir**.

Je remercie spécialement mon ami **M. Nabil Tabaja** pour les agréables moments passés au laboratoire, pour son soutien tout à long de la thèse et d'avoir toujours été à mes côtés, merci pour toutes les discussions scientifiques.

*Un immense merci à mon amie, **Malak Misslmani**, pour son amitié, sa gentillesse, son aide.*

*Un grand merci également pour les techniciens et les assistants à l'Université Libanaise, **Hussein, Mohamed, Malak et Layal**.*

*Je tiens à remercier encore sincèrement tout particulièrement les libanais à Paris pour la bonne ambiance mais également pour les nombreux bons moments et les sorties et que nous avons passés ensemble : **Batoul Srour, Zeinab Chehadi, Zeinab Kanso, Zeinab Alalman, Zeinab Baddredine, ma belle Hala Shalhoub, Abir Bel Haj, Hussein Chouman, Mazen Koubeisi, Rami Koubeisi, Rana Chouman, et Sylva Kattan**. On a passé beaucoup des moments inoubliables ensemble, des sorties, des voyages, des soirées. Merci pour tous ces moments qui m'ont permis d'oublier momentanément le travail. J'étais très heureuse avec vous au sein de cette deuxième famille.*

Un remerciement spécial va à mes cousines d'avoir toujours été à mes côtés, de m'avoir toujours encouragée et soutenue durant toutes ces années.

*Enfin, Je remercie vraiment de tout mon cœur mes parents, à qui je dédie ce travail pour leur soutien. Tous mes remerciements sont adressés à ma belle et tendre famille, **papa, maman**, mes frères, **Hussein, Ali et Mahdi** et mes nouvelles sœurs **Lyla et Zeinab**. Sans vous je n'en serais pas là aujourd'hui.*

Table des matières

| | |
|---|----|
| Remerciements | 1 |
| Table des Figures | 8 |
| Table des Tableaux | 14 |
| Liste des abréviations | 16 |
| Introduction générale..... | 17 |
| Chapitre I: Etat de l'Art..... | 20 |
| I.1. Photocatalyse hétérogène | 21 |
| I.1.1. Principe et généralités..... | 21 |
| I.1.2. Semi-conducteurs (SC) en tant que photocatalyseurs | 22 |
| I.1.3. Mécanisme de l'interaction lumière-nanoparticule SC | 23 |
| I.1.4. Des exemples types de nanoparticules de semi-conducteurs qui ont été étudiées en photocatalyse | 25 |
| I.1.5. Hétérojonctions oxydes-oxydes et photocatalyse..... | 28 |
| I.1.6. Modification des photocatalyseurs par des ions ou nanoparticules métalliques .. | 30 |
| I.2. Nanoparticule d'oxyde semi-conducteur de ferrite de zinc | 31 |
| I.2.1. Structure cristalline et propriétés des nanoparticule d'oxyde semi-conducteur de ferrite de zinc | 31 |
| I.2.2. Présentation de principales méthodes de synthèse..... | 37 |
| I.3. Les supports utilisés..... | 40 |
| I.3.1. Importance des supports en catalyse hétérogène | 40 |
| I.3.2. Silice SBA-15 | 41 |
| I.3.3. Graphites et graphènes | 43 |
| I.4. Les grandes familles d'antibiotiques..... | 46 |
| I.4.1. Les dérivés β -lactamines..... | 46 |
| I.4.2. Dégradation et élimination homogène de l'AMX, réaction de Fenton et photo-Fenton avec H ₂ O ₂ et des cations métalliques dispersés dans l'eau..... | 51 |
| I.4.3. Elimination de l'AMX par photocatalyse hétérogène avec des nanoparticules de semi-conducteur, mécanisme des réactions..... | 53 |
| I.4.4. Principaux produits de dégradation de l'AMX identifiés | 56 |
| I.5. Inactivation bactérienne par photocatalyse hétérogène..... | 61 |
| Conclusions | 64 |

| | |
|---|------------|
| Chapitre II: Préparation, caractérisation des matériaux catalytiques et tests de | 67 |
| réactivité..... | 67 |
| II.1. Réactifs chimiques..... | 69 |
| II.2. Préparation des échantillons solides..... | 70 |
| II.2.1. Synthèse de nanoparticules de ZnFe₂O₄ supportées sur silice..... | 70 |
| II.2.2. Synthèse de nanoparticules de ferrite de zinc (ZnFe₂O₄) non supportées (coprécipitation ou synthèse hydrothermale)..... | 73 |
| II.2.3. Synthèse de nanoparticules de ZnFe₂O₄ supportées sur carbone délaminé | 74 |
| II.3. Techniques analytiques principales..... | 77 |
| II.3.1. Adsorption/désorption d'azote N₂..... | 77 |
| II.3.2. Diffraction des rayons X à grands et petits angles | 81 |
| II.3.3. Microscopie électronique en transmission | 83 |
| II.3.4. Spectroscopie UV visible..... | 83 |
| II.3.5. Chromatographie liquide, HPLC..... | 86 |
| II.4. Photocatalyse et réaction d'oxydation sous lumière visible | 86 |
| II.4.1. Dégradation de l'amoxicilline..... | 86 |
| II.4.2. Techniques de microbiologie | 88 |
| II.4.3. Spectres des lampes utilisées pour la photodégradation de l'AMX et les tests d'activité antimicrobienne | 92 |
| CHAPITRE III: | 94 |
| Nanoparticules non supportées de ferrite de zinc, ZnFe₂O₄ obtenues par coprécipitation ou par traitement hydrothermal pour des applications en photocatalyse hétérogène dans le visible..... | 94 |
| Introduction | 95 |
| III.1. Matériaux obtenus à partir de sels métalliques de nitrate..... | 97 |
| III.1.1. Structure et morphologie | 98 |
| III.1.2. Propriétés optiques | 128 |
| III.2. Activité photocatalytique | 138 |
| III.2.1. Décomposition de l'amoxicilline (AMX)..... | 138 |
| III.2.2. Activité antimicrobienne | 146 |
| Conclusion..... | 150 |
| Chapitre IV: | 152 |
| Résultats sur les échantillons obtenus par dispersion de nanoparticules d'oxydes de fer et de zinc sur des grains de silices poreux SBA-15..... | 152 |

| | |
|---|------------|
| Introduction | 153 |
| IV.1. Caractérisations physico-chimiques..... | 154 |
| IV.1.1. Compositions chimiques (par fluorescence des rayons-X) | 154 |
| IV.1.2. Forme et localisation des NP d'oxydes métalliques appréhendées par microscopie électronique..... | 155 |
| IV.1.3. Surfaces et volumes poreux par physisorption d'azote | 158 |
| IV.1.4. Identification de phases inorganiques par diffraction des rayons X..... | 162 |
| IV.1.5. Propriétés optiques..... | 166 |
| IV.2. Activité photocatalytique | 171 |
| IV.2.1. Amoxicilline (AMX) | 171 |
| IV.2.2. Activité Antibactérienne..... | 174 |
| Conclusions et perspectives | 177 |
| Chapitre V: | 179 |
| Synthèse de matériaux hybrides Graphite/oxyde de Fer/Zinc actifs en photocatalyse | 179 |
| Introduction | 180 |
| V.1. Préparation et caractérisations physicochimiques..... | 181 |
| V.1.1. Comment transformer un graphite commercial en graphène?..... | 181 |
| V.1.2. Dépôt des oxydes mixtes..... | 185 |
| V.2. Tests de réactivité photocatalytique | 195 |
| V.3. Activité antibactérienne..... | 200 |
| Conclusion et perspectives..... | 201 |
| Conclusion générale et perspectives | 203 |
| Références..... | 206 |

Table des Figures

| | |
|--|----|
| Figure I.1: schéma illustrant le mécanisme général de la photocatalyse sur une nanoparticule d'un oxyde semi-conducteur. | 24 |
| Figure I.2: Couplage de deux semi-conducteurs TiO_2 et SnO_2 | 29 |
| Figure I.3: Maille spinelle :(A) réseau 3D formé par plusieurs mailles, (B) accolées par des contacts autour d'un site T_d , (C) et des contacts entre sites O_h (53)..... | 33 |
| Figure I.4: Une représentation d'un plan de graphène et de son évolution lors d'un traitement thermique (84)..... | 44 |
| Figure I.5: Structure générale des pénicillines (1) et céphalosporines (2), cycle β -lactame en rouge. | 46 |
| Figure I.6: Composition schématique des parois de bactéries Gram ⁺ et Gram ⁻ (site Wikipédia, bactéries)..... | 47 |
| Figure I.7: Structures de l'ampicilline (a) et de l'amoxicilline (b)..... | 48 |
| Figure I.8: spectre UV-Visible de l'amoxicilline (7). | 49 |
| Figure I.9: Origine de la résistance des bactéries aux antibiotiques, toutes souches bactériennes confondues – (Enquête IFOP 2017)..... | 50 |
| Figure I.10: Voie de dégradation (photo-Fenton) de l'AMX en présence de différentes espèces de fer (119) : réactions d'hydroxylation | 59 |
| Figure I.11: Voie de dégradation (photo-Fenton) de l'AMX en présence de différentes espèces de fer: réarrangement et oxydation du cycle β -lactame (119). | 60 |
| Figure I.12: Exemple d'action antibactérienne (<i>S.Aureus</i>) des photocatalyseurs à l'oxyde de titane. (A) TiO_2 sans lumière. (B) Hétérojonctions TiO_2 –C dopées sans lumière. (C) Catalyseur TiO_2 avec irradiation à la lumière visible. (D) Hétérojonctions TiO_2 –C dopées avec irradiation à la lumière visible (133). | 62 |
| Figure II.1: Montage expérimental utilisé pour les coprécipitation: ballon tricol entouré de deux ampoules à brome et un réfrigérant (central). | 74 |
| Figure II.2: montage de l'appareil de sonication à sonde de titane métallique (Vibracell 75115 BIOBLOCK SC puissance 500W)..... | 75 |
| Figure II.3: Classification des isothermes de physisorption (graphiques de gauche) et des boucles d'hystérésis (graphiques de droite). | 77 |
| Figure II.4: une photo du réacteur. | 87 |
| Figure II.5 : Courbe d'étalonnage donnant l'aire du pic attribué à l'AMX en fonction de sa concentration massique dans l'eau..... | 88 |
| Figure II.6: Dispositif d'incubation et d'éclairage des tests avec des pastilles auto-supportées. | 89 |
| Figure II.7: Pastille auto-supportée (noire) dans une boîte de Pétri. Le cercle rouge délimite le diamètre d'inhibition de la croissance de <i>S. epidermidis</i> (CIP 68.21). | 90 |
| Figure II.8: protocole expérimental de détermination de l'activité antibactérienne en milieu liquide dit « pauvre ». | 91 |
| Figure II.9 : Spectres d'émission de la lampe halogène Osram Halopar 30 ALU 64841 | 92 |
| Figure II.10: Spectre d'émission de la lampe LED | 93 |

| | |
|---|-----|
| Figure III.1: Diffraction des rayons X (anticathode au cuivre, $\lambda = 0,15406$ nm) d'un matériau obtenu par synthèse hydrothermale. Indexation pour une maille cubique de $ZnFe_2O_4$ en noir (ICDD 77-0011). Indexation pour une maille hexagonale, variété zincite de ZnO en bleu (ICDD 01-089-1397). Indexation en rouge pour une maille hexagonale d'hématite $\alpha-Fe_2O_3$ (conforme à la fiche ICDD 00-33-0664)..... | 99 |
| Figure III.2: (a) Diffraction des rayons X (anticathode au cuivre) d'un matériau obtenu par coprécipitation après calcination à $500^\circ C$, $2^\circ C/min$ dans l'eau (en orange) avec comme précurseurs des sels nitrates métalliques et dans l'éthanol (en bleu). Indexation pour une maille cubique de $ZnFe_2O_4$ en noir (conforme à la fiche ICDD 77-0011). (b) agrandissement entre 25 et 40° de la courbe (a), *= traces de ZnO. | 102 |
| Figure III.3: DRX enregistrés sur un coprécipité obtenu dans l'éthanol avec (bleu) et sans calcination (orange). | 103 |
| Figure III.4: Micrographies MET obtenues sur l'échantillon coprécipité à l'alcool (les flèches nous indiquent la position de certaines particules de forme octaédrique). | 104 |
| Figure III.5: Physisorption d'azote enregistrées sur les solides formées par a) synthèse hydrothermale et par b) coprécipitation dans l'éthanol de précurseurs nitrate après calcination à $500^\circ C$ | 105 |
| Figure III.6: (1) Superposition des isothermes d'adsorption d'azote enregistrés sur les échantillons contenant du a) L64 et du b) P84 et (2) Superposition des isothermes d'adsorption d'azote enregistrés sur les échantillons contenant du a) P123 et du b) P84. Il s'agit des isothermes d'adsorption d'azote de coprécipités obtenus avec des nitrates métalliques (Zn, Fe) et avec addition de 3,6g de surfactant. Les trois échantillons ont été calcinés à $500^\circ C$, palier 6h, $2^\circ C/min$ sous air..... | 108 |
| Figure III.7: DRX (anticathode cuivre) sur les coprécipités obtenus avec des sels métalliques nitrates après addition de 3,6 g de P84, de P123 et de L64 et calcination à $500^\circ C$, $2^\circ C/min$ (pH=12) et palier de 6h. Indexation pour une maille cubique de ferrite de zinc, $ZnFe_2O_4$ en noir (conforme à la fiche ICDD 77-0011). Indexation pour une maille hexagonale de zincite, ZnO en bleu (conforme à la fiche ICDD 01-089-1397)..... | 110 |
| Figure III.8: DRX obtenus sur un appareil muni d'une anticathode au cobalt : coprécipité avec des nitrates métalliques et avec addition de 3,6g de L64 (pH=12). Indexation pour une maille cubique de $ZnFe_2O_4$ en noir (conforme à la fiche ICDD 77-0011). Indexation pour une maille hexagonale de ZnO en bleu (conforme à la fiche ICDD 01-089-1397). | 111 |
| Figure III.9: Images MEB de l'échantillon obtenu par coprécipitation avec le surfactant P84 après calcination sous air à $500^\circ C$ | 113 |
| Figure III.10: MEB de l'échantillon obtenu par coprécipitation avec le surfactant P84 après calcination sous air à $500^\circ C$ (trois points 1, 2, 3 distincts sur lesquels les analyses EDS ont été effectuées à 15 kV). | 114 |
| Figure III.11: Spectres EDS donnant la composition chimique au (A) : premier point ; (B) : deuxième point; (C) : troisième point, tous trois représentés sur la figure III.10. | 114 |
| Figure III.12: MEB de l'échantillon sur l'échantillons obtenu par coprécipitation avec le surfactant P123 après calcination sous air à $500^\circ C$ (trois points 1, 2, 3 distincts sur lesquels les analyses EDS ont été effectuées à 15 KV)..... | 115 |

| | |
|--|-----|
| Figure III.13: Spectre de l'analyse EDS de l'échantillon obtenu par coprécipitation avec le surfactant P123 après calcination sous air à 500°C (montée à 2°C par min, 6h). | 116 |
| Figure III.14: Cartographie des éléments atomiques principaux sur l'échantillon obtenu par coprécipitation avec le surfactant P123 après calcination sous air à 500°C (montée à 2°C par min, 6h). | 117 |
| Figure III.15: Isothermes de physisorption d'azote des échantillons obtenus par coprécipitation par ajout de NaOH à une solution de nitrates de fer et zinc contenant 3,6 g de L64, et calcination sous air à 500°C: 1) pH final = 14, 2) pH final = 12. | 118 |
| Figure III.16: Isothermes de physisorption d'azote. Co-précipitation de $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ et $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ à pH 14 dans l'eau et en présence de (1) : 1,8 g et (2) : 0,5 g de L64. | 120 |
| Figure III.17: DRX sur coprécipités aux sels nitrates après addition de 3,6; 1,8 et 0,5g de L64 (pH 14, anticathode au cuivre, après suppression de la ligne de fond) et calcination sous air à 500°C, 2°C/min. Indexation pour une maille cubique de $ZnFe_2O_4$ en noir (conforme à la fiche ICDD 77-0011). Indexation pour une maille hexagonale de ZnO en bleu (un seul pic de diffraction mais conforme à la fiche ICDD 01-089-1397). | 122 |
| Figure III.18: DRX obtenu sur un appareil muni d'une anticathode au cobalt sur un échantillon coprécipité avec 1,8 g de L64 (pH=14). Indexation pour une maille cubique de $ZnFe_2O_4$ en noir (conforme à la fiche ICDD 77-0011). Indexation pour une maille hexagonale de ZnO en bleu (conforme à la fiche ICDD 01-089-1397). Indexation pour une maille $\alpha-Fe_2O_3$ en rouge (conforme à la fiche ICDD 00-33-0664). | 123 |
| Figure III.19: Méthode Williamson-Hall appliquée à trois types d'échantillons : a) un échantillon avec contrainte et forme isotrope, b) un échantillon sans contrainte avec forme anisotrope, c) un échantillon avec contrainte et avec une forme anisotrope. | 126 |
| Figure III.20: Comparaison du traitement par la méthode de Williamson-Hall des diffractogrammes de rayons X mesurés sur les échantillons obtenus par coprécipitation par ajout de soude des précurseurs nitrate et calcination : 1) dans l'eau sans surfactant, 2) dans l'eau avec 0,5 g de surfactant L64..... | 127 |
| Figure III.21: Courbes de Tauc, pour l'échantillon coprécipité à l'eau à partir de nitrates de Zn et de Fe. La première courbe (1) est relative à la mesure du BG sur un oxyde semi-conducteur présentant un BG direct. La seconde courbe (2) est relative à un oxyde semi-conducteur présentant un BG indirect. | 131 |
| Figure III.22: Courbes de Tauc pour l'échantillon coprécipité à l'éthanol à partir de nitrates de Zn et de Fe. La première courbe (A) est relative à la mesure du BG sur un oxyde semi-conducteur présentant un BG direct. La seconde courbe (B) est relative à un oxyde semi-conducteur présentant un BG indirect..... | 132 |
| Figure III.23: Courbes de Tauc, pour l'échantillon coprécipité à partir de nitrates de Zn et de Fe introduits en quantités stœchiométriques et avec une addition de surfactant P123=3,6 g, pH=12. La première courbe (1) est relative à la mesure du BG sur un oxyde semi-conducteur présentant un BG direct. La seconde courbe (2) est relative à un oxyde semi-conducteur présentant un BG indirect. | 134 |
| Figure III.24: Courbes de Tauc pour l'échantillon coprécipité à partir de nitrates de Zn et de Fe introduits en quantités stœchiométriques et avec une addition de 3,6 g de surfactant L64, à, pH=12. La première courbe (A) est relative à la mesure du BG sur un oxyde semi-conducteur | |

| | |
|---|-----|
| présentant un BG direct. La seconde courbe (B) est relative à un oxyde semi-conducteur présentant un BG indirect. | 136 |
| Figure III.25: Concentration d'AMX en fonction du temps dans le cas d'un test sous lumière en absence de catalyseur. La concentration d'AMX a été suivie par HPLC. | 139 |
| Figure III.26: Chromatogrammes HPLC pour une solution d'AMX dans l'eau après 48 h sous irradiation visible (en noir) et pour une solution d'AMX après un test photocatalytique (en rose). | 139 |
| Figure III.27: Taux de transformation de l'amoxicilline (%) en présence de catalyseurs obtenus par (A) coprécipitation dans l'éthanol, (B) par traitement hydrothermal dans l'éthanol, en bleu (1) avec la lampe et en rouge (2) sans la lampe. Le trait noir indique l'instant où a été allumée la lumière. | 141 |
| Figure III.28: Taux d'oxydation de l'amoxicilline (%) (10 mg.L^{-1}) en présence de catalyseurs obtenus par coprécipitation en présence du surfactant L64 avec deux masses différentes (3,6 et 1,8g). (1) avec la lampe, (2) : sans la lampe, en rouge L64=1,8g et en bleu L64=3,6 g | 143 |
| Figure III.29: Structure du TMB | 145 |
| Figure III.30 : Mise en évidence des ions radicaux superoxydes par le TMB | 145 |
| Figure III.31: Co-précipitation nitrates avec surfactants, (A):P123, (B):L64 et (C): P84. | 148 |
| Figure IV.1: Micrographies MEB des poudres de l'échantillon (a) Fe Zn/SBA-15_NO ₃ _ (b) Micrographies MEB des poudres de l'échantillon Fe Zn/SBA-15_ Cl_ (c) Micrographies MET des poudres de l'échantillon Fe Zn/SBA-15_NO ₃ _ (d), (e) et (f). Micrographies MET des poudres de l'échantillon Fe Zn/SBA-15_ Cl_ | 156 |
| Figure IV.2: Micrographies MET de l'échantillon Fe Zn/SBA-15_ Cl_ (a) Image de diffraction des électrons, (b) agrandissement sur une NP d'hématite. Maille réticulaire rhomboédrique, formes de losange observées sur la NP au contact de la silice, à associer à une autre espèce, de l'akaganéite ou de la goéthite, FeOOH. | 157 |
| Figure IV.3: Isothermes de physisorption d'azote avant et après imprégnation (a) SBA-15' seul (b) Fe Zn/SBA-15', Nitrate, une imprégnation (c) Fe Zn/SBA-15', Nitrate, Deux imprégnations (d) Fe Zn/SBA-15', Nitrate, Trois imprégnations. | 159 |
| Figure IV.4: Isothermes de physisorption d'azote avant et après imprégnation (a) SBA-15 seul (b) Fe Zn/SBA-15, Chlorure, une imprégnation (c) Fe Zn/SBA-1, Chlorure, Deux imprégnations (d) Fe Zn/SBA-15, Chlorure, Trois imprégnations. | 160 |
| Figure IV.5: Diffraction des rayons X, WAXS pour les échantillons : (a) Fe Zn/SBA-15, Chlorure 2S(1) calciné (b) Fe Zn/SBA-15 2S(2) calciné, (c) Fe Zn/SBA-15, Chlorure 2S(3) calciné. Chiffres en noir = Indexation pour une maille cubique de ZnFe ₂ O ₄ (conforme à la fiche ICDD 77-0011). Chiffres en rouge = Indexation pour une maille de structure rhomboédrique, l'hématite (ICDD 00-033-06642). | 163 |
| Figure IV.6: Diffraction des rayons-X WAXS des échantillons : (a) Fe Zn/SBA-15, Nitrate 2S(1) calciné (b) Fe Zn/SBA-15, Nitrate 2S(2) calciné. | 164 |
| Figure IV.7: Diffractogramme WAXS de l'échantillon Fe Zn/SBA-15-nitrates 2S(3) calciné et calcination à 700°C, modélisé avec le programme Fullprof . En rouge intensités observées, en noir intensités calculées, en bleu différence entre intensités mesurées et calculées et en vert positions exactes des pics de Bragg. | 165 |

| | |
|---|-----|
| Figure IV.8: Courbes de Tauc pour l'échantillon Fe Zn/SBA-15, Chlorure 2S (1). La première courbe (1) est relative à la mesure du BG sur un oxyde semi-conducteur présentant un BG direct. La seconde courbe (2) est relative à un oxyde semi-conducteur présentant un BG indirect. | 168 |
| Figure IV.9: Courbes de Tauc pour l'échantillon Fe Zn/SBA-15, Chlorure 2S (2). La première courbe (1) est relative à la mesure du BG sur un oxyde semi-conducteur présentant un BG direct. La seconde courbe (2) est relative à un oxyde semi-conducteur présentant un BG indirect. | 169 |
| Figure IV.10: Courbe de Tauc pour l'échantillon Fe Zn/SBA-15, Nitrate 2S (1). La courbe est relative à la mesure du BG sur un oxyde semi-conducteur présentant un BG direct. | 170 |
| Figure IV.11: Courbe de Tauc pour l'échantillon Fe Zn/SBA-15, Nitrate 2S (2). La courbe est relative à la mesure du BG sur un oxyde semi-conducteur présentant un BG direct. | 170 |
| Figure IV.13: Evolution de la cocentration en AMX pour des tests photocatalytiques en présence de (a): Fe Zn/SBA-15, Nitrate une imprégnation; (b): Fe Zn/SBA-15, Nitrate trois imprégnations. | 171 |
| Figure IV.14: (a): Fe Zn/SBA-15, Chlorure Première imprégnation (b): Fe Zn/SBA-15, Chlorure Deux imprégnations (c): Fe Zn/SBA-15, Chlorure Trois imprégnations. | 172 |
| Figure IV.15: contrôle dans le noir pour la troisième imprégnation (Précurseurs Chlorure métalliques)..... | 173 |
| Figure IV.16: (a)SBA-15 (11,9 mg), (b)Fe Zn/SBA-15 Nitrate une imprégnation (5 mg) (c): Fe Zn/SBA-15, Nitrate Deux imprégnations (9,4 mg) (d)Fe Zn/SBA-15, Nitrate Trois imprégnations (10,9 mg)..... | 175 |
| Figure IV.17: (a)SBA-15 (10,4 mg), (b)Fe Zn/SBA-15 (9,5 mg), Chlorure une imprégnation (c): Fe Zn/SBA-15, Chlorure Deux imprégnations (7,9 mg), (d)Fe Zn/SBA-15, Chlorure Trois imprégnations (9,3 mg)..... | 176 |
| Figure V.1: Clichés MET du (a) graphite brut (b) graphène obtenu par voie chimique (c) graphène obtenu par voie physique..... | 182 |
| Figure V.2: (a) spectre XPS du C1s du graphite commercial brut, (b) spectre XPS du C1s du graphite partiellement exfolié obtenu par voie chimique, (c) spectre XPS du C1s du graphite partiellement exfolié obtenu par voie physique, (d) spectre XPS du O1s du graphite partiellement exfolié obtenu par voie chimique..... | 183 |
| Figure V.3: diffractogrammes de rayons X de ZnFe ₂ O ₄ et composite ZnFe ₂ O ₄ -graphene obtenus par synthèse hydrothermale. Indexation en noir: ZnFe ₂ O ₄ , indexation en bleu: ZnO, indexation en rouge: hématite α-Fe ₂ O ₃ | 186 |
| Figure V.4: Clichés MET du composite ZnFe ₂ O ₄ -graphène oxydé avec dépôt par voie hydrothermale. | 187 |
| Figure V.5: Diffraction des rayons X des matériaux obtenus par coprécipitation. (a) En rouge oxyde mixte précipité sans support carboné, avec calcination à 500°C sous air, (b) en noir, coprécipitation en présence de graphite brut, avec calcination à 500°C sous air, (c) en bleu, en présence de graphène réduit (exfoliation partielle du graphite par ultrasons), avec calcination à 500°C sous air, (d) en rose , en présence de graphène réduit (exfoliation partielle du graphite par ultrasons), avec traitement thermique sous argon à 450° C. Indexation en bleu : ZnO. Phase majoritaire cristallisée : spinelle ZnFe ₂ O ₄ | 189 |

| | |
|---|-----|
| Figure V.6: Diffraction des rayons X de l'échantillon préparé par coprécipitation dans l'éthanol en présence de graphite exfolié par sonication, a) traité thermiquement sous argon, b) traité thermiquement sous air (*=nitrate de sodium) | 190 |
| Figure V.7: Diffraction des rayons X des échantillons obtenus par sonication directe de mélanges de graphite et de nitrates de Zinc et de Fer, non calciné NC (en bleu), calciné sous air à 500°C (en noir) et traité thermiquement sous Argon TT (en rouge). Indexation en bleu pic sur le principal de diffraction du graphite résiduel et en rouge, phase cristalline de structure hématite. | 192 |
| Figure V.8: Clichés MET de l'échantillon graphène/Fe et Zn (sonication dans l'éthanol, 2h) sans calcination. | 194 |
| Figure V.9: Diffraction des rayons X des matériaux séparés après des sonications (4h) en noir, (2h) en rouge et (1h) en bleu. | 195 |
| Figure V.10: Dégradation de la solution d'AMX (10 ppm) en présence de catalyseurs obtenus par coprécipitation: (a) en présence de graphite préalablement exfolié par sonication puis calciné sous argon à 450°C, (b) en présence de graphite brut puis calciné sous air à 500°C. Le trait noir indique l'instant où a été allumée la lumière. | 197 |
| Figure V.11: Activités catalytiques des mélanges contenant de la phase spinelle $ZnFe_2O_4$ obtenu par synthèse hydrothermale (a) :avec graphène oxydé (GO) %.(b) : sans graphène $ZnFe_2O_4$ 86%, ZnO 10%, hématite 4% (1) : Lumière, (2) : Obscurité. | 198 |
| Figure V.12: Evolution de $Ln C_0/C$ en fonction du temps en présence de différents catalyseurs par synthèse hydrothermale (a) sans graphène (b) avec graphène utilisés pour la dégradation de l'Amoxicilline (avec la lampe). | 199 |

Table des Tableaux

| | |
|---|-----|
| Tableau I.1: Bande interdite de quelques solides (13). | 26 |
| Tableau I.2: Différents minéraux de structure spinelle (53). | 34 |
| Tableau I.3: Les compositions, en terme de phase (s) active (s) (65) et de support (s) pour de grandes réactions catalytiques industrialisées (Référence 44-47). | 41 |
| Tableau I.4: Quelques études réalisées sur le traitement de l'amoxicilline par photocatalyse hétérogène. | 55 |
| Tableau I.5: Base de données des produits de transformation (TP) de l'amoxicilline. | 57 |
| Tableau II.1: Liste des réactifs. | 69 |
| Tableau II.2: Conditions de préparation des échantillons 2S (x). | 72 |
| Tableau III.1: Ensemble des conditions opératoires utilisées dans ce chapitre. | 97 |
| Tableau III.2: Informations obtenues par DRX et physisorption d'azote. | 106 |
| Tableau III.3: informations obtenues par DRX et physisorption d'azote. | 112 |
| Tableau III.4: Analyses chimiques EDS sur l'échantillons obtenu par coprécipitation avec le surfactant P84 après calcination sous air à 500°C. | 115 |
| Tableau III.5: Analyse EDS (quantification moyenne) de l'échantillon obtenu par coprécipitation avec le surfactant P123 après calcination sous air à 500°C (montée à 2°C par min, 6h). | 116 |
| Tableau III.6: Caractérisation par physisorption d'azote des solides préparés par coprécipitation par ajout de NaOH à une solution de nitrates de fer et zinc contenant 3,6 g de L64, et calcination, à deux pH finaux différents. | 119 |
| Tableau III.7: Caractérisation par physisorption d'azote des solides préparés avec les précurseurs | 121 |
| Tableau III.8: Résultats de DRX obtenus avec une anticathode au cobalt (programme FullProf). | 124 |
| Tableau III.9: Caractérisation des solides préparés par traitement hydrothermal et par coprécipitation. | 137 |
| Tableau III.10: Résultats obtenus par photocatalyse. | 146 |
| Tableau III.11: % de réduction de la population bactérienne par rapport au témoin, 16h d'incubation à 37°C pour les matériaux synthétisé par coprécipitation en présence des surfactants L64 et P84. | 149 |
| Tableau III.12: % de réduction de la population bactérienne par rapport au témoin après 3h et 16h d'incubation à 37°C dans un milieu pauvre (PBS à pH 7,2). | 150 |
| Tableau IV.1: Compositions chimiques des échantillons Fe Zn/SBA-15 obtenues par fluorescence des rayons X. | 154 |
| Tableau IV.2: Résultats des physisorptions d'azote sur tous les échantillons Fe Zn /SBA-15-Cl, Fe Zn /SBA-15-NO ₃ et sur les deux silices SBA-15 seules. | 161 |
| Tableau IV.3: Résumé des données de diffraction des rayons X. | 166 |
| Tableau IV.5: Activités mesurées en décomposition de l'AMX. | 173 |
| Tableau IV.6: Caractérisation et résultats des solides préparés par double solvant. | 177 |

| | |
|--|-----|
| Tableau V.1: Comparaison de la surface spécifique des dérivés carbonés obtenus après un traitement par une méthode chimique (acide puis oxydation) et par une méthode physique (sonication), ainsi que la surface du graphite commercial..... | 184 |
| Tableau V.2: Comparaison de la composition des phases cristallines des échantillons préparés par voie hydrothermale obtenue par DRX. | 185 |
| Tableau V.3: Analyse XPS et surface spécifique mesurée par adsorption de N ₂ du ZnFe ₂ O ₄ et du composite ZnFe ₂ O ₄ -graphène oxydé synthétisés par voie hydrothermale. Le rendement est calculé en considérant que le Zinc apporté est l'élément limitant de la réaction de formation de ZnFe ₂ O ₄ à partir des sels de nitrate..... | 187 |
| Tableau V.4: Caractéristiques des échantillons synthétisés par coprécipitation dans l'éthanol. | 190 |
| Tableau V.5: Comparaison des produits obtenus après calcination pour différentes durées de sonication. | 193 |
| Tableau V.6: Caractérisation des échantillons testés pour la dégradation de l'amoxicilline. ... | 195 |
| Tableau V.7: % de réduction des bactéries après contact des échantillons pendant 16h, sous une lampe LED, à 37 °C, en milieu pauvre (PBS). | 200 |

Liste des abréviations

(NP) : Nanoparticules

(POA) : Procédés d'oxydation avancée

(UV) : Ultra-Violet, UV

AMX : l'amoxicilline

(BV) : bande de valence

(BC) : bande de conduction

(BG) Bande Gap (ou bande interdite)

(E_g) : Energie de la bande gap

(FWHM): Largeur à mi-hauteur

(GO): Graphène oxydé

(GR): Graphène réduit

(EDS): Spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie

(MET): Microscopie électronique à transmission

(DRX): Diffraction de rayon X

(SAXS) : Diffraction des rayons X aux petits angles

(WAXS) : Diffraction des rayons X aux grands angles

(SET) : Mécanisme de transfert d'électrons de surface

(STEP) : Station d'épuration des eaux usées

(PG) : Produit de dégradation

(ICDD) : Données publiées par l'International Center for Diffraction Data

(SBA-15) : Silice mésoporeuse (Santa Barbara Amorphous-15)

(LC-MS) : Chromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie de masse

(MEB) : Microscopie électronique à balayage

(MH) : milieu Muller Hinton

(PBS) : milieu pauvre : tampon phosphate pH 7,2+NaCl 0,9

(MOF) : réseaux métallo-organiques (metal-organic frameworks)

Introduction générale

Cette thèse a été effectuée au sein du Laboratoire de Réactivité de Surface (LRS), situé à Paris en collaboration avec le Laboratoire de Matériaux, Catalyse, Environnement et Méthodes Analytiques (MCEMA), situé à Beyrouth. Notre travail est basé sur la synthèse des nanoparticules d'oxyde semi-conducteur (ferrite de zinc de structure spinelle) par différentes techniques, pour obtenir des morphologies et des propriétés structurales, texturales et optiques différentes. Les matériaux préparés sont testés dans des réactions photocatalytiques appliquées dans le domaine de dépollution des eaux. L'effet de ces matériaux sur l'activité microbienne est ensuite étudié.

La pollution des eaux de surface n'est pas nouvelle, mais reste un problème d'actualité. En particulier, un problème émergent est la pollution croissante des eaux par des résidus de médicaments tels que les antibiotiques. Une réponse à ce problème est de mettre au point de nouvelles méthodes de traitement des eaux permettant l'élimination de ces micropolluants dans les eaux usées avant leur rejet dans l'environnement. Parmi ces méthodes, les procédés d'oxydation avancée (POA) et plus particulièrement, les traitements photocatalytiques à l'aide de nanomatériaux semi-conducteurs s'avèrent très prometteurs. Les procédés photocatalytiques sont également efficaces sur toutes sortes de contaminants de l'eau et de l'air, et ont un intérêt particulier pour l'élimination des microorganismes pathogènes (bactéries, virus ...). Comme nous allons le voir, il existe déjà des nanomatériaux efficaces pour la photocatalyse, en particulier sous irradiation UV. Toutefois il est nécessaire de mettre au point de nouveaux matériaux qui conserveront leur efficacité sous irradiation visible. Synthétiser de nouveaux catalyseurs hétérogènes et les tester pour des réactions de photocatalyse sous lumière visible pour l'élimination de résidus d'antibiotiques et de bactéries en phase aqueuse est donc intéressant tant d'un point de vue fondamental (compréhension des mécanismes) qu'appliqué (recherche de nouveaux procédés de traitement de l'eau). Les différents chapitres présentés dans ce manuscrit permettent de suivre l'optimisation progressive de catalyseurs à base de ferrite de zinc, obtenus en passant de nanoparticules non supportées (formées par coprécipitation ou par des techniques hydrothermales) à des nanoparticules supportées d'abord sur des matrices siliciques à mésoporosité ordonnée qui permettent d'obtenir un contrôle de la tailles et de la forme des nanoparticules, puis sur des

supports carbonés 2D (lamellaires) obtenus par délamination de graphites 3D, c'est-à-dire du graphène soit sous forme oxydée (GO), soit sous forme réduite (GR).

Les différents modes de préparation que nous avons utilisés sont issus et adaptés de la littérature. Les techniques de caractérisation dont nous avons besoin pour caractériser nos échantillons sont standards dans un laboratoire de catalyse et sont utilisées pour déterminer les différentes propriétés structurales, texturales et optiques ainsi que la morphologie des matériaux: La diffraction des rayons X donne des informations sur l'architecture des silices utilisées comme supports ainsi que les phases cristallines des nanoparticules préparées. La microscopie est utilisée pour étudier les tailles et les formes des particules. La microscopie électronique à balayage (MEB) est bien souvent couplée à des techniques de spectroscopie comme la spectroscopie X par dispersion en énergie (EDS, Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) permettant d'analyser la composition chimique des matériaux étudiés (1).

Le chapitre 1 regroupe les données de la littérature. Y sont décrits les procédés d'oxydation avancée (POA) pour une réaction de photocatalyse par oxydation effectuée sous lumière visible, les raisons pour lesquelles nous avons travaillé sur la décomposition d'une molécule d'antibiotique et le choix qui a été fait de l'amoxicilline (AMX) y sont décrits. Nous avons également choisi de travailler à la lumière visible, car de très nombreux groupes s'intéressent au rendement de la photocatalyse et préfèrent des irradiations effectuées dans la gamme Ultra-Violet, UV qui permettent l'utilisation du catalyseur le plus connu du domaine, le dioxyde de titane. Mais cet oxyde est blanc, sa bande interdite est trop grande pour permettre son activation par des photons d'énergie inférieure à 3 eV et il ne peut donc pas être activé sans modifications importantes et coûteuses avec de la lumière solaire, qui contient moins de 5% de rayonnement UV (2). Notre choix est dû au fait que nous souhaitons mettre au point des formules de catalyseurs hétérogènes solides et actifs sous lumière solaire. Dans ce cadre, l'intérêt des nanoparticules de ferrite de zinc est double, ces nanoparticules sont colorées et elles absorbent donc les photons de la gamme visible et elles se corrodent moins vite que des nanoparticules d'oxydes de fer (plus faible taux de lixiviation). Dans ce chapitre est également résumé ce que nous savons sur les grains de silice SBA-15 et le graphène que nous avons comparés, du fait de leurs propriétés distinctes en conduction électronique, en tant que supports pour les nanoparticules actives de ferrite de Zinc. Le chapitre 2 est expérimental et décrit les modes de synthèse que nous avons utilisés et les différentes

techniques dont nous avons eu besoin pour les caractériser. Dans ce même chapitre, les détails expérimentaux des tests de décomposition d'antibiotiques et d'activité antibactérienne sont exposés. Dans les chapitres 3, 4 et 5 sont regroupés les résultats de caractérisation des matériaux préparés ainsi que les principaux résultats que nous avons obtenus lors des tests de photocatalyse sous lumière visible de décomposition de l'antibiotique amoxicilline dans l'eau puis, indépendamment, l'activité antibactérienne qui a été mesurée toujours en milieu aqueux et sur des bactéries de type *Staphylococcus Epidermidis*. Le chapitre 3 est consacré à des nanoparticules de ferrite de zinc non supportées. Le Chapitre 4 décrit l'activation et la stabilisation de nanoparticules de ferrite de zinc dispersées sur des silices poreuses à porosité ordonnée, des grains de silice SBA-15. Le Chapitre 5 décrit les essais de dispersion de ces mêmes nanoparticules qui ont été effectués sur des supports carbonés, graphènes, soit sous forme réduite (GR) obtenue par exfoliation de graphite par traitement ultrasonique, soit sous forme oxydée (GO) obtenue par une méthode chimique proche de celle de Hummers et al. (3).

Chapitre I: Etat de l'Art

I.1. Photocatalyse hétérogène

La photocatalyse hétérogène est l'accélération d'une réaction photo-induite en présence d'un catalyseur. Les photocatalyseurs sont des matériaux semi-conducteurs, souvent des oxydes mais pas toujours, dont l'absorption de photons permet de promouvoir un électron depuis la bande de valence vers la bande de conduction alors séparées énergétiquement par une bande interdite appelée « band gap ». Les électrons de la bande de conduction peuvent interagir avec des molécules d'oxygène diluées pour générer des ions radicaux superoxydes $^{\circ}\text{O}_2^-$, les trous peuvent interagir avec de l'eau pour donner des radicaux $^{\circ}\text{OH}$ extrêmement oxydants. La photocatalyse est considérée comme une alternative intéressante pour la décomposition non sélective de micropolluants, habituellement des molécules organiques polluantes identifiées dans les eaux. Il peut s'agir de molécules relativement complexes comme des colorants, des pesticides ou des antibiotiques, ou bien d'organismes vivants, de bactéries en particulier. Elle peut être envisagée à partir d'irradiations dans le domaine UV ou dans le domaine visible. Nous avons choisi de travailler soit avec une lampe LED permettant des irradiations principalement dans la gamme visible soit avec une lampe halogène émettant également en plus des irradiations NIR. L'intérêt principale de l'utilisation de la lampe LED qui est plus couteuse est de ne pas chauffer la solution.

I.1.1. Principe et généralités

La photocatalyse est utilisée pour toutes sorte de réactions en phase gaz ou en phase liquide, qu'il s'agisse de réactions d'oxydation non sélectives utilisées pour la dépollution de l'eau ou de l'air, ou de réactions plus spécifiques utilisées en synthèse organique. Pour donner un exemple des applications de la photocatalyse en synthèse organique (que nous n'aborderons pas par la suite), la photocatalyse est conseillée pour des réactions d'oxydation d'alcools qui seraient faisables autrement mais qui demanderaient des réactifs oxydants très forts, des chromates, des permanganates par exemple, et ces réactifs seraient potentiellement de nouvelles sources de pollution. Les espèces chimiques responsables de la photocatalyse sont des paires électrons-trous et des espèces actives de l'oxygène. Les radicaux oxygénés, formés (en particulier HO° , $\text{O}_2^{\circ-}$ ou HO_2°) à partir des électrons et les trous gnérés par irradiation, vont être à l'origine de réactions

d'oxydoréductions classiques, qui ont un intérêt particulier pour la dégradation des polluants organiques et des microorganismes dans l'eau (4).

Avec un photocatalyseur suffisamment puissant, du dioxygène dilué dans de l'eau ou de simples molécules d'eau peuvent servir d'oxydants. Avec d'autres photocatalyseurs, surtout dans la lumière visible, l'addition de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) en petite quantité sera éventuellement nécessaire (on parle alors de procédé photo-Fenton hétérogène). Une minéralisation complète des polluants organiques conduira à de l'eau et du CO_2 plus des sels variés qui dépendent de la formule chimique de la molécule qui est décomposée (phosphates, sulfates). Toutefois les produits intermédiaires formés méritent une attention particulière car certains sont plus toxiques que les molécules initiales.

Les procédés photocatalytiques se rattachent au vaste domaine des procédés d'oxydation avancées (POA). Ces procédés ont pour point commun de permettre la génération d'espèces radicalaires de l'oxygène et plus particulièrement les radicaux hydroxyle (HO°) qui sont des oxydants très forts, très réactifs et non sélectifs. Selon la manière de générer ces espèces, on classera les POA en procédés chimiques, photochimiques, électrochimiques, ultrasoniques et radiolitiques. Nous nous intéresserons ici essentiellement aux procédés photocatalytiques à l'aide de matériaux semiconducteurs (sous lumière UV ou visible) et accessoirement aux procédés de type Fenton qui nécessitent l'utilisation d'un catalyseur homogène ou hétérogène et de H_2O_2 (avec une éventuelle activation par la lumière). Ces deux types de procédés sont particulièrement intéressants en raison de leur grande efficacité dans l'oxydation d'une large gamme de composés organiques et de leur coût relativement faible.

I.1.2. Semi-conducteurs (SC) en tant que photocatalyseurs

Les semi-conducteurs (oxydes de titane de zinc de fer, sulfure de zinc, séléniure de cadmium...) ont une structure électronique intrinsèque constituée d'une bande de valence remplie d'électrons (BV) et d'une bande de conduction vide (BC) (5). La BV et la BC sont séparées par une énergie appelée « bande interdite » (band gap en Anglais, E_g) (6). La bande interdite est l'énergie minimale dont un électron a besoin pour passer de la BV dans la BC. Lorsque ces solides semi-conducteurs absorbent des photons d'énergie $h\nu$ plus grande ou égale à E_g , un e^- est excité de BV vers la BC.

Il y a alors création d'un trou positif (h^+) au niveau de la bande de valence et libération d'un électron (e^-) dans la bande de conduction.

Les trous (h^+) peuvent réagir avec l'eau pour produire des radicaux hydroxyle par une réaction d'oxydation et les électrons peuvent réagir avec les molécules de dioxygène pour produire des radicaux superoxydes par une réaction de réduction.

Les matériaux semi-conducteurs photocatalytiques se présentent le plus souvent sous forme de nanoparticules, qui peuvent être soit directement suspendues dans la phase aqueuse, soit déposées sur un support de taille variable (microparticule, film, monolithe ...). L'avantage de l'utilisation de nanoparticule est d'une part l'emploi d'un catalyseur hétérogène de grande surface spécifique, donc souvent très actif dans l'adsorption et l'oxydation des polluants à sa surface, d'autre part la possibilité de moduler la bande interdite du semi-conducteur en fonction de la taille des nanoparticules.

I.1.3. Mécanisme de l'interaction lumière-nanoparticule SC

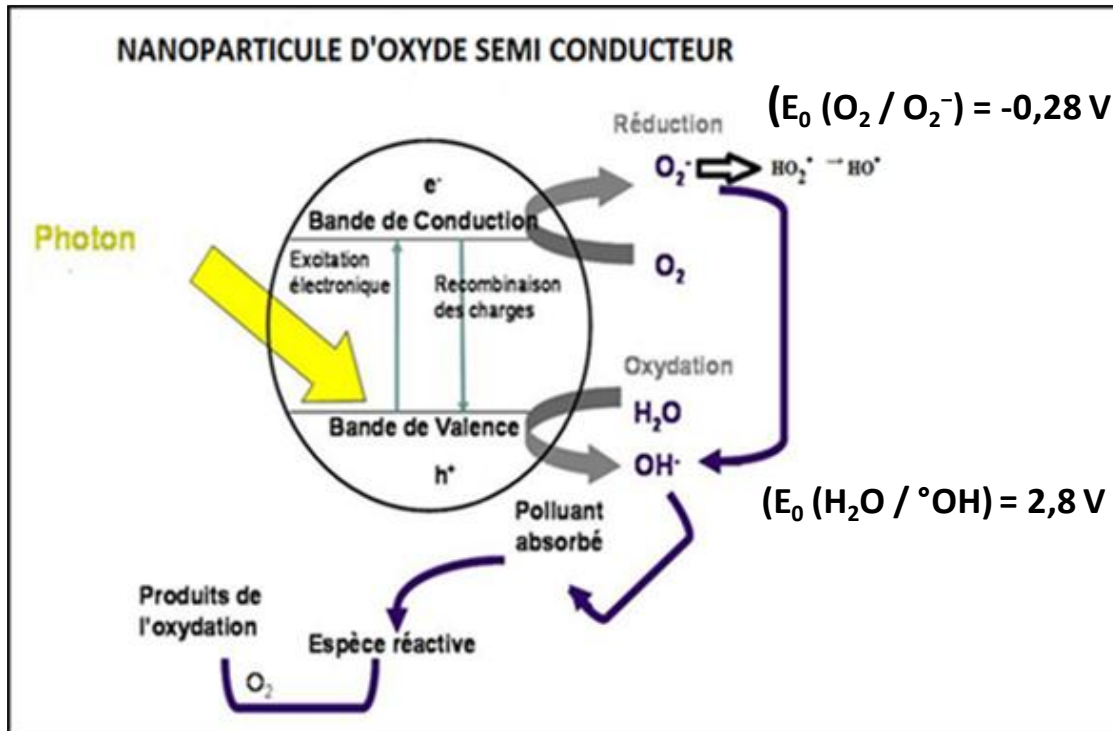
La photocatalyse va reposer sur les étapes suivantes :

- Il y a d'abord habituellement une adsorption des polluants organiques sur la surface du catalyseur (30-60 min) cette étape peut avoir lieu en l'absence de la lumière.
- L'échantillon est ensuite soumis à la lumière (une lampe, source de photons d'énergie $h\nu$, Leur énergie est égale à la largeur de la bande interdite E_g d'un oxyde semi-conducteur, présent sous forme de nanoparticules.
- Des excitons paires (e^-/h^+) sont formés puis plusieurs phénomènes sont possibles :
 - Il y a possibilité de recombinaison de l'électron et du trou, avec un retour à l'équilibre par émission radiative (luminescence) ou non radiative (chaleur)
 - Les électrons peuvent migrer vers la surface du matériau, entraînant la formation de radicaux $^{\circ}O_2^-$ superoxydes, par réaction entre les électrons de la BC et des molécules de dioxygène diluées qui peuvent engendrer des réactions d'oxydation. En présence d'ions H^+ , ces radicaux sont ensuite transformés en $^{\circ}HO_2$. Deux $^{\circ}HO_2$ se condensent ensuite spontanément en H_2O_2 et O_2

– Les trous de la bande de valence peuvent interagir avec des molécules adsorbées. Par exemple de l'eau ou de peroxyde H_2O_2 en contact avec des trous libérera des radicaux tels que des radicaux $^{\circ}OH$ (réaction de transferts d'électrons). Ces radicaux ont un pouvoir d'oxydo-réduction marqué et ils sont ensuite impliqués dans des réactions d'oxydo-réductions.

-Il y a également possibilité d'une oxydation directe des molécules organiques adsorbées à la surface des nanoparticules avec les trous de leur BV.

Le mécanisme général de la photocatalyse sur une nanoparticule d'oxyde semi-conducteur est illustré dans la Figure I.1.



BC = bande de conduction

BV = bande de valence

Figure I.1: schéma illustrant le mécanisme général de la photocatalyse sur une nanoparticule d'un oxyde semi-conducteur.

I.1.4. Des exemples types de nanoparticules de semi-conducteurs qui ont été étudiées en photocatalyse

De très nombreux travaux sur les oxydes semi-conducteurs et leurs applications en photocatalyse ont été publiés. Outre le TiO_2 (7; 8) et le ZnO (9), incolores et qui peuvent être activés par de la lumière UV, les premiers travaux sur des oxydes colorés, éventuellement activables avec de la lumière visible ont concerné l'hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) et d'autres oxydes de fer.

Le TiO_2 est le semi-conducteur le plus souvent utilisé pour des applications environnementales et dans les activités scientifiques (10). De très nombreuses recherches ont concerné TiO_2 en raison de sa stabilité chimique, de sa disponibilité, de son activité photocatalytique et son caractère respectueux de l'environnement. Pourtant, la capacité d'absorption de cet oxyde est gravement limitée dans le domaine de visible en raison de sa large valeur de la bande interdite (TiO_2 : $E_g = \sim 3,2$ eV). Cependant, son efficacité photocatalytique sous l'irradiation UV est excellente (11) (12). Afin de déplacer le band gap et l'ouvrir dans le visible, plusieurs voies chimiques et physiques ont été testées. Par exemple, le remplacement de l'oxygène par de l'azote ou différents dopages métalliques. De telles améliorations fonctionnent mais ont plusieurs désavantages, en particulier elles sont coûteuses et complexes.

Le TiO_2 se présente sous différentes formes allotropiques ou polymorphiques dont les principales phases qui ont été utilisées en photocatalyse sont l'anatase et le rutile. En effet, la largeur de la bande interdite du rutile est de 3 eV et celle de l'anatase est de 3,2 eV. Il est alors possible, à partir de ces valeurs, de calculer la longueur d'onde maximale d'excitation du semi-conducteur via la relation de Planck.

$$E = h.v = h.c / \lambda$$

Avec h : constante de Planck, $6,62607.10^{-34}$ J*s

c : célérité de la lumière dans le vide, $2,99792.10^8$ m*s⁻¹

λ : longueur d'onde en m

v : fréquence

Soit $\lambda = 388$ nm pour l'anatase et $\lambda = 413$ nm pour le rutile. Cela signifie que seuls les photons de longueur d'onde inférieure ou égale à 413 nm sont susceptibles d'exciter le dioxyde de titane, ce qui correspond à la gamme spectrale UV.

Le Tableau I.1 reprend les valeurs de bande interdite (band gap) de quelques semi-conducteurs sous forme massique, mono ou bimétalliques. Quelques valeurs concernant des oxydes sous différentes variétés allotropiques sont également reprises dans ce tableau. Parmi ces semi-conducteurs seuls les semi-conducteurs à band gap suffisamment élevée (visible et l'UV) ont un intérêt pour la photocatalyse. En plus de TiO_2 , ZnO et Fe_2O_3 on citera en particulier ZnS , CdS et CdSe .

Tableau I.1: Bande interdite de quelques solides (13).

| Gamme spectrale | Formule chimique | Bande interdite (BG) | |
|-----------------|-----------------------------------|-----------------------|---------------|
| | | Longueur d'onde en nm | Energie en eV |
| Visible | CdS | 497 | 2,5 |
| | CdSe | 730 | 1,7 |
| | Fe_2O_3 hématite | 565 | 2,2 |
| | CdO | 590 | 2,1 |
| NIR | CdTe | 827 | 1,5 |
| | GaAs | 887 | 1,4 |
| | InP | 1030 | 1,2 |
| | Si | 1100 | 1,1 |
| UV | TiO_2 anatase | 388 | 3,0 |
| | TiO_2 rutile | 413 | 3,2 |
| | ZnO variété hexagonale Zincite | | 3,4 |
| | ZnS | 336 | 3,7 |

L'oxyde de zinc (ZnO , variété zincite) et le sulfure de zinc (ZnS), ont été considérés comme une alternative possible à TiO_2 en permettant le passage d'une configuration électronique $3d^0$ à une nouvelle $3d^{10}$. Ces matériaux ont été beaucoup étudiés il y a une vingtaine d'années pour leurs propriétés optiques (fluorescence), électroniques, photovoltaïques exceptionnelles et de possibles applications en spintronique (impossible avec TiO_2). La possibilité d'introduire des dopants, d'abord des atomes d' Al^{3+} puis de Fe^{2+} et de Fe^{3+} réticulaires ou interstitiels pour moduler leurs

propriétés optiques a également constitué un domaine de recherche très actif. Toutefois, leurs bandes interdites sont plus grandes que celle du TiO_2 , quelle que soit la variété allotropique considérée. De très nombreuses études ont toutefois utilisé le ZnO comme catalyseur dans le traitement photocatalytique de la dégradation des polluants organiques tels que la liqueur noire kraft (14), le phénol et les chlorophénols (15), et de certains colorants tels que les colorants azoïques rouge, rhodamine 6G et méthyle d'Orange (MO) (16).

Les nanoparticules de semi-conducteur les plus étudiées dans la littérature pour leurs propriétés électroniques et optiques sont les sulfures et des séléniures semi-conducteurs ZnS et CdS (17), CdSe (18) par exemple. Avec de tels solides, les bases de la description des effets quantiques de tailles et de formes ont été établies. Ces matériaux ont également été étudiés comme photocatalyseurs et ont donnés des résultats encourageants.

Au cours des dernières décennies, des nanoparticules d'oxyde de fer magnétiques présentant diverses morphologies et structures ont été largement fabriquées en raison de leur importance en recherche fondamentale. Par ailleurs, les oxydes de fer magnétiques présentent un grand intérêt pour les chercheurs en raison de leur large éventail d'applications, notamment les pigments, les fluides magnétiques, la catalyse, l'administration ciblée de médicaments, le biocapteur, l'imagerie par résonance magnétique, le stockage de données et la dépollution environnementale (19; 20; 5). Plusieurs variété d'oxyde de fer sont connues (21). Parmi les oxydes de fer, les trois polymorphes les plus étudiés, sont la magnétite (Fe_3O_4) de structure spinelle inverse, la maghémite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) de structure spinelle dérivé, et l'hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) de structure hexagonale. L'hématite est le plus stable des oxydes de fer, d'un point de vue thermodynamique, dans les conditions normales de température et de pression. L'hématite, est composé de fer (III), il a une structure cristalline hexagonale (ou rhomboédrique) de type Al_2O_3 . Ses paramètres de maille sont $a=b= 0,5038$ nm et $c=1,3772$ nm. La structure est composée d'un empilement compact d'atomes d'oxygène. Les cations Fe^{3+} occupent $2/3$ des sites octaédriques, alors chaque cation est entouré de 6 anions d' O^{2-} . La magnétite, Fe_3O_4 , est un oxyde de structure spinelle inverse, les sites tétraédrique (T_d) sont occupés par les cations Fe^{3+} et les sites octaédrique (O_h) par les cations Fe^{2+} et Fe^{3+} en alternance. La maghémite, est une structure apparentée obtenue en supprimant les cations chargés $2+$. Les sites T_d sont vacants ou partiellement occupés seulement. La transformation de la magnétite en

maghémite peut être obtenue par calcination. La différence entre les deux variétés est l'absence des cations Fe^{2+} dans le cas de maghémite.

Les ferrites mixtes de la forme MFe_2O_4 (M= Zn, Co, Cu, Ni, etc.) sont des ferrites magnétiques qui jusqu'à présent sont bien étudiés pour leurs propriétés physiques et chimiques. Le rapport métal / fer joue un rôle dominant et crucial dans le contrôle de la nature magnétique des Nanoparticules de MFe_2O_4 (22). En tant des membres de la famille des ferrites, le ZnFe_2O_4 a capté l'attention des chercheurs en raison de sa stabilité et de ses propriétés magnétiques importante par rapport à d'autres ferrites. La ferrite de Zinc a habituellement une structure spinelle directe, et est paramagnétique à température ambiante. Elle peut toutefois être ferrimagnétique si elle est obtenue sous forme de nanoparticules ou si des défauts sont introduits dans la structure (23). D'ailleurs, cet oxyde mixte possède des propriétés magnétiques intéressantes et une meilleure stabilité dans l'eau par rapport aux oxydes de fer. D'autre part, ce matériau possède des valeurs de bande interdite qui lui permet une excitation dans le domaine visible. L'ensemble de toutes ces propriétés intéressantes nous a encouragés à l'utiliser dans ce travail. Pour cela, la ferrite de zinc sera notre catalyseur pour faire nos différentes études. Une description plus précise de la structure, des propriétés et des méthodes de synthèse de cet oxyde est donnée dans la partie I.2.

I.1.5. Hétérojonctions oxydes-oxydes et photocatalyse

La conception de photocatalyseurs hétérostructurés a pour but de promouvoir la séparation des paires électron-trou photoexcités par diverses voies de transfert de porteurs en combinant des structures électroniques appropriées dans le même matériau. Le transfert efficace d'électrons et /ou de trous d'un composant à un autre avec des positions de bord de bande appropriées peut grandement réduire considérablement la recombinaison de paires d'électrons-trous photo-induits et augmenter la durée de vie des porteurs de charges, améliorant ainsi l'efficacité photocatalytique. Dans cette section, un large éventail de photocatalyseurs à semi-conducteurs à hétérojonction récemment développés, en particulier TiO_2 , ZnO , CuO , ZnFe_2O_4 et les hétérojonctions à base de SnO_2 .

L'oxyde de titane (TiO_2) est un photocatalyseur bien connu travaillant dans la région ultraviolette du spectre électromagnétique. Il est largement utilisé pour les réactions photocatalytiques telles

que l'oxydation de polluants organiques dans l'air et dans l'eau ainsi que la génération d'hydrogène à partir de l'eau. Cependant, afin d'augmenter l'activité photocatalytique du TiO_2 , il est crucial de diminuer la recombinaison des porteurs de charge photogénérés. Ainsi le couplage du TiO_2 avec un autre semi-conducteur ayant une position de bord de bande appropriée, peut effectivement réduire la recombinaison d'électrons et de trous photogénérés. Quand TiO_2 est combiné avec un autre semi-conducteur dont la bande de conduction est à un potentiel inférieur à celui du TiO_2 , les électrons présents dans la bande de conduction de TiO_2 peuvent être transférés au second semi-conducteur diminuant le taux de recombinaison. Le système couplé $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ a récemment attiré beaucoup d'attention en raison d'une séparation améliorée des charges et donc une amélioration d'activité photocatalytique sous la lumière UV (24) (Figure I.2).

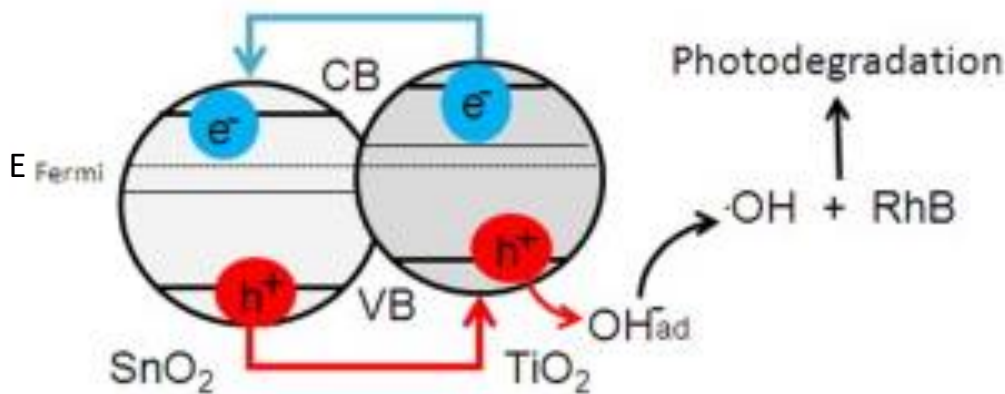


Figure I.2: Couplage de deux semi-conducteurs TiO_2 et SnO_2

Cependant, la faible efficacité d'utilisation de la lumière visible et la recombinaison entre électrons et trous photogénérés sont souvent deux facteurs limitant majeurs, qui limitent l'amélioration de l'activité photocatalytique. Il a été démontré que les oxydes peuvent modifier la bande interdite ou servir de séparateurs de charge de la paire électrons-trous photo-induits, renforçant ainsi l'activité photocatalytique (25).

Comme nous le savons, le ZnFe_2O_4 est un photocatalyseur semi-conducteur efficace, sensible à la lumière visible. Donc, le dopage au ZnFe_2O_4 sera probablement fait en sorte que le spectre d'adsorption du TiO_2 s'étend à une plus grande longueur d'onde, et son activité photocatalytique

est plus améliorée. Ainsi le dopage au ZnFe_2O_4 peut favoriser la transformation de phase du TiO_2 de l'anatase au rutile et diminuer la granulométrie des nanoparticules de TiO_2 . Les résultats des expériences photocatalytiques ont montré que la modification avec ZnFe_2O_4 peut améliorer l'activité photocatalytique de TiO_2 pour la dégradation de la rhodamine B (26).

D'autre part, de nombreux efforts ont été déployés pour améliorer l'efficacité photo-catalytique des nanostructures de ZnO en diminuant la bande interdite, en considérant des semi-conducteurs à bande étroite (27; 28). À cet égard, le CuO est peu coûteux avec une bande interdite étroite de $\pm 1,2$ eV, qui peut être excitée sous la lumière visible. Seul, le CuO n'est pas efficace pour dégrader les polluants organiques en raison de son incapacité à produire des radicaux $^{\circ}\text{OH}$ et/ou $^{\circ}\text{O}_2^-$ (29). Cependant, dans la plupart des rapports, le CuO a été utilisé comme sensibilisateur dans les systèmes hétérogènes avec TiO_2 , SnO_2 et ZnO (30; 31). En effet, coupler deux semi-conducteurs avec une bande appropriée, les positions peuvent décaler les photo-réponses vers de plus grandes longueurs d'onde par effet synergique ; une grande partie de la lumière solaire est absorbée, conduisant à une séparation de (e^-/h^+) sous le champ électrique de jonction, obtenant ainsi une photoactivité plus élevée grâce au processus d'injection. L'hétérojonction ZnO/CuO est appliquée avec succès pour la dégradation d'amoxicilline sous la lumière solaire. La photoactivité de l'hétérosystème CuO/ZnO (50/50) est environ deux fois supérieure à celui du ZnO seul et presque trois fois plus grand que CuO (32).

I.I.6. Modification des photocatalyseurs par des ions ou nanoparticules métalliques

Des modifications de la surface du semi-conducteur tel que l'addition de métaux, sont bénéfiques pour diminuer le taux de recombinaisons des électrons et des trous et augmenter ainsi le rendement quantique du processus photocatalytique.

Le dopage par des métaux de transition (Cu , Fe , V ...) peut améliorer le piégeage des électrons et des trous afin d'inhiber la recombinaison de ces derniers. Ainsi Graetzel et al. ont montré qu'à partir des analyses de résonance paramagnétique électronique sur des poudres irradiées de TiO_2 dopé Fe , les électrons et les trous piégés par les sites Ti^{3+} et Fe^{3+} provoquent une inhibition de la recombinaison des charges (33). Seuls certains ions métalliques de transition tels que le Fe^{3+} (34;

35; 36) Cu^{2+} (37; 34) et VO^{2+} (33) inhibent la recombinaison des électrons et des trous. Ce processus induit une augmentation des recombinaisons électrons-trous et une diminution de l'activité photocatalytique sous rayonnement UV (38; 39).

Les métaux nobles tels que des nanoparticules de Ag (40; 41) , Au (42; 43), Pt (44) et Pd (45) et/ou des combinaisons de ces métaux entre eux ou avec des semiconducteurs photoactifs ont également été étudiés pour leurs propriétés et leur contribution à l'absorption de la lumière visible. L'Ag présente un intérêt particulier en raison de ses propriétés bien connues d'amélioration de l'efficacité photocatalytique sous irradiation de lumière visible en agissant comme un piège à électrons et en retardant la recombinaison des paires électron-trou. Ainsi Seery et al. ont étudié l'effet de la modification en surface du TiO_2 par des nanoparticules d'Ag pour la photodégradation de la rhodamine 6G. Ils ont constaté un ralentissement de la vitesse de recombinaison des paires électrons-trous dû à l'amélioration de la séparation des porteurs de charges photogénérés (46). Cet effet a également été constaté sur du ZnO modifié avec des nanoparticules d'Ag pour la dégradation du bleu de méthylène (47).

I.2. Nanoparticule d'oxyde semi-conducteur de ferrite de zinc

I.2.1. Structure cristalline et propriétés des nanoparticule d'oxyde semi-conducteur de ferrite de zinc

La ferrite de zinc de formule ZnFe_2O_4 est aussi appelée ZFO. Les nanoparticules de ce composé sont importantes d'un point de vue pratique car elles ont des propriétés magnétiques remarquables (48) (49).

La compréhension de ces propriétés requiert une analyse structurale poussée, la compréhension des couplages entre moments magnétiques des cations localisés en sites tétraédriques et en sites octaédriques, en particulier. Cette analyse sera importante pour nous pour l'analyse des caractérisations qui seront effectuées par spectroscopie Mössbauer.

Dans la mesure où nous voulions étudier les propriétés de cet oxyde en photocatalyse, nous l'avons préparé sous forme de nanoparticules car dans ce cas, plus d'atomes métalliques sont accessibles en surface et peuvent participer directement à la réaction. Nous avons utilisé des techniques

classiques de précipitation et de traitement hydrothermal afin de disposer de nanoparticules de tailles, de formes et de microstructure distinctes (Chapitre III). Afin d'éviter les problèmes de frittage qui apparaissent ensuite en cours de réaction, les nanoparticules ont été dispersées sur des supports de grande surface spécifique, d'abord des silices mésoporeuses à pores ordonnés (Chapitre IV) pour la régularité des pores qu'elles contiennent et ensuite sur des graphènes obtenus sous forme réduite à partir de graphites commerciaux délamés (Chapitre V) par traitements ultrasons ou sous forme oxydée par un traitement acide puis oxydant, méthode de Hummers (3).

Nous allons dans ce paragraphe nous limiter aux oxydes de structure spinelle dans lesquels les seuls anions présents sont des ions OH^- ou O^{2-} .

La ferrite spinelle est généralement décrite par la formule AB_2O_4 , dans laquelle A et B représentent des cations divalents et trivalents respectivement. Dans une structure spinelle normale, les ions O^{2-} forment une structure cubique à face centrée (groupe d'espace $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$) alors que tous les cations divalents occupent les sites tétraédriques, tandis que les cations trivalents occupent les interstices octaédriques (50). Toutefois, en cas d'inversement des structures spinelles, les cations trivalents occupent tous les sites tétraédriques et la moitié des sites octaédriques, tandis que la moitié restante des sites octaédriques sera occupée par les autres cations divalents (51). La valeur de la bande interdite du matériau semi-conducteur ZnFe_2O_4 est de 1,9 eV, c'est un spinelle normal avec tous les ions Fe^{3+} dans les sites B et tous les ions Zn^{2+} dans les sites A.

Comme modèle de cette structure, nous allons décrire l'aluminate de magnésium, MgAl_2O_4 qui vient de faire l'objet de recherches actives de la part de l'US Naval Research Laboratory (52). Il s'agit d'un composé à base d'aluminium, extrêmement résistant et donnant des cristaux parfaitement transparents de véritables vitres en aluminium, qui ont été baptisées SPINEL. Il est très étudié pour des applications dans le cadre de la recherche spatiale. Il contient un cation divalent Mg(II) et deux cations trivalents Al^{3+} . La maille contient $4 \times 8 = 32$ ions O^{2-} , et il y a $Z = 8$ motifs MgAl_2O_4 par maille. Les ions O^{2-} forment une maille cubique à face centrée dans laquelle les cations occupent des sites tétraédriques T_d ou octaédriques O_h . Il y a 8 sites T_d et 4 sites O_h par cube, soit 64 sites T_d et 32 sites O_h par maille. Chaque ion O^{2-} est entouré de 6 sites O_h , de 8 sites T_d et de 12 voisins ions O^{2-} .

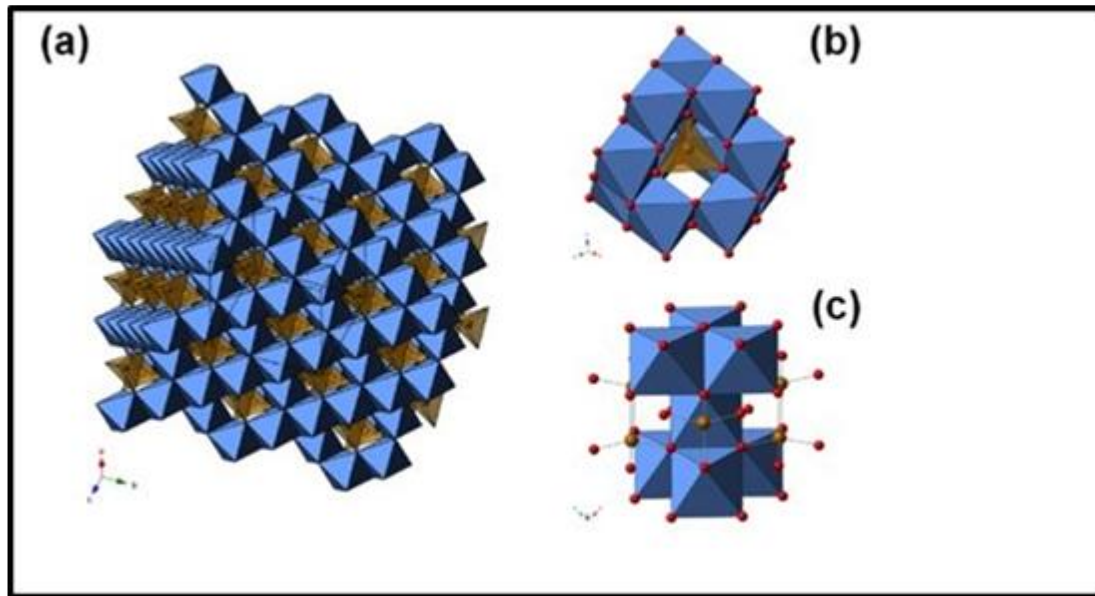


Figure I.3: Maille spinelle : (A) réseau 3D formé par plusieurs mailles, (B) accolées par des contacts autour d'un site T_d , (C) et des contacts entre sites O_h (53).

Tous les sites cationiques ne sont pas occupés : seulement $1/8$ des sites T_d et $1/2$ des sites O_h sont utilisables de façon ordonnée. Les cations divalents sont appelés A entre parenthèses et les cations trivalents sont appelés B entre crochets. Dans une maille directe $(A)_1[B]_2O_4$, les cations divalents ne sont localisés qu'en sites T_d . Une maille inverse totale s'écrira : $(B)_1[AB]O_4$. Il peut y avoir des degrés d'inversion variés. Il peut également y avoir des espèces lacunaires en cations comme en anions. Dans la plupart des spinelles, les mailles sont directes. Des conditions énergétiques, liées à la stabilisation des électrons sur les cations qu'on peut expliquer à partir de la théorie du champ cristallin, ESCC, suffisent à expliquer pourquoi la maille de Fe_3O_4 est inverse. Il faut tout d'abord calculer l'ESCC qui est relative à chacun des sites cationiques en fonction des électrons disponibles : l'ESCC dans une configuration donnée se calcule ensuite en faisant la somme des ESCC des différents cations et en respectant la règle de Hund (spin maximal). Ces calculs se font à partir d'un éclatement en énergie entre les orbitales 3d en champ octaédrique noté Δ_o et en champ tétraédrique noté Δ_t .

Un ion Fe (métallique) a une configuration électronique $[Z = 18, Ar] 4s^2 3d^6$. Un ion Fe(II) $[Ar] 3d^6$ et un ion Fe(III) $[Ar] 3d^5$. Pour un ion Fe(III) (Haut spin) l'ESCC est égale à zéro en site T comme en site O. En cas d'indifférence, ce sont les ions Fe(II) qui se localisent préférentiellement

et qui fixent la formule. Pour un ion Fe(II) en site O_h , l'ESCC vaut $(-2/5 * \Delta_O$ et en site T, $(-3/5)*\Delta_t$. Le rapport entre Δ_O et Δ_t vaut 4/9. La forme directe $A[B_2] O_4$, est associée à une énergie :

$$T_d \text{ Fe(II)} + O_h \text{ Fe (III)} + O_h \text{ Fe (III)} = d^6 T_d + d^5 O_h + d^5 O_h$$

$$= -3/5\Delta_t = -12/45 \Delta_O = -0,267\Delta_O$$

La formule inverse conduit de même à :

$$T_d \text{ Fe(III)} + O_h \text{ Fe(II)} + O_h \text{ Fe(II)} = d^5 T_d + d^5 O_h + d^6 O_h = -2/5\Delta_O$$

La formule inverse correspond donc à une énergie plus faible, plus stable d'un point de vue thermodynamique, Fe_3O_4 a donc une structure inverse. Le même type de calcul pourra être fait pour les ferrites dans lesquels les ions Fe(II) sont remplacés par des ions M(II) : Co(II), Ni(II) ou Zn (II). Leur formule sera Fe(III) [MFe(II)] O_4 sauf si M est un cation indifférent comme des cations Zn(II) $3d^{10}$ par exemple. La structure de $ZnFe_2O_4$ sera donc spinelle directe. Des mailles spinelles sont communes à des très nombreux composés, plus ou moins complexes. Ainsi $LiFe_5O_8$ a une maille spinelle dans laquelle les ions Li^+ et Fe^{3+} se partagent à égalité les sites T occupés. La variété γ de l'alumine, a une structure spinelle lacunaire dans laquelle un cation Al(III) est en site T, un cation Al(III) en site O et des lacunes cationiques sont présentes sur un site O sur 2. Un ordre entre les lacunes, conduisant à un doublement du paramètre de maille est parfois observé. L'étude des matériaux lacunaires est localisée à la frontière entre les domaines de la chimie et de la physique, ouvrant sur des propriétés électroniques et /ou optiques nouvelles. 56 minéraux de structure spinelle sont résumés dans le tableau ci-dessous (53).

Tableau I.2: Différents minéraux de structure spinelle (53).

| Groupe des oxydes spinelle | | | |
|--|----------|----------|----------|
| <i>Sous-groupe des spinelles (2-3)</i> | A^{2+} | B^{3+} | X |
| Chromite | Fe | Cr_2 | O_4 |
| Cochromite | Co | Cr_2 | O_4 |
| Coulsonite | Fe | V_2 | O_4 |
| Cuprospinell | Cu | Fe_2 | O_4 |
| Dellagiustaite | V | Al_2 | O_4 |

| | | | |
|--|----------------------------------|--------------------------------|----------|
| Deltalumite | $(Al_{0.67}\square_{0.33})$ | Al_2 | O_4 |
| Franklinite | Zn | Fe_2 | O_4 |
| Gahnite | Zn | Al_2 | O_4 |
| Galaxie | Mn | Al_2 | O_4 |
| Guite | Co | Co_2 | O_4 |
| Hausmannite | Mn | Mn_2 | O_4 |
| Hercynite | Fe | Al_2 | O_4 |
| Hetaerolite | Zn | Mn_2 | O_4 |
| Jacobsite | Mn | Fe_2 | O_4 |
| Maghemite | $(Fe_{0.67}^{3+}\square_{0.33})$ | Fe_2 | O_4 |
| Magnesiochromite | Mg | Cr_2 | O_4 |
| Mangnesiocoulsonite | Mg | V_2 | O_4 |
| Magnesioferrite | Mg | Fe_2 | O_4 |
| Magnetite | Fe | Fe_2 | O_4 |
| Magnachromite | Mn | Cr_2 | O_4 |
| Spinel | Mg | Al_2 | O_4 |
| Thermaerogenite | Cu | Al_2 | O_4 |
| Titanomaghemite | $(Ti_{0.5}^{4+}\square_{0.5})$ | Fe_2 | O_4 |
| Trevorite | Ni | Fe_2 | O_4 |
| Vuorelainenite | Mn | V_2 | O_4 |
| Zincochromite | Zn | Cr_2 | O_4 |
| <i>Sous-groupe des spinelles (4-2)</i> | A⁴⁺ | B²⁺ | X |
| Ahrensite | Si | Fe_2 | O_4 |
| Brunogeierite | Ge | Fe_2 | O_4 |
| Filipstadite | (Fe | Mn_2 | O_4 |
| Quandilite | Ti | Mg_2 | O_4 |
| Rinwoodite | Si | Mg_2 | O_4 |
| Tegengrenite | | Mg_2 | O_4 |
| Ulvospinel | Ti | Fe_2 | O_4 |
| Groupe des sulfures spinelle | | | |
| <i>Sous-groupe Carrollite (1-3-5)</i> | A¹⁺ | B^{3,5+} | X |
| Carrollite ^a | Cu | Co_2 | S_4 |
| Cuproiridsite | Cu | $(Ir^{3+}Ir^{4+})$ | S_4 |
| Cuprokalinitite | Cu | $(Cr^{3+}Cr^{4+})$ | S_4 |
| Fletcherite ^a | Cu | Ni_2 | S_4 |
| Florensovite | Cu | $(Cr_{1.5}^{3+}Sb_{0.5}^{5+})$ | S_4 |
| Malanite | Cu | $(Ir^{3+}Pt^{4+})$ | S_4 |
| Rhodostannite | Cu | $(Fe_{0.5}^{2+}Sn_{1.5}^{4+})$ | S_4 |

| | | | |
|---------------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|-----------------|
| Toyohaite | Ag | $(Fe_{0.5}^{2+}Sn_{1.5}^{4+})$ | S ₄ |
| <i>Sous-groupe Linnaeite (2-3)</i> | A²⁺ | B³⁺ | X |
| Cadmoindite | Cd | In ₂ | S ₄ |
| Cuprohodsite | $(Cu_{0.5}^{+}Fe_{0.5}^{3+})$ | Rh ₂ | S ₄ |
| Daubéelite | Fe | Cr ₂ | S ₄ |
| Greigite | Fe | Fe ₂ | S ₄ |
| Indite | Fe | In ₂ | S ₄ |
| Joegoldsteinite | Mn | Cr ₂ | S ₄ |
| Kalininite | Zn | Cr ₂ | S ₄ |
| Linnaeite | Co | Co ₂ | S ₄ |
| Polydymite | Ni | Ni ₂ | S ₄ |
| Siegenite | Co | Ni ₂ | S ₄ |
| Violarite | Fe | Ni ₂ | S ₄ |
| Xingzhongite | Pb | Ir ₂ | S ₄ |
| Groupe des séléniures spinelle | | | |
| <i>Sous-groupe Tyrrellite (1-3.5)</i> | A¹⁺ | B^{3,5+} | X |
| Tyrrellite ^a | Cu | (Co,Ni) ₂ | Se ₄ |
| <i>Sous-groupe Bornhardtite (2-3)</i> | A²⁺ | B³⁺ | X |
| Bornhardtite | Co | Co ₂ | Se ₄ |
| Trustedite | Ni | Ni ₂ | Se ₄ |

Concernant l'état de spin dans les mailles spinelles, il est important de savoir que les interactions entre les sites métalliques en sites O_h et T_d peuvent être antiferromagnétiques (AF) ou ferromagnétiques (F). Dans le cas de ZnFe₂O₄ les interactions entre les sites T_d et les sites O_h, médiées par un atome d'oxygène, sont F (mais Zn²⁺ est un atome diamagnétique), mais les interactions entre Fe³⁺ en site octaédrique sont AF, d'où l'antiferromagnétisme de cet oxyde observé à basse température.

M. Atif et al. (54), ont synthétisé des nanoparticules de ZnFe₂O₄ par une méthode sol-gel dans deux milieux différents (Acide et Basique) et ils ont montré que dans le cas de ZnFe₂O₄ nanocristallin, le comportement magnétique global peut être bien pris en compte en termes d'interaction d'échange entre le type Fe³⁺ (A)²⁻ - O²⁻ - Fe³⁺ C (B) se produisant à la suite de cette redistribution cationique, qui est plus grande en milieu basique qu'acide. L'inversion diminue avec l'augmentation des tailles de particules des échantillons de ZnFe₂O₄ et, par conséquent, la magnétisation aussi diminue. Les différences dans les comportements magnétiques des particules dans un ensemble de préparations, c'est-à-dire basiques ou acides respectivement, sont considérées comme systématiques. Comme la température de recuit augmente, la taille des particules ainsi que la constante de réseau et la taille de la maille augmentent, tandis que le moment magnétique et par implication, l'inversion diminue. Ces différences peuvent être liées aux changements de la taille

de la maille avec la température de recuit puisqu'il a été rapporté que la diminution de la taille des mailles tend à stabiliser la tendance à l'inversion, cela a son origine dans le fait que le spinelle inverse a une plus petite maille unitaire que son homologue avec occupation normale du cation. Cette différence de taille de la maille a été attribuée à un délai plus court liaison cation-anion pour Fe_3C dans les sites A tétraédrique par rapport à Fe_3C dans les sites B octaédriques (54).

I.2.2. Présentation de principales méthodes de synthèse

Un grand nombre de méthodes physiques et chimiques ont été décrites dans la littérature pour la préparation de nanoparticules, qu'il s'agisse de Ferrite de Zinc, d'oxydes de fer ou de ZnO (54) (55) (56). Contrôler la structure de ces nanoparticules est la meilleure façon de comprendre leurs propriétés et d'améliorer la compréhension des mécanismes de réaction. Les méthodes possibles en phase liquide (chimie douce) sont de type « bottom-up » et demandent la condensation de précurseurs en phase liquide initialement solubles. Des notions de nucléation et de croissance seront considérées. Deux facteurs devront être contrôlés, la supersaturation S et la tension de surface du solide qui sera notée γ et qui correspond à l'énergie nécessaire pour créer un interface liquide/solide.

Parmi les méthodes de chimie douce, on peut penser aux coprécipitations (57) et aux méthodes sol-gel (54), avec ou sans addition de micro-ondes (58). On peut également penser à des méthodes hydrothermales (59; 60) et solvothermales (61). Parfois, des surfactants organiques peuvent être ajoutés : ils seront éliminés de différentes façon, souvent par des méthodes thermiques afin de récupérer des phases inorganiques poreuses et/ou des particules de petites taille, de grande surface spécifique. Nous allons développer certaines de ces procédés de synthèse

I.2.2.1. Sol-gel

Cette méthode ne demande que de basses températures et emploi des précurseurs hydrolysables d'espèces inorganiques pour la synthèse des matériaux. Il est possible de faire varier la structure et les propriétés du matériau en modifiant les paramètres tels que la température, durée de la réaction, concentrations de réactif, pH et concentration du milieu et du catalyseur (62).

Des nanoparticules de ZnFe_2O_4 ont été préparées à l'aide de la méthode sol-gel par Atif M. et al. (54), dans deux milieux différents (acide et basique) afin de respecter les influences du milieu sur les propriétés magnétiques des nanoparticules obtenues. La diffraction des rayons X et les études par spectroscopie de Mössbauer sur ces échantillons ont montré la présence d'une structure spinelle monophasée. Les réactifs chimiques utilisés dans la préparation sont $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, urée et Acide citrique, ainsi une solution de nitrate de Fer et une solution de nitrate de Zinc ont été utilisées et gélifiées à l'aide d'une solution d'urée en tant que catalyseur et d'eau distillée en tant que Solvant. Les solutions ont été chauffées à une température de 55°C sous agitation vigoureuse jusqu'à la formation du gel qui a été ensuite séché à 100°C . On a donc la transformation d'un système de l'état liquide dit « sol » en système solide dit gel. Le gel séché a été chauffé puis calciné à différentes températures dans un four, donnant un matériau ZnFe_2O_4 nanocristallin. Pour la préparation des nanoparticules de ZnFe_2O_4 dans un acide, ils ont utilisé l'acide citrique au lieu de l'urée et le reste de la préparation était le même que décrit ci-dessus.

I.2.2.2. Méthodes thermales

a) Procédés hydrothermaux

Les nanoparticules sont obtenues par coprécipitation dans de l'eau portée sous pression (typiquement quelques bars) à haute température (typiquement 100 à 200°C). Parmi les méthodes de synthèse, la méthode hydrothermale a été largement utilisée en raison de sa simplicité, de son faible coût, de sa voie non toxique et de son rendement en nanomatériaux cristallins dans un laps de temps très court. De plus, elle offre la possibilité de traiter un grand nombre de stratégies expérimentales en modifiant des paramètres tels que le solvant, la concentration en agent précipitant ou la température hydrothermale en utilisant les surfactants (a) Poly Ethylène Glycol (PEG) et (b) Bromure de Cétyl Triméthylammonium (CTAB) (59; 60).

De nitrate de fer $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, de nitrate de zinc $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ et d'hydroxyde de sodium (NaOH) ont été mélangés et dissous dans de l'eau distillée. Ensuite, du PEG a été ajouté goutte-à-goutte sous agitation constante à température ambiante et le pH a été maintenu à 11. Le mélange était remué continuellement pendant une demi-heure et transféré dans 50 ml d'autoclave recouvert de téflon. L'autoclave était scellé et maintenu à 165°C pendant 16 heures dans le four et ensuite laissé atteindre la température ambiante. Enfin, la solution précipitée brune a été lavée plusieurs fois avec

de l'eau distillée et de l'éthanol absolu. La même procédure a été suivie pour préparer les nanoparticules de ZnFe_2O_4 à l'aide du surfactant de la CTAB (59; 60).

Des nanoparticules superparamagnétiques de ZnFe_2O_4 ont été préparées avec succès par la méthode hydrothermale par S. M. Maria Angeline et al. (60), en utilisant les surfactants PEG et CTAB. L'analyse DRX des poudres a révélé la présence des phases mixtes de ZnFe_2O_4 et du ZnO dans les nanomatériaux synthétisés. Le ZnFe_2O_4 appartient à la structure cubique de spinelle régulière centrée sur la face, et ZnO appartient à la structure hexagonale primitive. Les études DRX montrent que la PEG réduit la taille de la cristallite à 6,6 nm, ce qui est relativement plus petit que la taille de 7,1 nm obtenue avec le CTAB. L'énergie de la bande interdite de nanoparticules ZnFe_2O_4 préparées avec le PEG est relativement inférieure à celle des nanoparticules du CTAB. Ainsi, ils ont conclu que les surfactants de PEG et de la CTAB influent sur les propriétés structurales, magnétiques et optiques des nanoparticules synthétisées de ZnFe_2O_4 .

b) Méthodes solvothermales

La méthode solvothermale est analogue à la méthode hydrothermale, sauf que les solvants utilisés sont organiques, au lieu de l'eau, dans le procédé synthétique. Pendant la mise en œuvre d'une méthode solvothermale, la réaction chimique se déroule dans un solvant à une température supérieure à son point d'ébullition normal en contenant le mélange réactionnel dans un récipient scellé sous pression (ex. bombe ou autoclave). Ces conditions augmentent la capacité du solvant à dissoudre les solides et à accélérer les réactions entre les espèces solides. Ainsi, L. Xinyong et al (61), ont fabriqué des nanosphères de spinelle ZnFe_2O_4 par une voie solvothermale facile, en une seule étape sans utiliser des tensioactifs ou de surfactant.

Du nitrate de fer ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) et du nitrate de zinc ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ont été dissous dans l'éthylène glycol, suivi de l'addition de NaAc sous dispersion ultrasonique (30 min) pour former une solution claire. La solution a ensuite été transférée dans un autoclave pour le traitement hydrothermal à 180°C pendant 12 h. Après l'arrêt de l'appareil, l'autoclave a été laissé refroidir naturellement à la température ambiante, le précipité a été recueilli par filtration et lavé plusieurs fois avec de l'eau et de l'éthanol, puis séché sous vide à 60°C pendant 4 h avant caractérisation et application.

En conclusion, cette méthode en une seule étape a permis de produire des nanosphères de type spinelle $ZnFe_2O_4$ à haut rendement.

I.2.2.3. Coprécipitation

La Coprécipitation est une technique économiquement viable et rapide pour préparer des ferrites de spinelle à basses températures. Par conséquent, elle est très utilisée en raison de l'homogénéité des matériaux obtenus, leur absence de contamination et la possibilité de contrôler de la taille des particules synthétisées (63).

Par exemple, V. P. Annie et al (57) ont synthétisé des nanoparticules $ZnFe_2O_4$, à partir de $ZnCl_2$ et de $FeCl_3$ sont dissous séparément dans l'eau distillée et bien agité jusqu'à ce que l'homogénéisation soit atteinte. Ensuite, une solution de $NaOH$ a été ajoutée goutte à goutte dans la solution de $FeCl_3$ sous agitation continue afin d'ajuster le pH de la solution à 10. Enfin, une solution de $ZnCl_2$ est ajoutée à la solution ci-dessus et la température étant élevée à $80^\circ C$ pendant 3 heures jusqu'à ce que le précipité de coloration brune soit obtenu. Le précipité est centrifugé et lavé trois fois avec de l'eau distillée et de l'éthanol. Le sous-produit ainsi obtenu est recuit à $75^\circ C$ pendant 24 heures dans un four à air chaud et est ensuite suivi d'une calcination à $500^\circ C$ pendant 5 heures. Les nanoparticules obtenues présentent une structure sphérique de petite taille et des propriétés magnétiques importantes.

I.3. Les supports utilisés

I.3.1. Importance des supports en catalyse hétérogène

Dans un catalyseur supporté, des nanoparticules de la phase active sont dispersées afin d'éviter qu'elles ne s'agregent et frittent ce qui aurait pour effet de diminuer sensiblement leur surface exposée et d'abaisser leur activité puisque de façon générale leur activité dépend directement de leur surface exposée. La dispersion d'une phase active sur un support de grande surface spécifique doit permettre de garder le catalyseur dans un état actif et stable.

Les phases actives habituelles qui sont les métaux, les oxydes, les sulfures, les complexes organométalliques de métaux de transition, voir des enzymes naturelles sont dispersés sur des supports poreux, de tailles de pores allant des micropores, les zéolithes (moins de 2 nm), aux

macropores (plus de 50 nm) dans les carbones exfoliés en passant par la gamme des mésopores (entre 2 et 50 nm) pour les silices MCM-41 et SBA-15 à porosité ordonnée que nous avons choisi d'utiliser. Ces points comme les principales méthodes utilisées pour préparer des catalyseurs hétérogènes sont détaillés dans les références (48; 64). Ainsi le Tableau I.3 résume les compositions, en terme de phase (s) active (s) et de support (s) pour de grandes réactions catalytiques industrialisées.

Tableau I.3: Les compositions, en terme de phase (s) active (s) (65) et de support (s) pour de grandes réactions catalytiques industrialisées (Référence 44-47).

| Phase supportée | Support | Réaction | Référence |
|-------------------|-------------------|--|-----------|
| $V_2O_5 + WO_3$ | TiO_2 | Réduction sélective des NO_x avec de l'ammoniac | (66) |
| Re_2O_7 | Al_2O_3 | Métathèse des oléfines | (67) |
| CrO_x | SiO_2 | Polymérisation de l'éthylène | (68) |
| $(PtO_x + PdO_x)$ | $La_2O_3 Al_2O_3$ | Combustion catalytique des composés organiques volatiles | (69) |

I.3.2. Silice SBA-15

Le développement des matériaux microporeux et mésoporeux ont répondu aux besoins d'un large éventail d'application pour les défis environnementaux et technologiques. Les zéolites dont le diamètre des pores est compris entre 0,3 et 2 nm appartiennent à la catégorie des solides microporeux (70). Ces matériaux ont trouvé des applications majeures dans un certain nombre de processus industriels important, y compris l'échange d'ions, le raffinage et pétrochimie, catalyse et adsorption, séparation de gaz et agriculture (71; 72; 73; 74). En outre, des efforts considérables ont été consacrés au développement des matériaux avec des tailles de pores dans la gamme mésoporeuse (2–50 nm). Ces matériaux peuvent supporter des nanoparticules et jouent le rôle de nano-réacteurs pour différentes applications catalytiques. Cependant la découverte des matériaux mésoporeux avec des systèmes de canaux réguliers, des pores de taille bien définis entre 2 et 30 nm et stabilité thermique élevée ainsi le progrès rapide dans ce domaine a donné lieu à des nouvelles opportunités en chimie des matériaux et catalyse (75; 76; 77; 78).

La formation des matériaux mésoporeux ordonnés ont été décrite dans la littérature. Il s'agit des matériaux dans lesquels sont associés une composante inorganique, rigide, à base par exemple de

silicium et d'aluminium, et de la matière organique. L'intérêt majeur de ces hybrides, tient au fait que par lavage ou calcination la matière organique sera éliminée et une charpente minérale, poreuse, sera obtenue. En fonction des mécanismes de synthèse, on distingue des hybrides obtenus par « templating » ou moulage moléculaires, dans lesquels les molécules organiques restent individualisées à l'intérieur de la charpente minérale, et des hybrides obtenus par « templating » supramoléculaires, dans lesquels les molécules organiques sont auto-assemblées.

Comparativement aux silices mésoporeuses de type MCM-41, le surfactant des silices SBA-15 peut être facilement éliminé par calcination post-synthèse ou extraction par solvant grâce à la neutralité du surfactant utilisé. En plus, les matériaux SBA-15 présentent des propriétés de texture attrayantes et une grande surface pouvant atteindre jusqu'à $1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, des pores de diamètre élevé (50 à 300 Å) présentant une distribution étroite, une grande stabilité hydrothermique grâce à des parois épaisses allant jusqu'à 40 Å spécifique (79), et un système hybride de mésopores et de micropore, ce qui les rend particulièrement convenable aux applications pratiques en science des matériaux et en catalyse comme support de catalyseur. SBA-15 est une silice mésoporeuse de structure hexagonale. Elle est couramment synthétisée dans des conditions fortement acides, en utilisant du poly (oxyde d'éthylène) - poly (oxyde de propylène) - copolymère triséquencé poly (oxyde d'éthylène) servant à orienter la structure.

Des efforts importants ont été consacrés à la préparation des silices SBA-15, avec un contrôle des paramètres expérimentaux tels que les temps et les températures de réaction, le pH, les modes d'agitation et les vitesses de mélange des réactifs afin de moduler la taille et la connectivité entre les pores, la morphologie et la dimension des grains. Des travaux plus anciens ont bien démontré l'importance de toutes les étapes de synthèse, de la maturation ainsi que de traitements hydrothermaux pour altérer les volumes qui permettent des connexions entre les mésopores ainsi que des mésopores à la surface externe des grains. Toutes ces étapes s'accompagnent également de modifications des diamètres des mésopores, des épaisseurs des murs inorganiques et de sa surface (80).

I.3.3. Graphites et graphènes

I.3.3.1. Généralités

Depuis une dizaine d'années, les dérivés du carbone, sous toutes leurs formes attirent l'attention (81), pour la conversion de la lumière solaire en énergie, pour la décomposition ou l'élimination de polluants des eaux et pour la conversion d'alcools en aldéhydes (81; 82; 83; 84; 85). Le principal intérêt des atomes de carbone en général est d'avoir 4 électrons de valence, répartis entre leurs orbitales 2s et 2p. Différentes hybridations des orbitales atomiques sont possibles, en particulier une hybridation sp^3 qui va conduire à 4 possibilités de liaisons σ à 109° les unes des autres, formant un motif tétraédrique et une hybridation sp^2 qui conduit à trois liaisons σ dans le même plan à 120° les unes des autres et à un électron isolé dans la direction perpendiculaire. Les plans de graphène sont formés d'atomes de carbone hybridés sp^2 , ce sont des plans d'épaisseur monoatomique obtenus soit sous une forme oxydée GO par traitement chimique en milieu acide puis oxydation (83), soit sous forme réduite par exfoliation d'un graphite 3D (82). D'autres méthodes de fabrication ont été décrites mais demande du matériel adapté. Par exemple, on peut penser à des traitements thermiques à très haute température très rapides et très courts. L'utilisation de surfactants a également été proposée pour maintenir les feuillets de graphène bien dispersés et pour de longues durées dans de l'eau.

Le graphène a de très bonnes propriétés mécaniques, une conductivité électronique remarquable et une grande surface spécifique. A température ambiante, les orbitales $2p_z$ perpendiculaires au plan du graphène se recouvrent et les électrons se déplacent librement sur de grandes distances. On peut imaginer qu'un électron déposé à une extrémité d'un plan de graphène de plus d'une cinquantaine de nm sera récupérable à l'autre extrémité presque immédiatement et sans aucune consommation d'énergie.

Comme le montre la Figure I.4 reprise de la littérature, un plan de graphène peut être imparfait et contenir des défauts -OH ou -COOH. Un graphène est considéré sans défauts en l'absence de ces deux types de groupements. Un graphène parfait est hydrophobe alors que de l'eau reste sur un graphène imparfait (84). La figure présente (a) un graphène imparfait et son évolution lors de traitements thermiques réalisés en dessous (b) et au-dessus (c) de 400°C . L'évolution des défauts

lors de traitements thermiques est aussi montrée. Sur un graphène parfait, le confinement des électrons en 2D pourra être particulièrement efficace.

Récemment, les matériaux associés à du graphène, sous sa forme oxydée comme réduite, ont attiré l'attention grâce à leur bonne conductivité, leurs grande surface spécifique et leur forte capacité d'adsorption. Diverses méthodes ont été développées pour la préparation du graphène et de son oxyde, y compris l'exfoliation micromécanique et l'oxydation chimique et électrochimique du graphite. Les propriétés de l'oxyde de graphène (GO), telles que la facilité de dispersion dans l'eau, la biocompatibilité et la valeur de son band gap lorsqu'il est semi-conducteur déclenchent l'exploitation de son potentiel comme un matériau photocatalytique, même s'il est peu actif sous sa forme pure (86). Une amélioration de ces propriétés pour de telles applications seraient d'incorporer des nanoparticules de métal ou d'oxyde entre les feuillets du graphène. Des additions de surfactants ou de polymères permettent en outre de maintenir leur dispersion en milieu liquide (87).

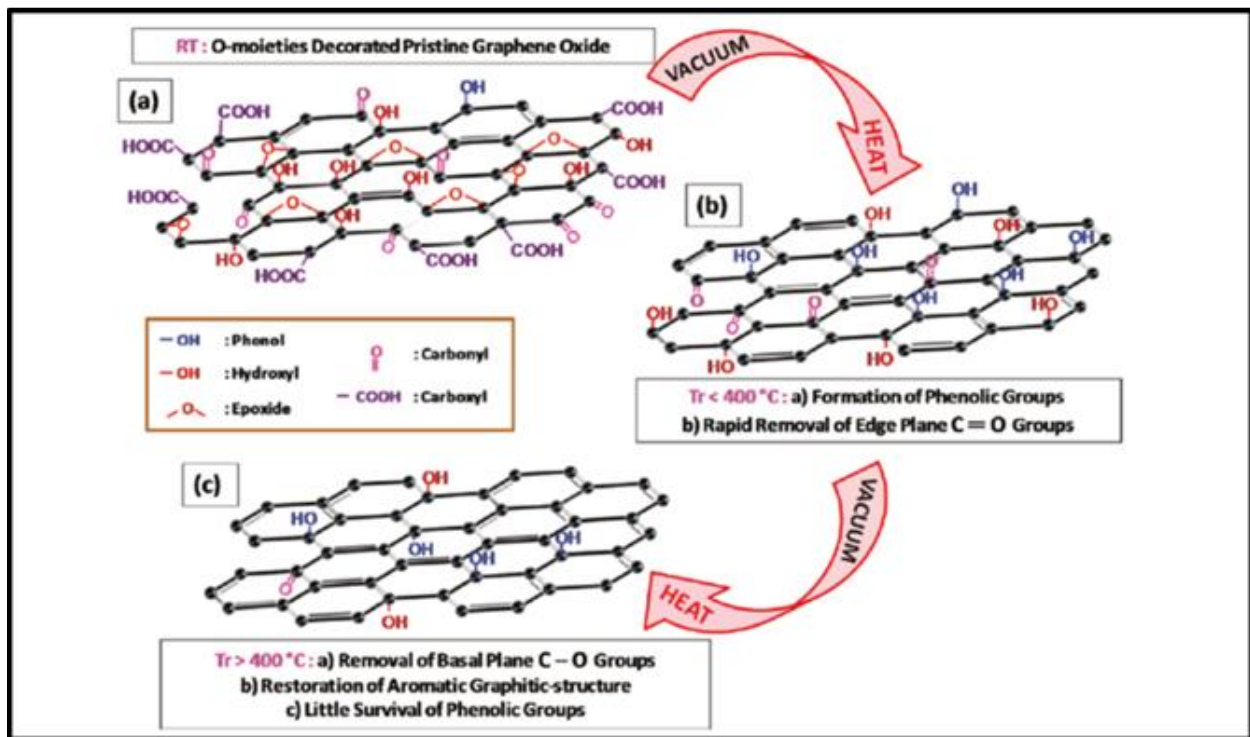


Figure I.4: Une représentation d'un plan de graphène et de son évolution lors d'un traitement thermique (84).

Parmi les stratégies permettant d'obtenir des composites graphène/NP de semiconducteurs, notons celle qui a permis d'obtenir des nanoparticules de ZnS en très forte interaction avec le plan de graphène, utilisé sous forme réduite afin de conduire les électrons. Pour cela B. Satyanarayana et al. ont proposé de préparer d'abord un graphène oxydé, qui a été ensuite mis en contact avec des précurseurs métalliques puis réduit (84; 88).

I.3.3.2. Utilisation des graphènes en photocatalyse

Le graphène est introduit comme nanocomposite actif en photocatalyse, en association avec des nanoparticules de semi-conducteurs qui, comme décrit dans la référence (85) peuvent être du TiO₂, ZnO, CdS, ZnS, BiVO₄, WO₃, SnO₂, MnFe₂O₄, BiOBr, Bi₂WO₄ ou du Sr₂Ta₂O₇. Par exemple, avec ZnS, le graphène sert de « sensibilisateur » et permet de rendre les nanoparticules de ZnS actives sous lumière visible. La même équipe a également démontré qu'un support graphène permet d'activer la transformation d'alcools en aldéhydes toujours par photocatalyse sous lumière visible. Il a été proposé que le support graphène active les nanoparticules de semi-conducteurs en empêchant la recombinaison des électrons et des trous photo-générés. Cette interprétation est insuffisante car dans le cas de nanoparticules de ZnS dispersées sur du graphène, la bande interdite du semi-conducteur est trop large pour être excitée par des photons du domaine du visible. Il n'y a donc pas de trous photogénérés (85).

Dans le cas de ZnFe₂O₄, la combinaison de ZnFe₂O₄ avec du graphène permet de faciliter la séparation des électrons et des trous sous l'effet de la lumière visible ce qui empêche la recombinaison des électrons/trous photo-générés et donc augmente l'efficacité catalytique du matériau. Ainsi, un photocatalyseur magnétique ZnFe₂O₄/graphène a été préparé via une méthode solvothermale par Daban Lu et al. (89). Le composite magnétique présente une excellente activité photocatalytique pour la dégradation des colorants Rhodamine B (RHB), méthylorange (MO), bleu de méthylène (BM) en présence de H₂O₂ sous irradiation par la lumière visible (procédé photo-Fenton). L'efficacité catalytique considérablement améliorée est attribuée à la double fonction du ZnFe₂O₄/Graphène, qui oxyde directement les colorants organiques et génère l'oxydant fort °OH par la décomposition de H₂O₂ sous irradiation par la lumière visible (89)

I.4. Les grandes familles d'antibiotiques

Les antibiotiques sont des substances synthétiques ou naturelles prescrites pour éviter la croissance de différents micro-organismes, en général des bactéries. On différencie plusieurs familles d'antibiotiques sur la base de leur spectre d'activité et/ou leur structure chimique. On peut notamment citer les quinolones, les macrolides, les glycopeptides et les pénicillines dont la pénicilline G, qui a été le premier antibiotique découvert en 1928 par Alexander Fleming. Ce médicament a révolutionné le traitement des infections (90).

L'amoxicilline dont nous avons étudié la dégradation dans ce travail fait partie de la famille des pénicillines, elles-mêmes appartenant au sous-groupe des β -lactamines.

I.4.1. Les dérivés β -lactamines

I.4.1.1 Structure et propriétés physico-chimiques

Le cycle β -lactame constitue la partie clé de l'activité biologique des pénicillines. Les atomes de ces cycles sont indiqués en rouge dans les formules des pénicillines et des céphalosporines qui sont regroupées (Figure I.5).

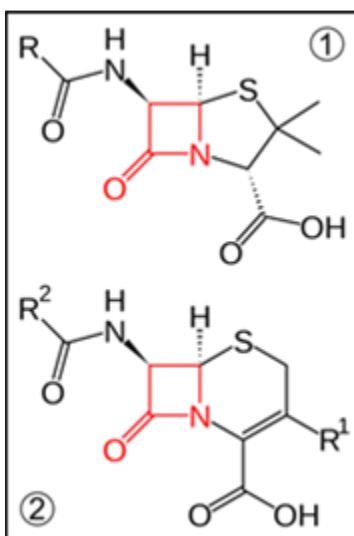


Figure I.5: Structure générale des pénicillines (1) et céphalosporines (2), cycle β -lactame en rouge.

Les premières observations relatives au mode d'action de la pénicilline étaient contradictoires. Les unes indiquaient une action bactériostatique, les autres une action bactéricide. En fait, la pénicilline et ses dérivés sont bien bactéricide, ils détruisent les bactéries en phase de croissance, mais sont inefficaces sur les micro-organismes en phase de latence. Ils bloquent la synthèse de la paroi bactérienne, qui protège les bactéries des agressions extérieures et empêche une rupture de la membrane cytoplasmique, en inhibant l'enzyme dont le rôle est de relier entre eux les peptides constitutifs de la paroi (la transpeptidase). Ils sont particulièrement actifs sur les bactéries Cocci Gram⁺, et aussi sur quelques bactéries Gram⁻. (91). La Figure I.6 présente la composition des parois des bactéries Gram⁺ et Gram⁻.

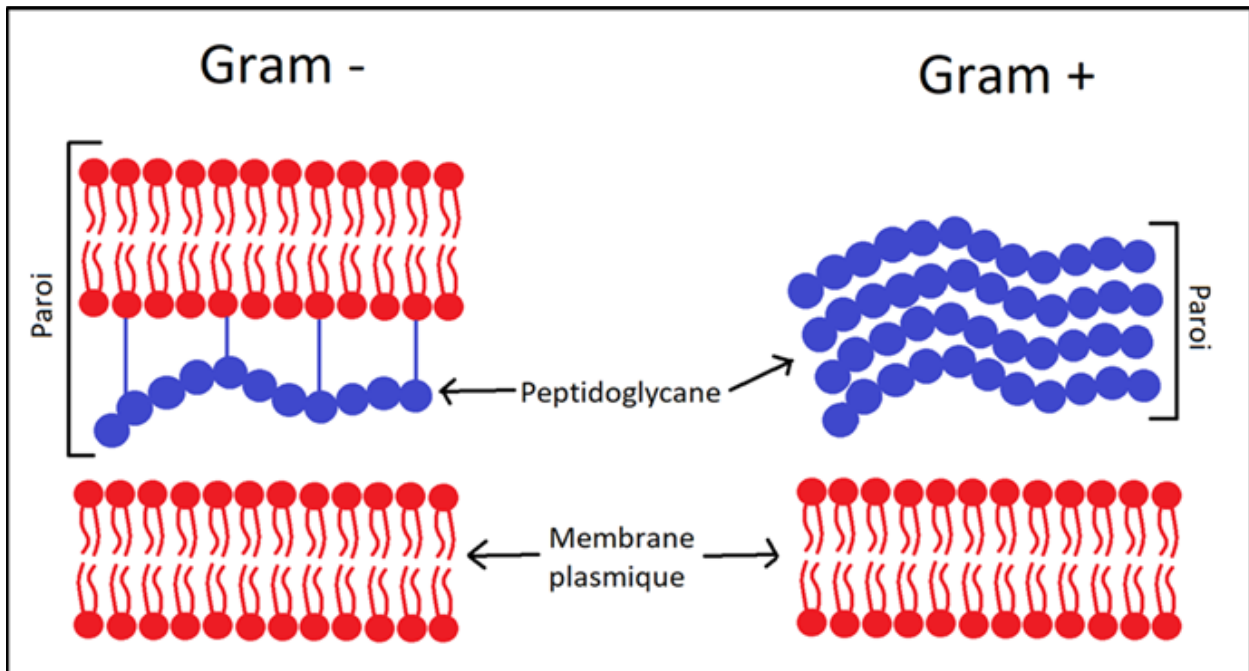


Figure I.6: Composition schématique des parois de bactéries Gram⁺ et Gram⁻ (site Wikipédia, bactéries).

Au sein de la famille des pénicillines, la nature du substituant R de l'amide (Figure I.5) peut varier: benzyle pour la pénicilline G, phénoxy méthyle pour la pénicilline V par exemple. L'amoxicilline ainsi que l'ampicilline (Figure I.7) font partie de la famille des aminopénicillines.

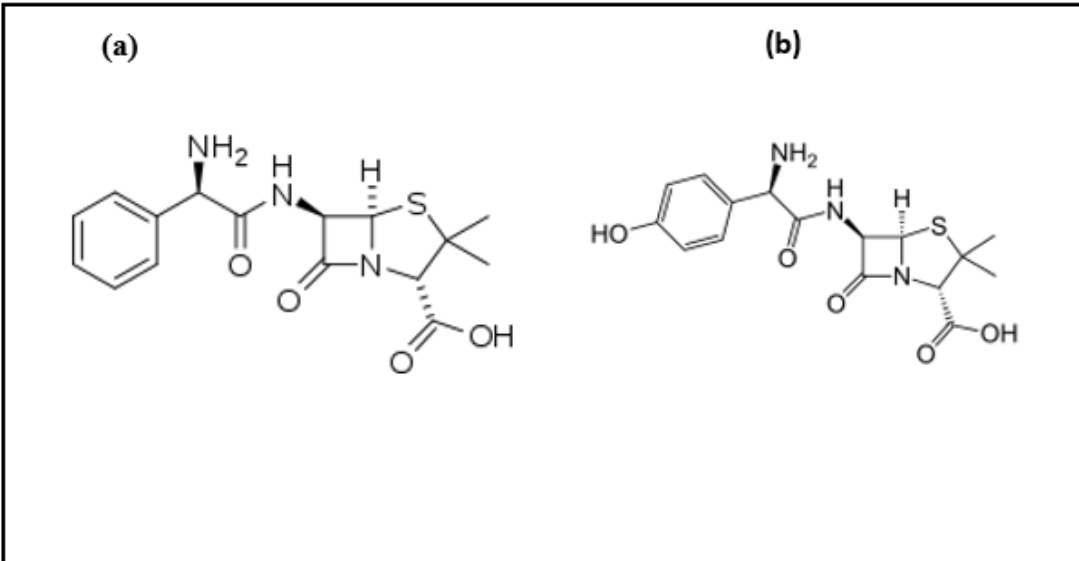
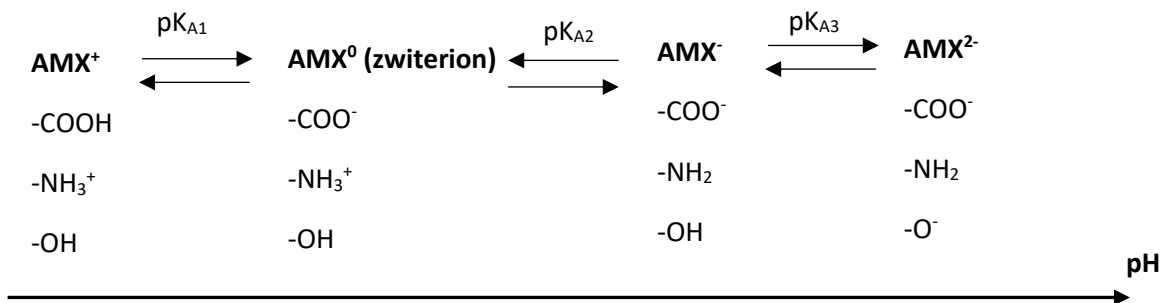


Figure I.7: Structures de l'ampicilline (a) et de l'amoxicilline (b).

L'amoxicilline (AMX) est une molécule amphotère : les valeurs de pK_A sont $pK_{A1}=2,7$ pour le groupement acide carboxylique (-COOH), $pK_{A3}=9,6$ pour le groupement hydroxyle (OH) et $pK_{A2}=7,5$ (92) pour le groupement amine (-NH₂). La charge de la molécule d'AMX est donc affectée par le pH de la solution et selon la valeur de ce paramètre, la molécule peut posséder une charge positive (AMX⁺), être sous forme zwitterionique (AMX⁰), avoir une charge globale négative (AMX⁻), ou deux charges négatives (AMX²⁻). L'équilibre acido-basique des différentes espèces chargées de l'AMX et la charge des groupements correspondant en fonction du pH est donc le suivant :



Le point isoélectrique (pI) est la valeur de pH à laquelle la charge nette de la molécule est nulle. On peut la calculer de manière approchée à partir des pK_{A1} et pK_{A2} qui correspondent aux

équilibres de la forme zwitterionique : sa valeur pour l'amoxicilline est égale à 5,1. La valeur expérimentale du pI est autour de 4,8 (93).

$$pI = \frac{1}{2}(pK_{A1} + pK_{A2}) = \frac{1}{2}(2.7 + 7.5) = 5,1.$$

La figure ci-dessous montre le spectre d'absorbance entre $\lambda = 200$ et 305 nm de l'AMX. Une pic d'absorbance maximale a été observé pour l'amoxicilline dans les conditions expérimentales à 230 nm et un autre petit pic d'absorption été observé à 275 nm. On peut donc déterminer la concentration de l'AMX en mesurant son absorption.

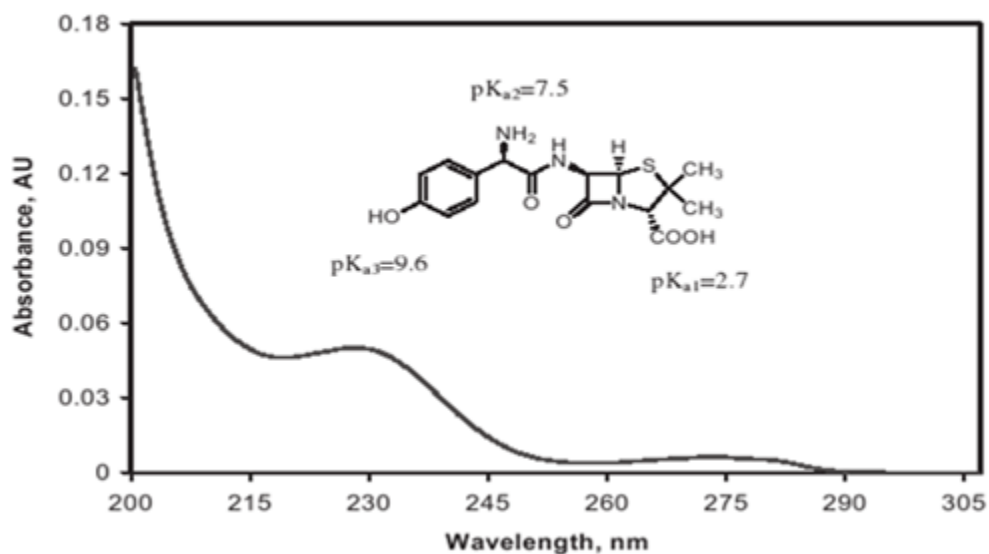


Figure I.8: spectre UV-Visible de l'amoxicilline (7).

I.4.1.2 Pollution liée à la dissémination des antibiotiques

L'amoxicilline (AMX) est l'un des antibiotiques ayant un impact sur l'environnement car il est utilisé en médecine humaine pour traiter plusieurs maladies et en pratique vétérinaire comme promoteur de croissance (7). La combinaison de ce haut niveau de prescription et du fait que l'AMX a un faible taux métabolique chez l'homme, conduisant à des taux d'excrétion de 80-90%, explique une présence omniprésente de ce produit pharmaceutique dans les eaux usées (94).

Ainsi les antibiotiques peuvent être disséminés dans l'environnement à partir de sources humaines et agricoles, notamment l'excrétion, les rejets des installations de traitement des eaux usées et autres (95; 96). Plusieurs auteurs ont signalé la présence d'AMX dans les eaux usées urbaines, eaux de surface et eaux souterraines. Une quantité moyenne de 127,49 ng L⁻¹ d'AMX dans les eaux usées a été signalé par Kim et al. (97). L'Amoxiciline-diketopiperazine-2',5' a été signalé pour la première fois dans des échantillons d'eaux usées et d'effluents par Lamm et al. (98). L'AMX et plusieurs produits de transformation ont également été détectés dans les eaux de surface par Pérez-Parada et al. (99).

Un des problèmes posés par l'utilisation et la dissémination de l'AMX dans l'environnement est le développement alarmant du phénomène d'antibiorésistance des bactéries. Les bactéries développent, généralement par mutation génétique, un système de défense contre ces antibiotiques ce qui conduit à l'apparition de résistances (100). Chaque génération d'antibiotiques voit apparaître de nouvelles formes de résistance bactériennes. Les premières mutations ont été observées et décrites en 1940. Les premières bactéries multirésistantes (BMR) sont apparues dans les années 1970. De nouvelles souches hautement résistantes BHRé sont apparues dans les années 2000.

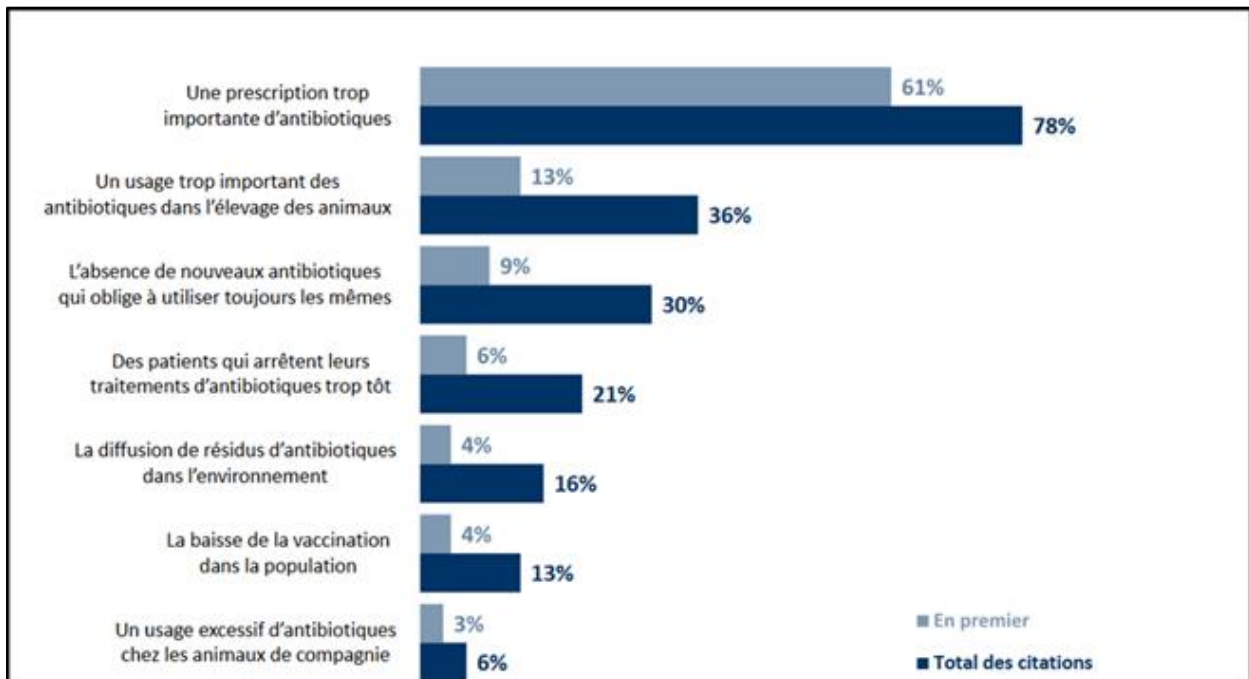


Figure I.9: Origine de la résistance des bactéries aux antibiotiques, toutes souches bactériennes confondues – (Enquête IFOP 2017).

Parmi les origines possibles de l'apparition des résistances, une prescription trop importante est citée majoritairement.

En France, d'après le « Ministère de la transition écologique et solidaire », en 2017, il a été vendu 759 tonnes d'antibiotiques pour la médecine humaine et 514 tonnes pour la santé animale. Une enquête de l'AFNOR compare les consommations de 19 centres hospitalo-universitaires français sur 1000 jours en 2015. Les doses journalières moyennes (DDJ) de prescription d'antibiotiques ont été évaluées à 794. Des résultats alors publiés, il ressort que :

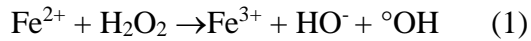
- 20% des antibiotiques prescrits sont des antibiotiques à large spectre, des pénicillines
- Les quinolones représentent en moyenne 11% des DDJ, en s'étalant sur une fourchette allant de 7 à 18%
- Les céphalosporines représentent 10% des DDJ, entre 6 et 15% en fonction des établissements.

Or, en raison de sa nature bioréfractaire, l'AMX n'est pas éliminé efficacement dans les stations d'épuration des eaux urbaines résiduaires (STEP) par les procédés classiques de traitement des eaux usées (99; 101) tels que les procédés de décantation, de coagulation-floculation ou les traitements biologiques à l'aide de « boues actives ». Par conséquent, il est fortement demandé de développer de nouvelles méthodes alternatives utilisables en STEP pour résoudre les problèmes de contamination de l'eau par l'AMX, et plus généralement par les antibiotiques et les autres résidus de médicaments.

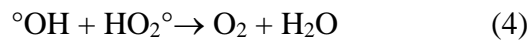
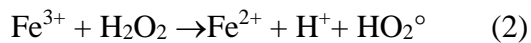
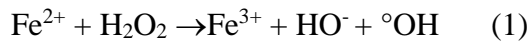
I.4.2. Dégradation et élimination homogène de l'AMX, réaction de Fenton et photo-Fenton avec H₂O₂ et des cations métalliques dispersés dans l'eau

Au cours des dernières années, les procédés d'oxydation avancés (POA), tels que les procédés Fenton, photo-Fenton (catalyse homogènes et hétérogènes), et photocatalyse avec des semi-conducteurs (catalyse hétérogène), ont montré leur potentiel pour l'élimination de l'AMX (102; 7), des autres résidus de médicaments et des micropolluants organiques en général.

Le procédé Fenton homogène a suscité un vif intérêt en raison de sa grande efficacité dans la génération de radicaux hydroxyles lors de la décomposition de H₂O₂ par Fe(II) (équation ci-dessous) (103).

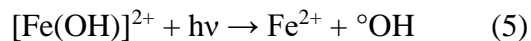


Pour régénérer Fe²⁺ à partir de Fe³⁺, la solution doit être acidifiée à pH <5 (104). Dans ce cas le cycle catalytique simplifié est le suivant :



L'étape (2) étant plus lente que l'étape (1), c'est la régénération du Fe²⁺ qui est l'étape limitante du procédé. L'étape (4) est dominante en l'absence de composés organique dans le milieu. Si des composés organique sont présents ils réagissent avec les radicaux HO₂[°] et surtout °OH, ce qui conduit à leur oxydation plus ou moins complète au cours d'un processus complexe.

En utilisant une irradiation UV-Vis (procédé photo-Fenton), le pouvoir d'oxydation est augmenté principalement dû à la photo-réduction de Fe(III) (sous sa forme monohydroxylée) en Fe (II), qui augmente la vitesse du cycle catalytique, en plus de générer un radical °OH supplémentaire (équation ci-dessous).



De plus, le procédé photo-Fenton homogène peut être amélioré en utilisant un complexe de ferrioxalate au lieu de fer libre dans l'eau. Ce composé absorbe un plus large spectre (200-400 nm) et peut donc utiliser mieux la lumière visible. On l'utilise donc pour des procédés photo-Fenton avec lumière solaire. L'utilisation du ferrioxalate [Fe(Ox)] dans le procédé photo-Fenton pour la dégradation des polluants organiques a été signalée pour la première fois par Safarzadeh-Amiri et al. (105).

Quelques études réalisées sur le traitement de l'AMX par photo-Fenton homogène sont résumées dans le Tableau I.4. La performance de ce procédé dépend principalement du pH, de la

température, du catalyseur, des concentrations de l'eau oxygénée et du composé cible. La nécessité d'acidifier le milieu est souvent mentionnée comme un des principaux inconvénients de la réaction de Fenton homogène. Cela signifie non seulement des coûts supplémentaires, provenant de la consommation de réactifs pour l'acidification et la neutralisation ultérieure, mais aussi une augmentation de la charge en sels de l'eau traitée. De nombreux travaux sur les procédés Fenton homogènes ont montré que le pH doit être compris entre 2 et 4 pour une dégradation optimale des polluants organiques (106). Il en est de même pour le procédé photo-Fenton, et plusieurs auteurs concluent qu'un pH compris entre 2,5 et 3,0 est optimal (105; 107). Cet intervalle de pH permet d'éviter la précipitation du fer (au moins pour les concentrations de fer faibles à modérées, c'est-à-dire inférieures à 1 mM), et il augmente aussi la concentration des complexes aqueux du Fe(III), mono- et dihydroxylés, qui absorbent la lumière UV plus efficacement que les complexes Fe(III) non hydroxylés.

La réaction de Fenton homogène nécessite une concentration en ions ferreux (ou ferriques) de plusieurs dizaines de ppm, ce qui est bien au-dessus des directives de l'Union Européenne en ce qui concerne les eaux de rejet, qui autorisent seulement 2 ppm (EEC List of Council Directives 76/4647). En fin de traitement, le fer est précipité par addition de soude, entraînant des coûts supplémentaires liés aux produits chimiques et à la gestion des boues ainsi formées, sans compter la perte de catalyseur (106).

Par conséquent, les scientifiques ont mis au point d'autres POA, générant moins de déchets, fonctionnant sur une plus large gamme de pH et potentiellement plus efficaces. En particulier, la photocatalyse hétérogène avec des nanoparticules d'oxydes semi-conducteurs est une voie intéressante pour pallier à ces défis

I.4.3. Elimination de l'AMX par photocatalyse hétérogène avec des nanoparticules de semi-conducteur, mécanisme des réactions

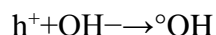
La photocatalyse hétérogène avec des nanoparticules d'oxydes semi-conducteurs est peut-être la méthode la plus efficace pour dégrader l'AMX en composés biodégradables, ainsi qu'en CO₂, H₂O et ions inorganiques (7; 102).

L'efficacité du processus photocatalytique de dégradation hétérogène est due à la fois à la nature des charges de surface portées par l'oxyde semi-conducteur et à l'état ionique des molécules

d'AMX qui vont influencer le niveau d'adsorption de ce dernier sur la surface de l'oxyde semi-conducteur. Or, le pH du milieu définit la charge de l'AMX et des groupements présents à la surface du catalyseur et affecte ainsi l'interaction électrostatique de molécules sur le catalyseur. Ceci influence la quantité de molécules adsorbées à la surface du catalyseur et par conséquent le taux de dégradation.

Ainsi D. Dimitrakopolou et al. ont constaté que l'activité photocatalytique peut être affectée par la capacité d'adsorption du photocatalyseur vis-à-vis des polluants ciblés. En effet ils ont montré que l'activité photocatalytique vis-à-vis de l'AMX d'un composite MOF/graphène oxydé à pH 6 était inférieure à celle obtenue à pH 5. La raison pourrait être due au fait que l'AMX a une charge légèrement négative à pH 6 alors qu'il est parfaitement neutre (zwitterion) à pH 5. Par conséquent, on peut s'attendre à ce que la surface du composite MOF/graphène oxide qui est chargé négativement adsorbe plus facilement l'AMX zwitterionique à pH 5 (7).

Cependant, l'influence du pH a été étudiée par Y. Belaïssa et al., dans la plage 3-11 pour un catalyseur ZnO/CuO. Ils ont montré que la dégradation est maximale à pH ~11 malgré le fait que l'AMX et le catalyseur présentent des charges négatives et que des forces répulsives existent, diminuant ainsi l'adsorption de l'AMX et donc la photo-activité (32). Dans ces conditions, la forte dégradation des antibiotiques en milieu alcalin pourrait être due à la présence d'ions OH⁻ à la surface du catalyseur, qui favoriseraient la formation de radicaux OH[°], une espèce très oxydante (108), par réaction avec des 'photoholes' selon la réaction :



En outre Y. Belaïssa et al. ont étudié l'effet de la concentration initiale sur la dégradation de l'AMX. Ils ont montré que l'efficacité de dégradation de l'AMX diminue avec l'augmentation de C₀ (Concentration initial en polluant) en raison de la quantité d'°OH produite qui est insuffisante pour dégrader l'AMX quand sa concentration dans la solution est forte. La surface du catalyseur est réduite car les sites actifs sont progressivement recouverts par les molécules AMX, entraînant une diminution de la concentration en radicaux. Ils ont donc conclu que lorsque la concentration C₀ de l'AMX augmente, la quantité de surface catalytique nécessaire pour une dégradation efficace

augmente également (32). Quelques autres études réalisées sur l'élimination de l'AMX par photocatalyse hétérogène avec des semi-conducteurs sont résumées dans le Tableau I.4.

Dans le cas de $ZnFe_2O_4$ qui est un oxyde semi-conducteur de faible band gap, la dégradation de l'AMX pourrait être réalisée par un procédé photocatalytique sous lumière visible selon un mécanisme qui serait le suivant :

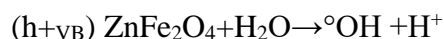
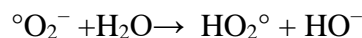
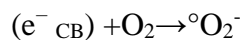
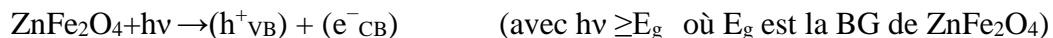


Tableau I.4: Quelques études réalisées sur le traitement de l'amoxicilline par photocatalyse hétérogène.

| Article | Concentration | Type de Catalyseur | Conditions | Résultats |
|--------------------------------|---------------|-------------------------------------|---|---|
| Trovó et al. (2008) (103) | 42 mg/L | Photo-Fenton Irradiation Solaire | $H_2O_2(1-2mM)$ + ferrioxalate ou $Fe(NO_3)$ pH = 2,5 | - L'augmentation de l' H_2O_2 a amélioré l'efficacité de l'oxydation. - 93% de dégradation après 10 min. |
| Elmolla et al. (2009) (109) | 104 mg/L | Photo- Fenton UV | $H_2O_2/Fe^{2+}=20$ pH =3 | - Dégradation après 2 min et minéralisation se produit |
| Elmolla et al. (2012) (110) | 104 mg/L | Semi-Conducteur UV | 1 g/L TiO_2 10 mg/L H_2O_2 pH =5 | - Dégradation après 30 min |
| AbaGuevoraa et al (2017) (111) | 30 mg/L | Semi-conducteur Lumière visible | 0,1g/L FeNCo doped TiO_2 (Méthode sol gel) PH=3,5 7 9,5 | - Après 240 min, La dégradation est : 58,64% 32,29% 16,6% |
| Yang et al (2017) (112) | 20 mg /L | Semi-conducteur Lumière visible | 0,6g/L MOF/graphene Oxide PH=5 | - 93% de dégradation après 120 min |
| Beilaiss et al. (2016) (32) | 100 mg/L | Semi-conducteur Lumière visible | CuO/ ZnO pH=11 | -Avec la lampe visible :70% -Avec la lumière solaire: 90% de dégradation Après 4h |

| | | | | |
|-------------------------------------|-----------|------------------------------------|--|--|
| Leong et al. (2015) (113) | 20 mg /L | Semi-conducteur Lumière visible | Pd/TiO ₂ 0,5 wt % 3,0 wt % 1,0 wt % | -Après 5h la dégradation est : 97,5% 83,4% 78,7% |
| Xiao-Qing Liu et al (2017) (114) | 100 mg /L | Semi-conducteur Lumière visible | 50mg Ag/Ag ₃ PO ₄ dans 50 ml | -80% de dégradation après 120 min |
| Fakhri et al (2015) (115) | 10 mg/L | Semiconducteur Lumière visible | 0,1 g/L Carbone doped cadmium sulfide nanoparticles pH entre 5 et 11,5% | pH=5, 40% de dégradation après 120 min -% de dégradation augmente avec l'augmentation de pH à 11 |

I.4.4. Principaux produits de dégradation de l'AMX identifiés

I.4.4.1 Dégradation naturelle de l'AMX :

Il est bien connu que la dégradation de l'AMX dans le milieu naturel (par exemple dans les eaux de surface) conduit à deux produits principaux : l'acide amoxicilloïque et l'amoxicilline pipérazine-2,5-dione. Ces composés ne présentent pas d'activité antibiotique. Cependant, l'acide amoxicilloïque pourrait avoir des propriétés allergiques potentielles (116). Quelques produits mineurs ont été obtenus après l'hydrolyse de cet acide (117). Ainsi Pérez-Parada et al. ont étudié la dégradation de l'AMX dans des conditions acides et alcalines (pH 2 et 10 respectivement) : la dégradation d'AMX a été spontanée et assez rapide dans les deux conditions. Une dégradation complète de l'AMX dans les milieux alcalins a été atteinte en 24 h, alors qu'en milieu acide, après 5 jours des résidus d'AMX étaient encore identifiés (99).

Afin d'identifier les produits de transformations (TP) naturels de l'AMX, une recherche dans la littérature a été effectuée par J. Bazzan Arsand et al.. La composition élémentaire des produits de photolyse, d'hydrolyse, de méthanolyse et de métabolisme rapportés précédemment a été compilée. Une base de données pour 52 TP possibles pour l'AMX, a été présentée. Le Tableau I.5 nous donne quelques-uns de ces composés (118).

Tableau I.5: Base de données des produits de transformation (TP) de l'amoxicilline.

| TP | m/z (exp) | m /z (theo) |
|---|-----------|---|
| AMX | 366.1116 | 366.1116 [C ₁₆ H ₁₉ N ₃ O ₅ S] ⁺ |
| AMX desaminated | 349.0849 | 349.0848 [C ₁₆ H ₁₇ N ₂ O ₅ S] ⁺ |
| Amoxicillin penilloic acid | 340.1323 | 340.1326 [C ₁₅ H ₂₂ N ₃ O ₄ S] ⁺ |
| Diketopiperazine amoxicilin | 366.1116 | 366.1118 [C ₁₆ H ₂₀ N ₃ O ₅ S] ⁺ |
| Amoxicillin penicilloic acid | 384.1226 | 384.1224 [C ₁₆ H ₂₂ N ₃ O ₆ S] ⁺ |
| Amoxicilloic acid methyl ester | 398.1378 | 398.1386 [C ₁₇ H ₂₃ N ₃ O ₆ S] ⁺ |
| 4-Hydroxyphenylglycyl amoxicilin | 515.1607 | 515.1607 [C ₂₄ H ₂₇ N ₄ O ₇ S] ⁺ |
| Amx-S-oxide | 382.1073 | 382.1073 [C ₁₆ H ₂₀ N ₃ O ₆ S] ⁺ |
| Thiazolidinecarboxylic acid | 160.0437 | 160.0444 [C ₆ H ₁₀ NO ₂ S] ⁺ |
| 4-Hydroxyphenylglycine | 168.0655 | 168.0655 [C ₈ H ₉ NO ₃] ⁺ |
| 6-Aminopenicillanic acid | 217.0636 | 217.0636 [C ₈ H ₁₂ N ₂ O ₃ S] ⁺ |
| N-pivaloyl-4-hydroxyphenylglycine | 252.1230 | 252.1230 [C ₁₃ H ₁₇ NO ₄] ⁺ |
| PP-2-OH-3-(4-OH) Phenylpiazine | 189.0654 | 189.0654 [C ₁₀ H ₈ N ₂ O ₂] ⁺ 211.0483 [M+Na] ⁺ |
| Penicillamine disulfide | 297.0943 | 297.0942 [C ₁₀ H ₂₁ N ₂ O ₄ S ₂] ⁺ |
| L-5,5-dimethylthiazolidin-4 carbonic acid | 162.0590 | 162.0589 [C ₆ H ₁₂ NO ₂ S] ⁺ |
| 2-((E)- [5-(4-hydroxy-phenyl)-3,6-dioxo-3,6-dihydropyrazin-2(1H)-ylidene methyl) amino) 3-methyl-3-sulfanylbutanoic acid | 364.0969 | 364.0967 [C ₁₆ H ₁₈ N ₃ O ₅ S] ⁺ |
| 2-[Amino(carboxy)-methyl]-5,5-dimethyl-1,3-thiazolidine-4-carboxylic acid | 235.0755 | 235.0753 [C ₈ H ₁₅ N ₂ O ₄ S] ⁺ |
| Dehydrocarboxylated AMX penilloic acid | 316.1100 | 316.1096 [C ₁₄ H ₁₉ N ₃ O ₂ NaS] ⁺ |
| 2-Amino-2-(4hydroxy-phenyl)-N-[(Z)-3-(4-hydroxyphenyl)-2-oxo-2,3,6,7-tetrahydro-1H-1,4-diazepin-5-yl] methylidene] -acetamide | 381.1560 | 381.1560 [C ₂₀ H ₂₁ N ₄ O ₄] ⁺ |
| Amoxicillin penicilloaldehyde | 209.0921 | 209.0921 [C ₁₀ H ₁₂ N ₂ O ₃] ⁺ |
| Amoxicillin penaldic acid | 253.0819 | 253.0819 [C ₁₁ H ₁₂ N ₂ O ₅ S] ⁺ |
| Photolysis product III | 354.1132 | 354.1132 [C ₁₅ H ₂₀ N ₃ O ₅ S] ⁺ |
| Photolysis product V | 400.1172 | 400.1172 [C ₁₆ H ₂₂ N ₃ O ₇ S] ⁺ |
| Photolysis product VI | 383.090 | 383.090 [C ₁₆ H ₁₉ N ₂ O ₇ S] ⁺ |
| Photolysis product VII | 310.1219 | 310.1219 [C ₁₄ H ₂₀ N ₃ O ₃ S] ⁺ |
| Photolysis product VIII | 231.0434 | 231.0434 [C ₈ H ₁₁ N ₂ O ₄ S] ⁺ |
| Photolysis product IX | 428.0758 | 428.0758 [C ₁₆ H ₁₈ N ₃ O ₂ S] ⁺ |
| Photolysis product X | 176.0375 | 176.0375 [C ₆ H ₁₀ NO ₃ S] ⁺ |
| Photolysis product XI | 294.1270 | 294.1270 [C ₁₄ H ₂₀ N ₃ O ₂ S] ⁺ |
| Photolysis product XII | 412.0811 | 412.0811 [C ₁₆ H ₁₈ N ₃ O ₈ S] ⁺ |

I.4.4.2 Dégradation de l'AMX lors des POA

L'identification des principaux produits de dégradation générés pendant le traitement par photo-Fenton a été réalisé par A. G. Trovo et al (119) afin de proposer une voie de dégradation et évaluer les intermédiaires qui contribuent éventuellement à la toxicité. L'analyse par LC-TOFMS a permis de détecter et d'identifier seize intermédiaires lors de la dégradation de l'AMX par le procédé photo-Fenton. Les principaux fragments observés dans les spectres de masse de chaque intermédiaire sont indiqués parmi ceux-ci des intermédiaires, quinze ont été détectés lors de l'utilisation de FeSO_4 , alors que seulement onze ont été détectés avec FeO_x à partir de l'AMX.

Il existe trois voies possibles pour la dégradation de l'AMX. La première est l'hydroxylation (conséquence de la réaction directe avec les radicaux HO°), représentée dans la Figure I.10 et qui peut se produire dans différentes positions, conduisant aux cinq intermédiaires, C5, C7, C11, C15 et C16. De un (C5 et C7) à quatre groupes hydroxyle (C11) sont ajoutés à la molécule d'AMX (cf. Figure I.10). Tous ces intermédiaires présentent en LC-TOFMS le fragment à $m/z = 160.0431$, ce qui correspond au cycle thiazolidine ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO}_2\text{S}$). La présence du même fragment dans le spectre de masse de l'AMX indique que cette partie reste inchangée et donc l'attaque des radicaux hydroxyles devrait se produire aux positions dans la molécule d'AMX plus susceptible de subir une attaque électrophile, c'est-à-dire le cycle aromatique ou l'atome d'azote. La différenciation des isomères C5 et C7 a été possible principalement grâce à la présence de fragment à $m/z = 189$. Ce fragment observé pour C7, qui correspond à la formule $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$, indique que l'attaque des HO° a eu lieu sur l'atome d'azote. Ce fragment est également présent dans C15.

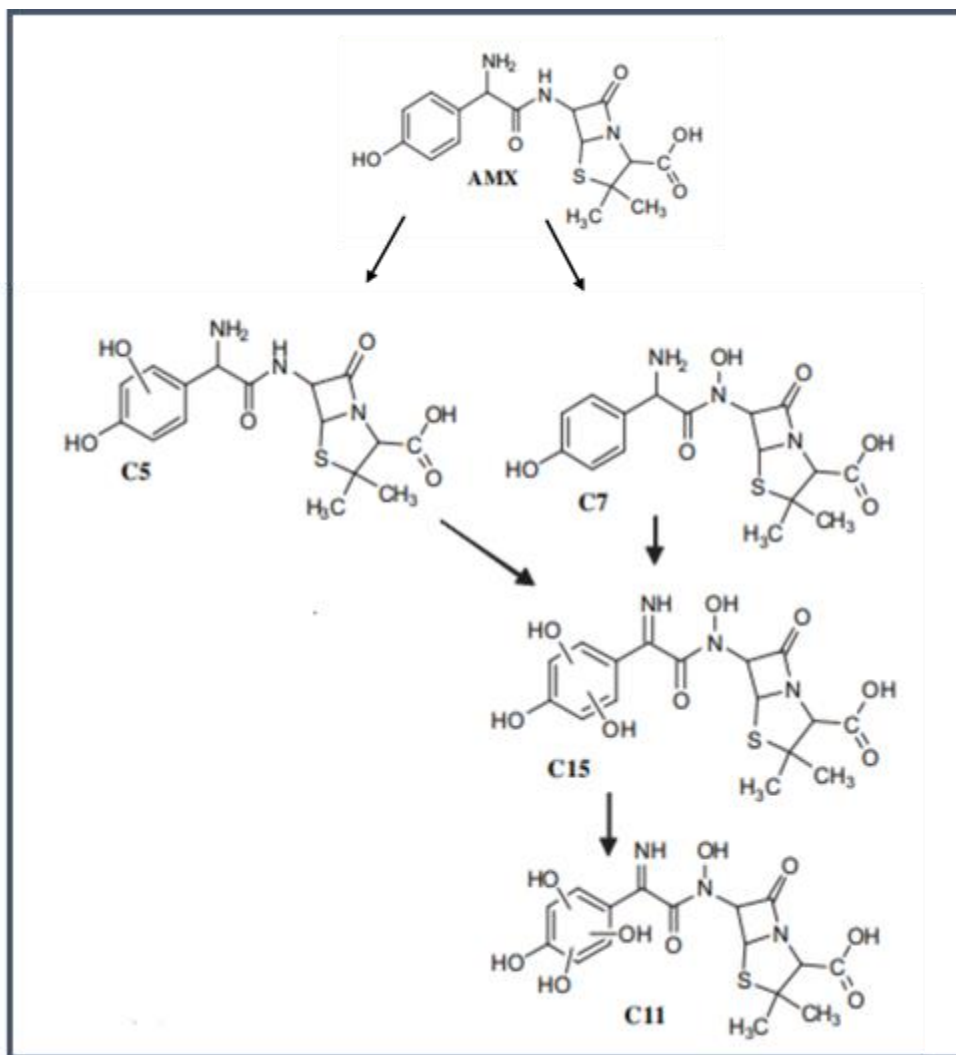


Figure I.10: Voie de dégradation (photo-Fenton) de l'AMX en présence de différentes espèces de fer (119) : réactions d'hydroxylation

Une deuxième voie de dégradation correspond au réarrangement du cycle β -lactame à quatre chaînons (Figure I.11) en un cycle à cinq chaînons et qui donne les stéréoisomères de l'acide pénicilloïque à $m/z=384$ ($C_6H_{11}N_2O_6S$) (C1 et C2), et une série de dérivés (C3, C4, C6, C8, C9 et C12), qui ne présentent pas de cycle β -lactame. C1 et C2 ont déjà été signalés comme des produits d'hydrolyse. Une autre réaction de décarboxylation donne les intermédiaires à m/z 340 ($C_{15}H_{22}N_3O_4S$), (C3 et C4), qui ont également été détectés comme produits d'hydrolyse. L'oxydation des groupes méthyle dans le cycle thiazolidine a été mis en évidence par l'identification des intermédiaires C8 et C9. C8 montre une augmentation du nombre d'insaturations (DBE) d'une unité par rapport à C3/C4, tout en ayant un atome d'oxygène

supplémentaire. La présence des fragments à $m/z=293$ ($C_{14}H_{17}N_2O_3S$), $m/z=159$ ($C_6H_{11}N_2OS$) et $m/z=130$ (C_5H_8NOS), provenant de la décarboxylation et du clivage subséquent de la molécule, confirme cette proposition de structure pour C8. Le composé C9 a été proposé comme provenant de la décarboxylation de C8. Cependant, la fragmentation rare observée dans le spectre de masse ne peut pas confirmer cette structure. Par la suite, le clivage de la liaison entre l'azote du groupe amino et le groupe carbonyle (non montré) est mis en évidence par le composé C10 ($m/z=231.0435$; $C_8H_{11}N_2O_4S$). Le clivage réduit le DBE de 8,5 à 4,5, en raison de la perte du cycle aromatique et de la double liaison du groupe carbonyle. L'intermédiaire généré suivant (C13), présente une différence de 2 DBE par rapport à C10, en raison de la perte du groupe CO et du cycle β -lactame à quatre chaînons. Ce composé pourrait être également généré par le clivage de la molécule C8.

Enfin, la troisième voie de dégradation de l'AMX (non montrée) conduit à la formation de C14 (amoxicilline dicétopipérazine 2',5'), un dérivé d'AMX généré par l'ouverture du cycle β -lactame avec un nouvel arrangement de la molécule.

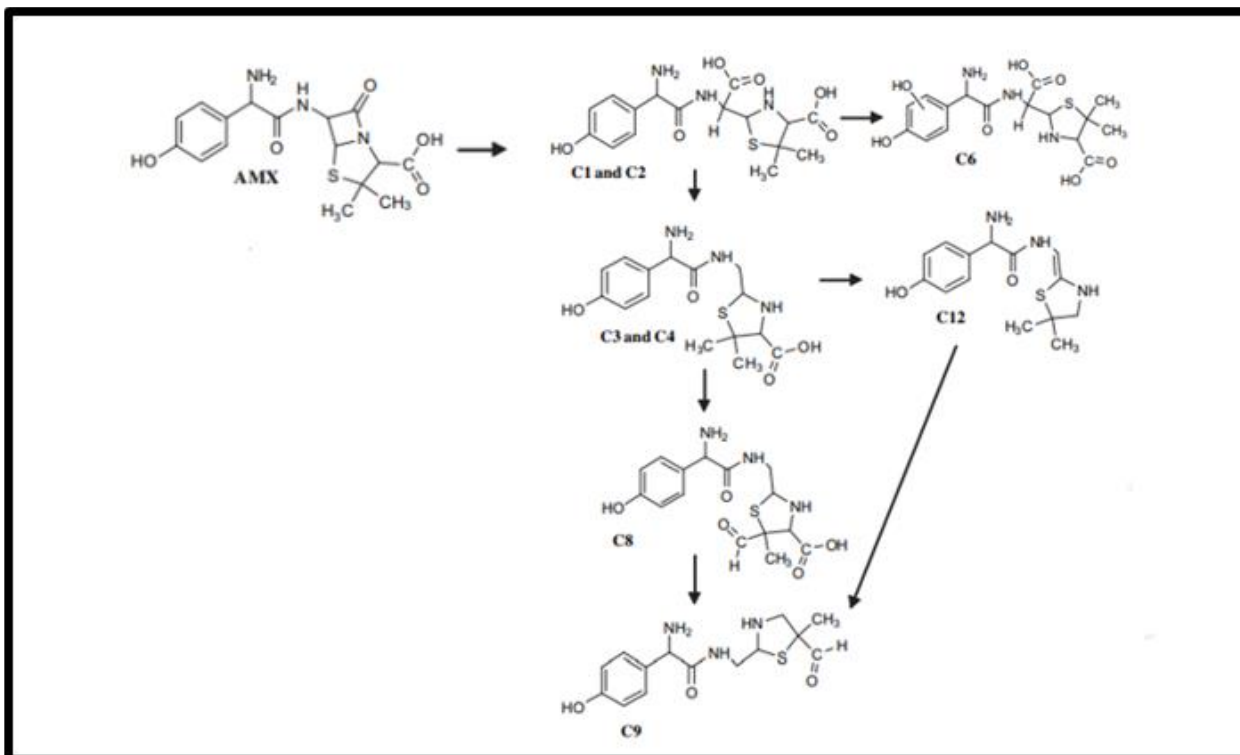


Figure I.11: Voie de dégradation (photo-Fenton) de l'AMX en présence de différentes espèces de fer: réarrangement et oxydation du cycle β -lactame (119).

I.5. Inactivation bactérienne par photocatalyse hétérogène

En 1985, Matsunaga et al. ont rapporté la première application de la photocatalyse utilisant TiO_2 pour l'inactivation des bactéries (120).

L'utilisation de semi-conducteurs comme matériaux antibactériens s'est avérée être une méthode efficace. Le sulfure de zinc est un important semi-conducteur avec une bande interdite de 3,8 eV (121; 122). Le sulfure de zinc a un grand potentiel en tant que semi-conducteur antibactérien en raison de ses bandes de conduction et de valence relativement plus profond par rapport à d'autres semi-conducteurs, y compris le TiO_2 et le ZnO (123; 124).

S. Damian et al (125) ont préparé des nanocristaux de ZnS par micro-ondes, puis ils ont testé ces matériaux pour l'activité photocatalytique antibactérienne contre *E. Coli*, *S. Aureus* et *P. Aerginosa*. Ils ont testé l'activité antibactérienne sur un milieu de culture bactérienne solide dans lequel deux charges différentes de ZnS ont été dispersées 0,25 ; 0,75 % p/p. Avec une charge de 0,25 % p/p, dans l'obscurité, *S. aureus* et *E. coli* ont développé des colonies, mais sur les plaques exposées à la lumière, la croissance de *S. aureus* était partiellement inhibée alors que la croissance des colonies d'*E. Coli* était complètement inhibée. Il s'agit d'une indication d'action photocatalytique bactériostatique et/ou bactéricide de ZnS . À 0,75 % p/p de charge en ZnS , l'inhibition bactérienne d'*E. Coli* et de *S. Aureus* a été observée en présence de lumière et d'obscurité. Cependant aucun effet n'est observé sur la croissance de *P. Aerginosa*, une espèce résistante à de nombreux agents antibactériens. Puis ils ont testé une référence, (un photocatalyseur commercial ZnS), qui n'a pas montré une propriété antibactérienne.

Les auteurs ont également testé l'activité antibactérienne de ZnS en suspension pour détecter d'éventuels effets bactéricides du matériau. 10 mg de photocatalyseur est mis en suspension dans 4,5 mL de DSLM, inoculés avec 10^5 CFU des bactéries *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli*. Après 5 heures d'exposition à la lumière (puissance 60 watts), on observe une réduction de 88% la quantité initiale de bactéries. Donc ce matériau (ZnS) est à la fois bactériostatique et bactéricide, empêchant les bactéries de se développer à la surface et tuant les bactéries présentes. Le dioxyde de titane, TiO_2 est le photocatalyseur le plus largement étudié. Son action bactéricide a été démontrée (126). L'efficacité globale du TiO_2 sous la lumière solaire est cependant limitée à l'activité UV, qui ne représente qu'environ 4% de l'énergie solaire à la surface de la Terre. Par conséquent, des efforts de recherche considérables ont été déployés pour déplacer le spectre d'absorption du TiO_2 vers la région visible du spectre électromagnétique. Différentes approches

ont été tentées, y compris le dopage du TiO₂ avec l'azote (127), azote-argent (128; 129), azote-cuivre (130), soufre (131; 132), carbone (133) nickel (134), cuivre (134) et plus récemment un dépôt sur du graphène (135). La diminution du taux de recombinaison électron-trou de ce dernier type de matériaux explique son activité accrue. La réaction de O₂ absorbé en surface conduit au radical superoxyde protoné, HO₂[°] qui fonctionne comme l'anion superoxyde ([°]O₂⁻) pour inactiver les cellules bactériennes.

Ces TiO₂ dopés avec du carbone ont été préparés et analysés pour leur inactivation de diverses souches de bactéries telles que *Staphylococcus aureus*, *Bacillus Subtilis*, *Escherichia Coli*, *Salmonella Typhimurium* et *Micrococcuslylae*. Des exemples de l'efficacité antibactérienne de ces matériaux sont présentés sur la Figure I.12.

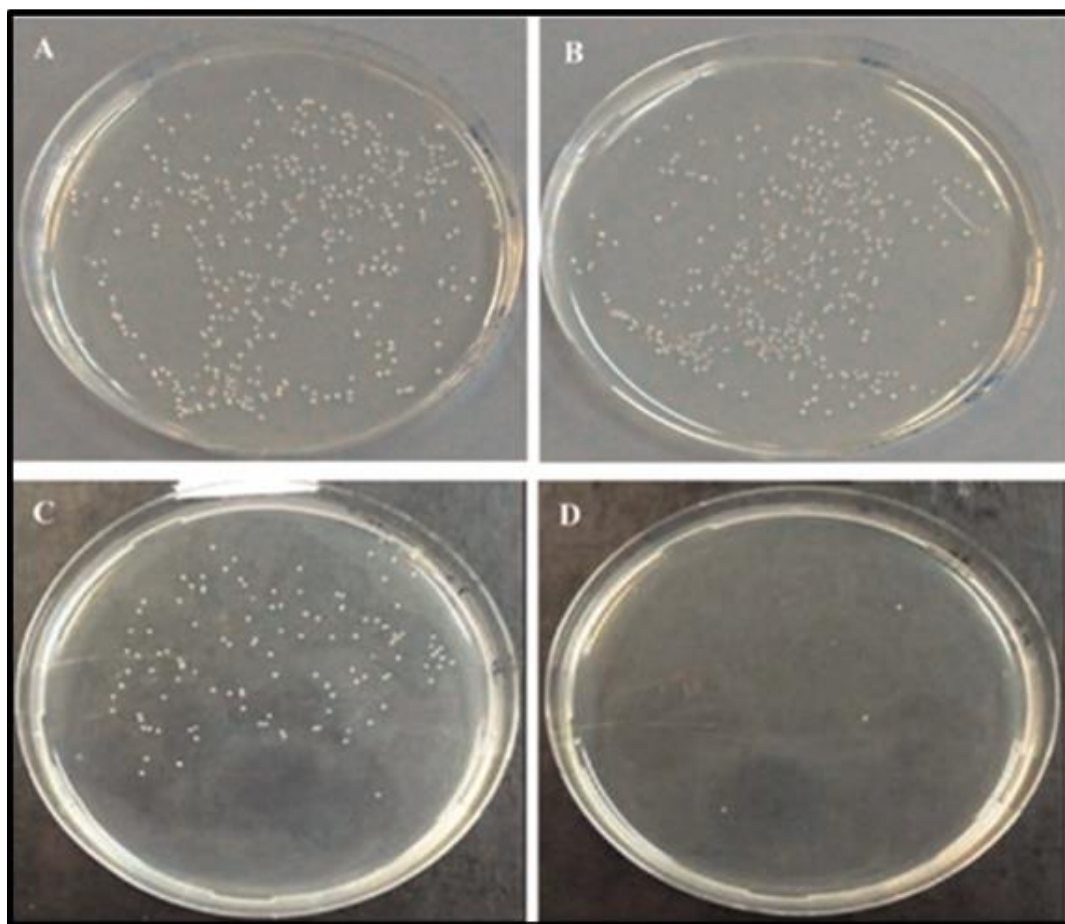


Figure I.12: Exemple d'action antibactérienne (*S.Aureus*) des photocatalyseurs à l'oxyde de titane. (A) TiO₂ sans lumière. (B) Hétérojonctions TiO₂ –C dopées sans lumière. (C) Catalyseur TiO₂ avec irradiation à la lumière visible. (D) Hétérojonctions TiO₂ –C dopées avec irradiation à la lumière visible (133).

Il est largement admis que le mécanisme de destruction photocatalytique des bactéries commence par un endommagement de la membrane cellulaire, entraînant la mort cellulaire (136). Par la suite, les débris cellulaires sont oxydés par des réactions photocatalytiques. Le groupe de Pulgarin a rapporté de façon très détaillée les effets du dopage à l'azote et au soufre du TiO₂ et sa destruction d'*E. Coli*. Les auteurs ont suggéré qu'un système de co-dopage de TiO₂ utilisant la thiourée comme source d'azote et de soufre était un système viable pour la destruction de l'*E. Coli* (137; 138). Les auteurs ont pu conclure de leur étude que c'est la nature du dopage (N-dopage substitutif ou interstitiel et S-dopage cationique ou anionique), l'hydroxylation de surface et la taille des particules qui jouent un rôle dans la formation des ROS. Le groupe a suggéré que sous irradiation par la lumière visible, c'est la formation d'un radical anion superoxyde O²⁻ et d'oxyde singulet (¹O₂), produits par un électron photo-promu à partir des états localisés N et S, qui serait responsable de l'inactivation de l'*E. Coli*. En outre Etcheri et al. (139) ont rapporté que l'hétérojonction TiO₂ dopée par un carbone dans le rapport 80/20 entraîne l'inactivation suffisante de *S. Aureus* sous irradiation par la lumière visible. La formation de niveau d'énergie supplémentaire par les ions carbonate a entraîné une diminution importante de la largeur de la bande interdite conduisant à des activités photocatalytiques et antibactériennes supérieures.

Non seulement ZnS et TiO₂ mais encore ZnO est un agent antibactérien prometteur. En particulier, les NP de ZnO présentent de bonnes performances bactéricides sur des bactéries à Gram positif et à Gram négatif. Cependant, le mécanisme antibactérien précis du ZnO n'est pas entièrement compris, mais serait dû à la génération de ROS, et à la libération d'ions Zn²⁺ entraînant le dysfonctionnement de la membrane cellulaire et l'internalisation des NP. La plupart des chercheurs (140; 141), soulignent que la toxicité du ZnO pour les bactéries est attribuée à la génération des espèces réactives oxygénées (ROS). La toxicité des ROS vis-à-vis des cellules est due aux dommages sur les des constituants cellulaires, tels que l'ADN, les lipides et les protéines. Lorsque le ZnO est irradié par la lumière avec l'énergie appropriée, l'électron sera activé et transféré de VB à CB pour la réaction de réduction, tandis que la formation simultanée de (h⁺) sera transférée à VB pour l'oxydation. °O₂⁻ est généré lorsque l'électron réagit avec O₂ par un processus réducteur. Le h⁺ réagit soit avec l'eau et/ou les ions hydroxyde (OH⁻) pour générer °OH par un processus oxydatif. L'Oxygène Singulet (¹O₂) est un autre oxydant fort et peut-être produit indirectement par les réactions aqueuses de °O₂⁻. °OH est le plus réactif des radicaux, parce qu'il réagit rapidement avec les biomolécules organiques, y compris les acides nucléiques, les lipides et

les glucides, protéines, ADN et acides aminés. Le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) est également un oxydant qui peut être produit par recombinaison de deux radicaux $^{\circ}\text{OH}$. $^1\text{O}_2$ peut aussi endommager les tissus, causant l'oxydation et la dégradation des biomembranes. Enfin, $^{\circ}\text{O}_2^-$ induit des effets biologiques significatifs, bien que $^{\circ}\text{O}_2^-$ n'est pas un oxydant aussi fort qu' $^{\circ}\text{OH}$ et $^1\text{O}_2$.

De plus, la toxicité du ZnO, qui est partiellement soluble en phase aqueuse, est aussi attribuée aux ions Zn^{2+} , libérés dans la solution. Les ions Zn^{2+} , peuvent être adsorbés à la surface de la bactérie ; l'interaction entre les ions Zn^{2+} et la membrane cellulaire bactérienne conduira à l'accumulation d'ions dans les cellules bactériennes. Les ions Zn^{2+} pénètrent facilement dans les bactéries et interagissent avec les groupes fonctionnels des protéases bioactives, comme les sulfhydriles, les amines et groupe hydroxyle pour modifier la structure et la performance des protéases qui détruisent les bactéries en raison d'un métabolisme déséquilibré (142). Un troisième mode d'action antibactérienne des NP de ZnO qui sont chargées positivement résulte du fait que ces NP seraient attirées électrostatiquement par les membranes bactériennes chargées négativement (143), s'adsorbant fortement sur la membrane bactérienne, ce qui entraîne une déformation importante de la cellule et la destruction de la bactérie par bactériolyse (144; 145) Par conséquent, l'origine de la toxicité provient de l'interaction entre les NP de ZnO et la paroi cellulaire. Cette interaction n'est pas seulement due à l'interaction d'attraction électrostatique mentionnée plus haut, mais qui implique aussi d'autres faibles interaction comme les forces de Van der Waals, ou les interactions hydrophobes (146).

Conclusions

Dans ce chapitre bibliographique, nous avons condensé les données qui nous semblent nécessaires à une bonne compréhension de ce travail de thèse, en introduisant :

- Les procédés d'oxydation avancée, purement chimique en phase homogène (Fenton) et hétérogène (hétéro-Fenton), ou photocatalytiques effectuée sous lumière UV ou visible, en présence d'un catalyseur homogène (photo-Fenton) ou hétérogène (semi-conducteurs).

- Les semi-conducteurs utilisés en photocatalyse UV ou visible, tels que l'oxyde de titane, de zinc ou les oxydes de fer, éventuellement dopés, supportés ou en combinaison.

- Les molécules dont la non-dégradation dans les eaux usées devient un sujet d'actualité, en particulier les antibiotiques. Parmi les molécules d'antibiotiques possibles, nous avons choisi de travailler sur l'amoxicilline, antibiotique de la famille des pénicillines de spectre très large, très utilisé en médecine humaine et qui a été retrouvée dans des eaux usées. Nous avons présenté l'efficacité des semi-conducteurs sur la dégradation de l'amoxicilline ainsi que les principaux produits de dégradation identifiés en milieu naturel ou lors des POA.

- Les semi-conducteurs étudiés comme photocatalyseurs et utilisés dans des applications d'activité antimicrobienne.

- Les phases actives de type spinelle qui nous ont semblé intéressantes en catalyse. Comme les pérovskites, ces phases minérales contiennent au moins deux types de cations à des degrés d'oxydation différents. Par exemple, la structure spinelle de l'oxyde fer contient des cations Fe(II) et Fe(III). Ces cations peuvent être environnés de sites cristallographiques tétraédriques ou octaédriques, délimités par les ions oxygènes, O^{2-} . Les cations peuvent être échangés par différents, des ions divalents Ni(II), Co(II), Cd(II), Zn (II) ou trivalents Cr(III) dont certains ont été introduits lors de la thèse de Nabil Tabaja (2015).

- La majeure difficulté associée à ces oxydes et à leur utilisation en photocatalyse lorsqu'ils sont utilisés comme catalyseurs dans l'eau est un phénomène de « leaching », un passage en solution d'ions réduits Fe(II) qui sont ensuite réoxydés en ions Fe(III) isolés et en colloïdes dans le cas des oxydes de fer. Dans la mesure où nous nous souhaitons nous intéresser aux propriétés des solides et dans la mesure où nous avons observé dans le travail de thèse de Nabil Tabaja que les % d'ions libres en solution étaient forts pour des oxydes de fer (de l'ordre de 10% après 1400 min de test à 18°C) (147) et faibles pour une ferrite de Zn (moins de 2%), c'est sur cette phase et cette composition chimique que nous avons centré ce travail de thèse.

- Sur la base de cette recherche bibliographique nous avons mis au point des méthodes de synthèse, pour obtenir des nanoparticules de ferrite de zinc ($ZnFe_2O_4$), de tailles et de formes différentes, premièrement par coprécipitation puis par synthèse hydrothermale. Nous avons mis également au

point des méthodes afin d'obtenir des NP d'oxydes supportées soit sur des grains de silice SBA-15, soit sur des supports carbonés.

Chapitre II: Préparation, caractérisation des matériaux catalytiques et tests de réactivité

Ce chapitre contient une description détaillée de différentes méthodes de synthèse de nanoparticules d'oxydes de fer, de zinc et de ferrite de zinc qui ont été préparées et utilisées dans les tests photo-catalytiques dont les résultats seront détaillés dans les Chapitres III, IV et V.

Leurs caractérisations structurales seront abordées à partir de différentes techniques de caractérisation physico-chimiques: Microscopie électronique en transmission (MET) et en Balayage (MEB), diffraction des rayons X (DRX). Leurs propriétés optiques seront abordées par spectroscopie UV visible. Leurs surfaces spécifiques et leurs volumes poreux seront étudiés par physisorption d'azote.

Ce chapitre comprend aussi les détails expérimentaux qui sont relatifs aux tests de réactivité qui ont été effectués. Nous avons travaillé sur la décomposition de molécules d'un antibiotique (l'amoxicilline) en milieu aqueux, à pH proche de la neutralité, pour limiter le fait que la lixiviation des supports et des NP d'oxydes (par corrosion) ne conduisent à la formation de précipités d'hydroxydes métalliques sous la forme de colloïdes. Notre choix s'est porté pour un pH de 5 car l'amoxicilline est stable à ce pH (148). La technique utilisée pour identifier les produits de dégradation ainsi que leurs concentrations respectives est la chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC).

Dans la mesure où la réaction a lieu avec une participation de radicaux libres $^{\circ}\text{OH}$, $\text{O}^{2-\circ}$ et HO_2° et que de tels radicaux sont capables d'attaquer les parois d'organismes vivants comme des bactéries, il nous a semblé intéressant de vérifier si les solides que nous avons préparés avaient aussi une activité antibactérienne et nous avons travaillé avec les bactéries de la souche, *Staphylococcus epidermidis*.

II.1. Réactifs chimiques

Tous les réactifs utilisés dans ce travail ont été achetés chez Prolabo, Normapur ou Sigma- aldrich. Ils sont regroupés dans le Tableau II.1.

Tableau II.1: Liste des réactifs.

| Réactifs | Formule | Pourcentage de pureté | Fournisseur |
|--|--|--|--|
| Nitrate de fer | $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ | 98% | SIGMA-ALDRICH |
| Chlorure de fer | $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 99% | PROLABO NORMAPUR |
| Nitrate de Zinc | $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 98% | PROLABO NORMAPUR |
| Chlorure de zinc | ZnCl_2 | 98% | SIGMA-ALDRICH |
| Acide chlorhydrique | HCl | 35% | SIGMA-ALDRICH |
| Acide sulfurique | H_2SO_4 | 95,0-98,0% | SIGMA-ALDRICH |
| Hydroxyde de Sodium | NaOH | | SIGMA-ALDRICH |
| Poly (éthylène glycol) block-poly(propylène glycol)- block poly(ethylene glycol) | $\text{CH}_3(\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O})_{20}-(\text{CH}_3\text{CH}-\text{CH}_2\text{O})_{70}-$ $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{20}\text{CH}_3$ | | Pluronic (P123) ALDRICH Chemistry ou BASF CAS 9003-11-6 |
| Poly (éthylène glycol) block-poly(propylène glycol)- block poly(ethylene glycol) | $\text{CH}_3(\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O})_{13}-(\text{CH}_3\text{CH}-\text{CH}_2\text{O})_{30}-$ $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{13}\text{CH}_3$ | Moins de 10 % en masse d'éthylène glycol par proton NMR | Pluronic (L64) ALDRICH Chemistry ou BASF CAS 9003-11-6 |
| Poly (éthylène glycol) block-poly(propylène glycol)- block poly(ethylene glycol) | $\text{CH}_3(\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O})_{19}-(\text{CH}_3\text{CH}-\text{CH}_2\text{O})_{43}-$ $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{19}\text{CH}_3$ | Moins de 18,8% en masse d'éthylène glycol par proton NMR | Pluronic (P84) ALDRICH Chemistry ou BASF CAS 9003-11-6 |
| Amoxicilline | $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_5\text{S}$ | | SIGMA- ALDRICH |
| Tetraéthylorthosilicate (TEOS) | $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ | 98% | SIGMA- ALDRICH |
| Graphite | C Pulvérisé Tamis 400 | | SIGMA- ALDRICH CAS 7782-42-5 |
| Cyclohexane | C_6H_{12} | 99,5% | SIGMA- ALDRICH |

II.2. Préparation des échantillons solides

II.2.1. Synthèse de nanoparticules de ZnFe₂O₄ supportées sur silice

II.2.1.1 Synthèse du support SBA-15 dans un milieu fortement acide (2 mol L⁻¹ HCl)

La synthèse est effectuée par la méthode sol-gel en utilisant le tétraéthoxysilane (TEOS) comme précurseur moléculaire de la silice et un copolymère tribloc de type Pluronic P123 (2 chaînes hydrophiles et une chaîne hydrophobe) comme surfactant. Nous avons dilué cet agent organique dans des solutions aqueuses d'acide chlorhydrique concentré en gardant des proportions relatives de HCl, de TEOS et de P123 constantes, proches de celles préconisées par Sayari et al. (149). Un volume de 2150 mL d'une solution aqueuse de HCl (de concentration à 2 mol. L⁻¹) est préparé à partir d'une solution commerciale d'acide à 37% en poids. Le thermostat lié au réacteur est réglé à 35°C et l'agitateur mécanique est mis en rotation à une vitesse de 160 t.min⁻¹.

Après dissolution de 71,78 g de P123, on ajoute 168 mL de TEOS goutte à goutte avec une vitesse d'addition de 2 mL min⁻¹ à l'aide d'une pompe péristaltique. L'agitation est réglée à 100 tours par min (rpm) et l'agitation est arrêtée directement après l'ajout complet du TEOS (149). La température est maintenue à 35 °C dans les conditions statiques (bêcher ouvert pour permettre l'évaporation de l'alcool formé par l'hydrolyse du TEOS). Après 24 heures à 35°C, on récupère les grains blancs qui ont précipité, remis en suspension dans 800 mL de la liqueur de synthèse. On fait un traitement hydrothermal à 130 °C dans une étuve, dont la température initiale est fixée à 130 °C. Les bombes hydrothermales sont en acier inoxydable et sont chemisées de polytétrafluoroéthylène (marque déposée Teflon®, PTFE), et on a fait un autre traitement hydrothermal à 90 °C en flacons de matière Nalgène. Après 24 heures de traitement, les autoclaves sont laissés à refroidir jusqu'à température ambiante et ouvertes. La poudre est récupérée par filtration sur papier et lavée avec de l'eau distillée (3 L). La poudre humide est séchée 24 h à l'air, puis calcinée à 500 °C pendant 4 h après une montée à 5 °C/min.

II.2.1.2 Préparation des catalyseurs contenant soit des NP de ferrite de zinc, soit de l'hématite en utilisant les grains de SBA-15

La technique à double solvants (2S) a été utilisée pour disperser des sels précurseurs, mélanges de chlorures (de fer et de zinc) ou de nitrate (de fer et de zinc). Les nanoparticules de ferrite de zinc sont principalement répliquées dans les pores de silices SBA-15 lorsque des nitrates sont employés. Inversement des précurseurs chlorures conduisent principalement à des nanoparticules d'hématite formées à l'extérieur des grains. Les deux familles de nanoparticules seront ensuite décrites par les appellations internes et externes. Le cyclohexane (CYC) a été utilisé comme solvant organique hydrophobe et des solutions aqueuses de concentrations fixes (2 mol. L⁻¹) contenant les sels désirés (Fe^{III} et Zn^{II}), Fe(NO₃)₃.9H₂O, Zn(NO₃)₂, FeCl₃.6H₂O et ZnCl₂.

En résumé, 1 g de la silice SBA-15, précédemment préparée, et fraîchement calcinée, a été mis en suspension dans un mortier dans 75 mL du solvant organique, le cyclohexane. Des solutions aqueuses des sels précurseurs contenant le fer et le zinc ont été ajoutées goutte-à-goutte. Les volumes des solutions aqueuses ajoutées sont égaux aux volumes poreux des silices utilisées alors que leurs concentrations sont calculées pour obtenir les proportions désirées de chacun des deux ions (2 Fe^{III} et 1 Zn^{II}). Après moins de 10 min de contact, la fraction solide et la solution sont séparées par décantation. Le solide récupéré est ensuite laissé à sécher sous hotte dans les conditions ambiantes pendant au moins 12h avant d'être calciné. La calcination a été systématiquement effectuée à l'air avec une montée en température de 2°C/min jusqu'à 700°C dans un four à moufle avec une vitesse de 2°C par min pour convertir les sels dispersés en oxydes et en conservant de petites dimensions. La température finale de 700 °C a été déterminée avec une précision de ± 5 °C par un thermocouple secondaire installé dans le four à moufle. Les solides calcinés ont été directement trempés, c'est-à-dire amenés brusquement de 700 °C à la température ambiante.

Les volumes poreux de cet échantillon obtenu par une première imprégnation et une calcination a été ensuite mesuré par physisorption d'azote puis une deuxième imprégnation et calcination toujours par des solutions aqueuses de fer et de zinc des mêmes sels et avec une concentration 2 mol. L⁻¹ et un volume égal au volume poreux mesuré a été effectuée. De même une troisième imprégnation avec une troisième calcination a été effectuée.

Finale­ment, six échantillons ont été obtenus, trois échantillons ont été préparés en utilisant le chlorure de fer et le chlorure de zinc comme précurseurs (Fe et Zn/SBA-15_Chlorure première, seconde et troisième imprégnations) et trois échantillons ont été préparés en utilisant le nitrate de fer et le nitrate de zinc comme précurseurs (Fe et Zn/SBA-15_Nitrate première, seconde et troisième imprégnations). Le Tableau II.2 regroupe les conditions de préparation des échantillons qui seront appelés 2S (x) où x représente le nombre d'imprégnations-calcinations.

Tableau II.2: Conditions de préparation des échantillons 2S (x).

| Echantillon | Calcination | Volumes de pores accessibles (cm ³ .g ⁻¹) | Volum­e de solution aqueuse de fer utilisée (cm ³) | Volum­e de solution aqueuse de zinc utilisée (cm ³) | % de pores occupés |
|---|-------------------------------|---|---|--|--------------------|
| SBA-15 HT 90°C, 24h Flacon polypropylène | Calcination fraîche 500°C | 0,96 | 0,640 | 0,320 | 0 |
| Fe Zn/SBA-15, Chlorure | 2S (1) Calcination à 700°C | 0,77 | 0,510 | 0,260 | 80 |
| | 2S (2) Calcination à 700°C | 0,64 | 0,428 | 0,214 | 67 |
| | 2S (3) Calcination à 700°C | 0,45 | | | 47 |
| SBA-15' HT 130°C, 24h Autoclave, gainé Téflon® | Calcination fraîche 500°C | 0,89 | 0,591 | 0,295 | 0 |
| Fe Zn/SBA-15', Nitrate | 2S (1) Calcination à 700°C | 0,70 | 0,467 | 0,233 | 79 |
| | 2S (2) Calcination à 700°C | 0,56 | 0,376 | 0,188 | 63 |
| | 2S (3) Calcination à 700°C | 0,50 | | | 57 |

II.2.2. Synthèse de nanoparticules de ferrite de zinc (ZnFe_2O_4) non supportées (coprécipitation ou synthèse hydrothermale)

La synthèse des nanoparticules de ferrite de zinc non supportées a été basée sur la méthode de K. Ramamurthi et al (150) en modifiant certains paramètres expérimentaux. Dans les travaux publiés, un rapport (1 :1) entre les sels précurseurs de Fe et Zn a été utilisé et les surfactants choisis étaient le polyéthylène glycol, PEG et le bromure de cétylammonium, CTAB. Dans notre méthode, nous avons initialement utilisé un rapport (2 :1) Fe et Zn sans ajout de surfactant. Nous avons utilisé un ballon tricol muni de deux ampoules d'addition et d'un réfrigérant. Puis, ces synthèses ont été reproduites en utilisant les surfactant L64, P123 et P84.

Typiquement, la coprécipitation a été effectuée en mélangeant 50 mL d'une solution de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ à 0,45 mol. L^{-1} avec 1 mL de solution NaOH à 10 mol L^{-1} en agitant pour former un précipité d'hydroxyde ferrique, de couleur marron ($\text{Fe}(\text{OH})_3$). Le mélange a été ensuite chauffé à 35°C puis 50 mL d'une solution de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ à 0,225 mol/L et 9 mL d'une solution de soude NaOH à 10 mol. L^{-1} ont été ajoutés goutte à goutte à l'aide de deux ampoules (Figure II.1). Ensuite, la température a été montée à 60°C et laissée pendant une heure. À la fin de la réaction, le pH de la solution a été mesuré avec un papier pH, le pH ainsi contrôlé est compris entre 10 et 12. Le produit a été récupéré par centrifugation à 6000 rpm pendant 10 minutes puis lavé une fois à l'eau distillée suivi par deux lavages à l'éthanol. Finalement, le solide a été récupéré et séché à 60°C pendant 12 heures. Dans le cas où on a utilisé le surfactant L64, celui-ci a été ajouté sur la solution de nitrate de fer jusqu'à ce qu'il se dissolve et la même démarche précédemment décrite a été suivie. Afin d'obtenir une surface maximale et un échantillon possédant le réseau poreux le plus ordonné possible, trois teneurs différentes de surfactant L64 ont été utilisées ($m = 0,5, 1,8$ et 3,6 g). La teneur de 3,6 g a été calculée à partir de la concentration du surfactant dans les synthèses de silice SBA-15.

Pour obtenir des matériaux poreux en supprimant le surfactant, on a eu recours à la calcination. La calcination est un procédé thermique qui permet d'éliminer de manière efficace la matière organique qui est présente dans un matériau hybride. Ainsi, le culot solide obtenu est calciné à 500°C durant 6 h après une montée en température à 2° C /min.

Nous avons de plus utilisé un protocole de synthèse des NP non supportées par voie hydrothermale. Dans ce type de synthèse, les sels de fer et de zinc hydratés sont d'abord solubilisés dans de l'éthanol. La solution obtenue est ensuite chauffée à 180°C pendant 20 h dans un autoclave gainé de téflon® de 120 mL sous pression autogène.

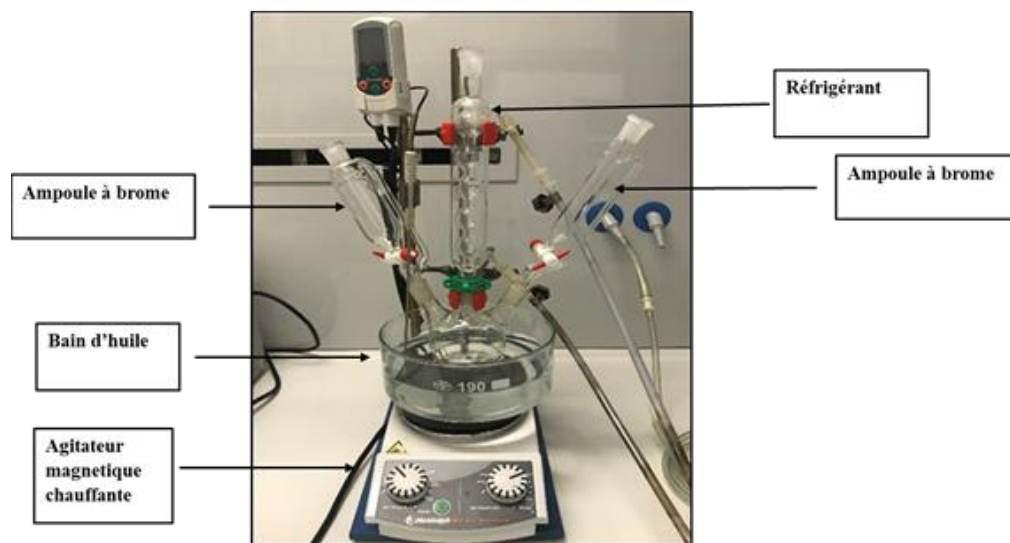


Figure II.1: Montage expérimental utilisé pour les coprécipitation: ballon tricol entouré de deux ampoules à brome et un réfrigérant (central).

II.2.3. Synthèse de nanoparticules de $ZnFe_2O_4$ supportées sur carbone délaminé

II.2.3.1 Synthèse des supports graphène réduit et graphène oxydé

Le graphène oxydé, GO, a été obtenu par voie chimique, en utilisant la méthode de Hummers. Le graphène réduit, GR, a pour sa part été directement obtenu dans l'éthanol, en utilisant une méthode de sonication

a) Sonication



Figure II.2: montage de l'appareil de sonication à sonde de titane métallique (Vibracell 75115 BIOBLOCK SC puissance 500W).

L'exfoliation du graphite par sonication avec une sonde en titane métallique a été réalisée avec 5 g de graphite commercial en suspension dans 50 mL d'éthanol absolu. Pour éviter l'évaporation du solvant, la suspension a été traitée avec une puissance maximale de 50%, soit 250 W, pour un temps de pulse de 10 secondes et un intervalle entre les pulses de 10 secondes. Après 2 heures de sonication, la solution a été centrifugée à 6000 rpm pendant 10 minutes. Le culot solide, éventuellement contenant des traces de graphites non exfolié, a été récupéré par filtration puis lavé une fois par l'eau distillée (20-25 mL) suivi par deux lavages par l'éthanol (20-25 mL). Finalement, le solide a été récupéré et séché à 60°C dans une étuve et sous air pendant 12 heures.

b) Par voie chimique

Le graphène oxydé (GO) a été synthétisé à partir du graphite commercial par la méthode de Hummers modifiée (151) 1,0 g de graphite, 6,7 mL d' H_2SO_4 à 98%, 0,8 g de $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ et 0,8 g de P_2O_5 ont été mélangés pour former une solution, qui a été maintenue à 80°C pendant 4,5 heures. Le produit pré-oxydé ainsi obtenu a été récupéré par filtration puis a été nettoyé par de l'eau distillée et séché dans une étuve à 50°C. Après séchage, 5,0 g de KMnO_4 , 40 mL de H_2SO_4 à 98% et 85 mL de H_2O ont été mélangés avec le produit solide pré-oxydé. La température de la solution a été maintenue inférieure à 20°C (par un bain de glace). Après 2 h de mélange, 150 mL de l'eau

distillée et 8 mL de H₂O₂ commercial à 30 wt% ont été ajoutés. Après 10 min, une solution de couleur jaune foncé a été obtenue. Ensuite, le produit obtenu a été récupéré par filtration puis lavé avec une solution aqueuse diluée de HCl 10% et de l'eau distillé puis séché dans un four sous vide à 30°C pendant 10 h.

II.2.3.2 Synthèse de nanoparticules ZnFe₂O₄ par sonication en présence de graphite

Le protocole de sonication décrit pour la préparation du graphène dans le paragraphe a.1 a été utilisé. 20 mL d'une solution de Fe(NO₃)₃.9H₂O à 2 mol. L⁻¹ et 10 mL d'une solution de Zn(NO₃)₂.6H₂O à 2 mol. L⁻¹ ont été ajoutées successivement aux 5 g de graphite en suspension dans 50 mL d'éthanol absolu.

Les composés fer-zinc/graphène ainsi obtenus ont ensuite été calcinés sous air ou sous argon, avec une rampe de température de 2°C/min jusqu'à 500°C suivie par une calcination pour 6 heures à 500°C, et ensuite refroidis à la température ambiante.

II.2.3.3 Synthèse de nanoparticules ZnFe₂O₄ par voie hydrothermale en présence de graphène oxydé (151)

Dans un procédé de synthèse typique, 0,08 g de GO ont été dispersés dans 70 ml d'éthanol absolu par sonication pendant 1 h. Puis 0,8080 g de Fe(NO₃)₃.9H₂O et 0,2975 g de Zn(NO₃)₂.6H₂O ont été ajoutés à la solution de GO en agitant pendant 30 minutes à la température ambiante, donnant une suspension stable et homogène de couleur vert foncé. Cette solution a été transférée dans un autoclave de 100 mL et chauffée à 180°C pendant 20 h sous pression autogène. Après refroidissement à température ambiante, le produit final a été filtré, lavé avec 200 mL d'eau distillée et séché dans une étuve à 60°C pendant 12 h.

II.2.3.4 Synthèse de nanoparticules de ZnFe₂O₄ par coprécipitation en présence de graphène

Les précipités mixtes fer-zinc ou les composites précipités mixtes fer-zinc/graphène ont été préparés par coprécipitation à la soude en utilisant le protocole décrit dans le paragraphe II .2. 2. Mais on a ajouté 5 g de graphite sur la solution de nitrate de fer. Les solides obtenus ont été calcinés

sous air ou sous argon, avec une rampe de température de 2°C/min jusqu'à 500°C suivie par une calcination de 6 heures à 500°C, et ensuite refroidis à la température ambiante.

II.3. Techniques analytiques principales

II.3.1. Adsorption/désorption d'azote N₂

Cette technique fournit des informations sur la surface, le volume des pores et le diamètre des pores. Elle est basée sur un phénomène d'adsorption gaz-solide faisant intervenir des forces intermoléculaires (Van der Waals), analysé sur une base volumétrique à température constante. Le volume de gaz adsorbé (azote dans notre cas) est mesuré en fonction de la pression partielle (P/P_0). Le processus d'adsorption est suivi d'une désorption qui coexiste pour représenter l'opération inverse dans laquelle la quantité d'espèces adsorbées diminue. Les valeurs enregistrées à P/P_0 croissant et décroissant permettent de tracer les isothermes d'adsorption-désorption. Si les courbes d'adsorption et de désorption ne coïncident pas, une boucle d'hystérésis apparaît. La forme des isothermes renseigne sur les types de pores présents dans les matériaux qui peuvent inclure des macropores (largeur de pore > 50 nm), des mésopores (2 < largeur de pore < 50 nm) et des micropores (largeur de pore < 2 nm). Il existe 6 types distincts d'isothermes identifiés par l'IUPAC (Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée) (Figure II.3).

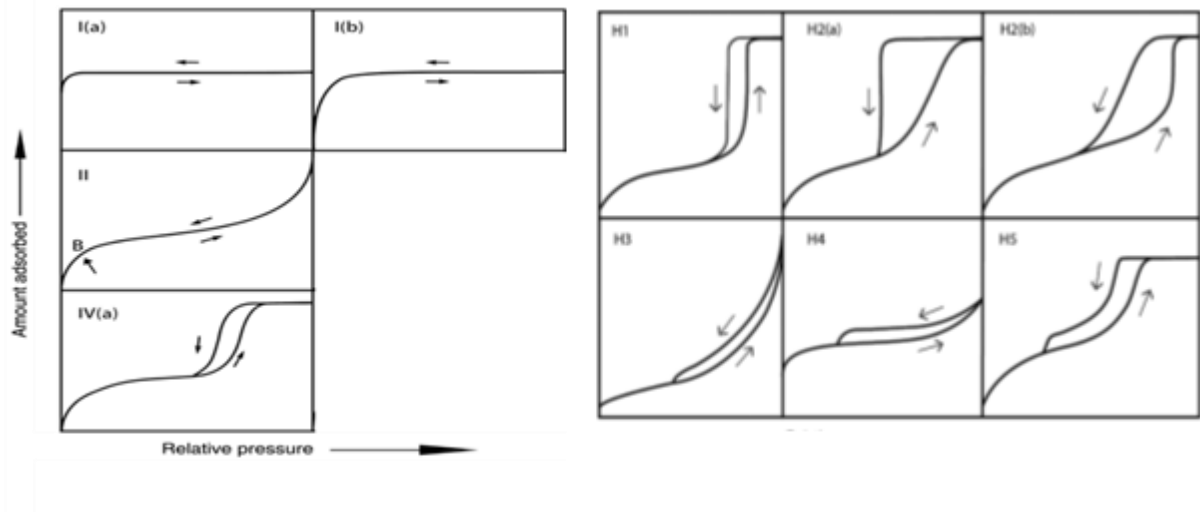


Figure II.3: Classification des isothermes de physisorption (graphiques de gauche) et des boucles d'hystérésis (graphiques de droite).

Le type I est dédié aux matériaux microporeux avec (a) des micropores étroits (<1 nm de diamètre) et (b) des micropores larges (avec un diamètre compris entre 1 et 2,5 nm) donnant une condensation capillaire à très basse pression, le type II est typique des non poreux / adsorbants macroporeux caractérisés par une adsorption monocouche puis multicouche sur les surfaces, et le type IV est lié aux échantillons mésoporeux avec la présence de condensation capillaire dans les mésopores donnant une hystérésis. Pour ce dernier type, de nombreux types différents de boucles d'hystérésis ont été rapportés où les principales sont illustrées. Pour élaborer, la boucle H1 est donnée par des matériaux avec une gamme étroite de mésopores uniformes, la boucle H2 se trouve dans une structure de pores plus complexe où l'effet de réseau est crucial associé au blocage des pores, et l'hystérésis inhabituelle de type H5 pourrait être trouvée dans la silice matrice hexagonale bouchée ayant des mésopores ouverts et partiellement bloqués. H3 ressemble à un isotherme de type II qui appartient à des particules en forme de plaque telles que des argiles ou à des réseaux de macropores non entièrement remplis de condensat de pores. La boucle H4 possède une branche d'adsorption qui est un composite de types I et II et se trouve dans les zéolites et les carbones micro-mésoporeux.

Les mesures de physisorption d'azote N_2 ont été effectuées à l'aide d'un instrument (BEL). Un appareil contenant des portes de dégazage et d'analyse. Les échantillons solides subissent un dégazage et un traitement thermique à 250°C pendant deux heures, afin de nettoyer leur surface et de vider leurs pores. Les masses des échantillons sont ajustées en fonction des surfaces spécifiques attendues. Une masse de 80 mg de catalyseur a été utilisée comme standard.

Les isothermes d'adsorption d'azote sont enregistrés à -196°C, et le volume d'azote absorbé est enregistré en fonction de P/P_0 , P_0 est la pression de vapeur saturante de l'azote en conditions standard et P/P_0 est la pression relative. L'analyse mathématique des isothermes donne ensuite accès à différents paramètres structuraux (la surface spécifique, une distribution en taille des pores, des volumes micro, méso ou macroporeux, le diamètre moyen des pores).

La surface spécifique représente l'adsorption total, accessible aux molécules de N_2 ($m^2 \cdot g^{-1}$). Dans notre cas, la surface a été déterminée sur une valeur relative plage de pression (P/P_0) comprise entre 0,05 et 0,25 en tenant compte de l'adsorption d'azote sur une monocouche (152) et sa valeur a été calculée à l'aide suivante proposée par Brunauer, Emmet et Teller (BET) (153; 154).

$$\frac{C}{V \cdot (P_0 - P)} = \frac{1}{V_M} + \frac{(C-1)P}{V_M \cdot P_0}$$

Où

- P: pression de vapeur à l'équilibre d'azote, exprimée en Pa (Pascal).
- P₀: pression de vapeur saturante (Pa) à la température expérimentale (-196°C).
- V : volume d'adsorbat de gaz (ml) à température et pression normales (STP, 0°C et 1,013×10⁵ Pa) à une valeur donnée de P.
- V_M: volume adsorbé (ml) au niveau de la couverture monocouche.
- C : paramètre thermodynamique (sans dimension) associé à l'interaction de la Molécule de N₂ et de la surface. Ce paramètre est lié à la chaleur d'adsorption N₂

$$C = e^{(\Delta H_A - \Delta H_L / R \cdot T)}$$

Où

- ΔH_A : chaleur d'adsorption de N₂ (J.mol⁻¹).
- ΔH_L : chaleur d'azote liquéfié (719.3 J.mol⁻¹).
- R : Constante du gaz universel (8.314 J. K⁻¹.mol⁻¹).
- T : Température absolue (273 K).

En pratique, on trace C/V.(P-P₀) en fonction de P/P₀ et on obtient une droite ayant un point d'intersection avec l'axe des y principal en 1/V_M et une pente de (C-1/V_M), permettant ainsi le calcul du paramètre C thermodynamique. A partir de la valeur déterminée de V_M, la surface spécifique BET (S_{BET}) est ensuite calculée sur la base de l'équation suivante :

$$S_{BET} = \frac{V_M \cdot N_A \cdot A_M}{V \cdot m}$$

Où

- V_M : le volume adsorbé à la couverture monocouche (mL).
- N_A : Nombre d'Avogadro (6.023x10²³ molécules/mol)

- A_M : surface en coupe transversale de la molécule d'adsorbant ($0,162 \times 10^{18}$ m²/molécule de N₂) et m : masse (g) de la poudre testée.

Il convient de noter que plusieurs hypothèses sont prises en compte lors du calcul de la surface en utilisant l'équation de BET. Par exemple, une surface homogène du matériau est supposée et la méthode suppose également que les molécules d'azote soient adsorbées linéairement (de manière horizontale) sur la surface. Ce n'est pas toujours le cas depuis Sing et al. (155) qui ont montré une préférence verticale d'adsorption de molécules de N₂ sur les groupes silanol d'une surface de silice. Cependant, cette méthode est bien comprise et largement utilisée par les chercheurs dans ce domaine, ce qui en fait un outil puissant de la comparaison de la surface spécifique des matériaux (79).

La distribution de la taille des pores (PSD) de tous les matériaux provient de la branche d'adsorption de l'isotherme de sorption de N₂ en utilisant la méthode améliorée de Kelvin, basée sur la méthode de Barrett Méthode Joyner Halenda (BJH) (156). La méthode BJH (équation suivante) est basée sur un système de pores cylindriques ouverts, supposant que : (a) tous les pores d'un rayon donné se comportent de manière similaire aux modifications en pression relative, (b) les pores se remplissent de N₂ liquide à P/P₀ de 0,99 (étape de condensation) et que (c) à la surface de chaque pore (après remplissage complet), il y a un résidu physisorbé sur une couche de molécules d'adsorbant ayant une épaisseur statistique et un volume capillaire interne à partir duquel l'évaporation commencera à se produire lorsque P/P₀ (stade de désorption) décroît (156).

$$V_{p_n} = R_n + \Delta V_n - R_n \cdot \Delta t_n \cdot \sum_{j=1}^{j-1} j^{-1}$$

Où

- V_{p_n} : volume des pores du nième pore (ml).
- R_n : rayon qui est égal à $r_{2pn} / (r_{kn} + \Delta t_n)^2$ où r_{pn} est la largeur du pore et r_{kn} est le volume du pore interne après apparition de multicouche d'adsorption.
- ΔV_n : changement du volume des pores du nième au n-1 palier (mL)
- Δt_n : modification de l'épaisseur statistique du nième pore lors de la nième étape de désorption (m)

- f_i : facteur de correction approximatif pour les pores de différentes tailles et il est basé sur le rayon des pores (sans dimension)
- A_{pj} : surface moyenne à partir de laquelle le gaz adsorbé est désorbé de l'étape j à $n-1$ (m^2)

Une fois la distribution de la taille des pores est calculée à partir des données de physisorption d'azote, la moyenne de la taille des pores peut alors être déterminée.

Le volume poreux en un point a été déterminé à partir de la quantité d'azote adsorbé à une pression relative de 0,98 en supposant que tous les pores sont remplis d'adsorbat liquide (157). Le total de volume d'azote adsorbé est ensuite converti en volume d'azote liquide (contenu dans les pores. Le total du volume d'azote adsorbé est ensuite converti en volume d'azote liquide (contenu dans les pores) en utilisant l'équation suivante.

$$V_{liq} = \frac{P \cdot V_{ads} \cdot V_{M0}}{m \cdot R \cdot T}$$

Où

- V_{liq} : volume d'azote liquide (ml).
- P : pression de vapeur d'azote à l'équilibre (Pa).
- V_{ads} : volume du nitrogène adsorbé (ml).
- v_{M0} : volume molaire de l'adsorbat liquide (34.7 ml.mol⁻¹ for N₂).
- R : Constante du gaz universel (8.314 J. K⁻¹.mol⁻¹).
- T : Température absolue (273 K) and m est la masse (g) de la poudre testée.

II.3.2. Diffraction des rayons X à grands et petits angles

Les diffractogrammes des rayons X aux petits angles (SAXS) et aux grands angles (WAXS) ont été effectués dans le laboratoire de réactivité de surface (LRS) et les mesures ont été enregistrées à température ambiante dans l'air ambiant sur un diffractomètre BRUKER type D8 ADVANCE (montage Bragg Brentano, excitatrice au Cuivre). L'appareil est équipé d'une source d'irradiation en Cu K α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$, mélange de K α_1 et K α_2) et exploité à 40 kV et 30 mA.

Chaque solide étudié a été broyé avec un broyeur manuel en agate pour former une poudre uniforme. Une lame de polymère (un polyméthacrylate de méthyle (PMMA)) a ensuite été utilisée comme support. Cette lame ne donne pas de signature en DRX dans nos conditions de mesure. En cas de SAXS (2° à 5°), les diagrammes de diffraction fournissent des informations sur des objets ordonnés à plusieurs Å et dans ce cas, l'ordre observé n'est pas dû aux atomes mais à des objets plus gros à l'intérieur des matériaux (dans les silices que nous avons étudiées principalement des mésopores). Les intensités de diffraction sont exprimées en fonction de 2θ . Les pics de diffraction observés correspondent à des familles de plans réticulaires pouvant être indexés par leurs valeurs hkl (indices de Miller). L'angle correspond directement à la distance d séparant deux plans parallèles de la même famille en fonction de la Loi de Bragg (155) :

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

- d_{hkl} : distance entre deux plans de la même famille cristallographique, avec indice hkl.
- θ_{hkl} : position des pics , angle entre le faisceau de rayons X incident et la surface solide qui est La première couche d'objets de diffraction (multipliée par Π et divisée par 180, afin d'être exprimée En radians).
- n : égal à 1 avec le diffractomètre utilisé
- λ : longueur d'onde des rayons X égale à 1,5418 Å (en moyenne, puisque nous utilisons le rayon $K\alpha$ de Cu)

Les mesures de diffraction à petits angles ont été principalement utilisées pour l'identification de la phase hexagonale 2D de la silice, sur les échantillons de SBA-15 calcinés. L'identification de cette phase était basée sur trois pics de diffraction indexés (100), (110) et (200), le pic le plus intense étant localisé à $2\theta = 1^\circ$. Les nanoparticules d'oxydes, de ferrite de Zinc ou d'autres espèces ayant cristallisé ont été identifiées par WAXS. Leurs pics de diffraction ont été identifiés grâce aux données publiées par l'International Center for Diffraction Data, ICDD. Il s'agit d'une organisation qui collecte et met en ligne gratuitement l'ensemble des données de diffraction accessibles dans le Monde (412043 diffractogrammes, au vu de la version PDF-4+ 2019 aujourd'hui disponible). Elle s'adresse au personnel académique, aux industriels et aux particuliers. Les mesures de diffraction de routine ont été enregistrées entre $2\theta = 10^\circ$ et 85° avec

un pas de 0.03° et un temps d'enregistrement proche de 30 min. Dans ces conditions, le programme (Le BAIL) qui est inclus dans le programme informatique FULLPROF permet de remonter aux paramètres et à la symétrie des mailles. Une taille approximative des domaines cristallins peut être calculée à partir de la largeur à mi-hauteur, (Full Width at Half maximum (FWHM) en anglais) du pic de diffraction le plus intense. Il s'agit d'une approximation et il vaut mieux prendre alors un temps de 8h afin d'enregistrer une mesure de diffraction mieux résolue, allant de 5 à 130° pour pouvoir utiliser l'analyse de Rietveld et le programme Fullprof qui donne accès aux positions atomiques et à une taille moyenne des nanoparticules. Afin de résoudre la fluorescence des rayons X et d'obtenir des données de diffraction encore plus propres, sur quatre échantillons sélectionnés nous avons eu recours à un appareil utilisant une source de rayons X au Cobalt dans le cadre d'une collaboration informelle entre le LRS et l'équipe du Prof. Gilles Wallez de Sorbonne Université à l'ENSCP (Ecole de Chimie de Paris) .

II.3.3. Microscopie électronique en transmission

Des micrographies de Microscopie électronique à transmission, MET et de haute résolution (HRTEM) ont été prises dans le Service de microscopie électronique du Département Interdisciplinaire de Soutien à la Recherche et Enseignement (IDRST) de Sorbonne Université. Les micrographies ont été enregistrées sur un JEOL-JEM 200 Microscope fonctionnant à 200 keV et équipé d'une source d'électrons (pistolet LaB6) afin de limiter les effets de charge. Des images à différentes échelles ont été obtenues. Ce microscope est également équipé d'une sonde qui permet d'effectuer des analyses chimiques locales (Energie Dispersive de rayons X : EDS). Quelques milligrammes de poudre suffisent, les poudres sont dispersées dans de l'éthanol absolu puis dispersées sur une grille de cuivre recouverte d'une membrane de carbone. A notre connaissance, cette membrane très hydrophobe n'a pas subi de déshydratation ou de décarbonatation avant les analyses.

II.3.4. Spectroscopie UV visible

Les spectres UV-visible ont été enregistrés entre 200 et 3300 nm avec une sphère de réflexion diffuse, couverte de tétrafluoroéthylène, téflon® en transmission ou en réflexion (% R) en utilisant un spectromètre Agilent (CARY-5000). La réflexion spéculaire est supprimée à l'intérieur de la

sphère d'intégration (piège en aluminium métallique). Nous utilisons une épaisseur de poudre supérieure à 3 mm afin que la réflexion soit complète, auquel cas on peut estimer que la réflexion R est indépendante de l'épaisseur ($R = R^\infty$) ce qui implique que les NP observées sont suffisamment denses et compactées.

Dans la mesure où la plupart de nos échantillons contiennent des nanoparticules fortement colorées (fortement absorbantes) et diluées dans une matrice qui est purement réfléchissante, notre situation est proche de celle qui est rencontrée dans les études de peinture et de pigments dilués (158).

Nous avons donc choisi de transformer nos spectres en les traitant mathématiquement pour obtenir la fonction $F(R)$, fonction de Kubelka Munk :

$$F(R) = (1-R)^2/(2R) = K/S$$

Avec K coefficient d'absorption et S coefficient de diffusion. On estime généralement que dans un échantillon déterminé S est constante et que de ce fait $F(R)$ est une pseudo-absorption.

Il y a ensuite différentes méthodes pour traiter les données et calculer E_g , la valeur de l'énergie de la bande interdite (band-gap, BG) d'un oxyde semi-conducteur, c'est-à-dire la différence en énergie entre la position en énergie de sa bande de valence et celle de sa bande de conduction. Dans la première méthode, l'absorbance ou sa valeur élevée au carré sont tracées en fonction de l'énergie des photons incidents. Nous avons choisi d'exprimer les énergies en eV (159). Quand on travaille avec une poudre solide, on peut également tracer $F(R)$ en fonction de l'énergie des photons. Une augmentation rapide du signal est observée et on trace la tangente à sa montée. On emploie soit la valeur de l'extrapolation de cette droite sur l'axe Ox, soit sa transformée linéaire écrite sous la forme $a + b \times E$ (eV). Il est utile d'avoir cette linéarisation, à partir de laquelle le band-gap est calculé par le rapport a/b . En effet, on obtient un coefficient R de régression linéaire dont la valeur doit être aussi proche que possible de un. On peut également tracer la dérivée de la courbe $F(R)$ en fonction de E (eV) et le band-gap est alors déterminé à partir du maximum de la courbe dérivée.

Avec les méthodes décrites ci-dessus, on ne peut pas savoir si la transition électronique observée correspond à un oxyde semi-conducteur avec un band-gap direct ou avec un band-gap indirect, c'est à dire si la transition électronique se fait directement verticalement entre deux niveaux (le vecteur d'onde k reste constant lors de la transition électronique) ou si elle est associée à des

phonons, c'est à dire à des vibrations du réseau (le vecteur d'onde k change lors de la transition électronique).

Pour distinguer ces types de semi-conducteurs, il est habituel d'utiliser la formule de Tauc, dans laquelle nous avons remplacé le coefficient d'absorption α par $F(R)$. Des mesures en réflexion sont faisables avec des pastilles d'épaisseur contrôlée mais difficile avec des poudres. La formule de Kubelka Munk a été introduite pour des échantillons dans lesquelles de petites particules absorbantes sont diluées dans une matrice blanche (téflon). C'est effectivement le cas pour nos échantillons. La fonction Kubelka Munk ($F(R)$) est calculée en utilisant l'expression suivante :

$$(F(R) \times E_p) = K(E_p - E_g)^{1/n}$$

Dans cette expression :

- l'énergie des photons E_p (eV) vaut $h\nu$ ou encore hc/λ (exprimée en eV)
- K est une constante
- le facteur n , dans le rapport $1/n$ vaut :

2 pour un semi-conducteur direct, transition permise

1/2 pour un semi-conducteur indirect, transition permise

3/2 pour une transition directe interdite

3 pour une transition indirecte interdite

Les calculs incluant E_p est effectué en eV, en posant h , constante de Planck, c célérité de la lumière dans le vide, λ longueur d'onde exprimée en mètres et en tenant compte du facteur qu'il faut introduire pour convertir des Joules en eV. Cela revient à utiliser une valeur numérique de 1240 à multiplier par la longueur d'onde exprimée en nm, pour obtenir la valeur de l'énergie en eV.

Des représentations linéaires de Tauc-plot (160) sont donc obtenues en reportant $[F(R) \times E_p]^n$ exprimé en eV^n en fonction de E_p (appelé aussi $h\nu$). La valeur de n est soit 1/2 pour une transition indirecte qui inclut un mode de phonons, soit 2 pour une transition directe sans l'intervention des phonons. L'intersection de la droite $[F(R) \times E_p]^n$ en fonction de E_p avec l'axe des abscisses nous donne directement la valeur de E_g (car alors $[F(R) \times E_p]^n = 0$ ce qui implique que $E_p = E_g$). Il est aussi

possible de déterminer E_g à partir du rapport entre l'ordonnée à l'origine (multipliée par -1) et la pente de la droite. Notons que la formule de Tauc originelle utilise le coefficient d'absorption α qui est ici remplacé par $F(R)$ pour éviter d'introduire le paramètre d'épaisseur d'échantillon sondée qui est difficile à exprimer lorsque des mélanges d'oxydes sont étudiés. Enfin pour les NP d'hématite, la situation est complexe puisque certains auteurs ont considéré des transitions directes seulement (161). D'autres auteurs ont introduit des transitions directes puis des transitions indirectes (162).

II.3.5. Chromatographie liquide, HPLC

Le suivi des produits de la réaction a été réalisée en utilisant la technique de chromatographie liquide haute performance (HPLC). La colonne utilisée était de type Elite LaChrom Genesis C18 (4 μ m, 120*4,6 mm). La détection à la sortie de la colonne a été effectuée par spectroscopie UV à une longueur d'onde de 230 nm, ce qui correspond à la longueur d'onde maximale à laquelle l'amoxicilline absorbe dans nos conditions de pH. Un mélange méthanol/eau (90/10% v/v) a été utilisé comme éluant. Le débit de l'éluant a été fixé à 0,8 ml.min⁻¹ et le volume de l'injection à 20 μ l. En utilisant ces conditions, le temps de rétention de l'AMX est situé entre 3,4 et 3,7 min. Les produits de dégradation, plus polaires, apparaissent à des temps de rétention inférieurs.

II.4. Photocatalyse et réaction d'oxydation sous lumière visible

II.4.1. Dégradation de l'amoxicilline

L'AMX est stable vis-à-vis de l'hydrolyse à un pH de 5 (148). Pour cette raison tous les tests photocatalytiques ont été effectués à pH =5. La solution d'AMX a été préparée par dilution de 10 mg d'AMX solide dans 1 L d'eau et agitation pendant une nuit jusqu'à dissolution complète. La solution ainsi préparée a été conservée à 4°C.

Les réactions photo-catalytiques ont été effectuées dans un réacteur en verre à double paroi. Une photo du réacteur est présentée (Figure II.4). Le réacteur est cylindrique et formé de deux parties, la partie en haut est ouverte et située à 30 cm au-dessous d'une lampe soit halogène, soit LED (source de lumière visible). Dans l'autre partie, la réaction a lieu. Chacune des deux parties est formée d'une double paroi (jaquette) qui permet la circulation d'eau froide 'en provenance d'un

bac externe de 18 L ce qui permet d'éviter le réchauffement du milieu réactionnel si des rayonnements NIR sont émis par la lampe. La température est maintenue à 25 °C dans le réacteur. L'ensemble est enfermé dans une boîte en inox, réfléchissante afin de minimiser la perte de photons.

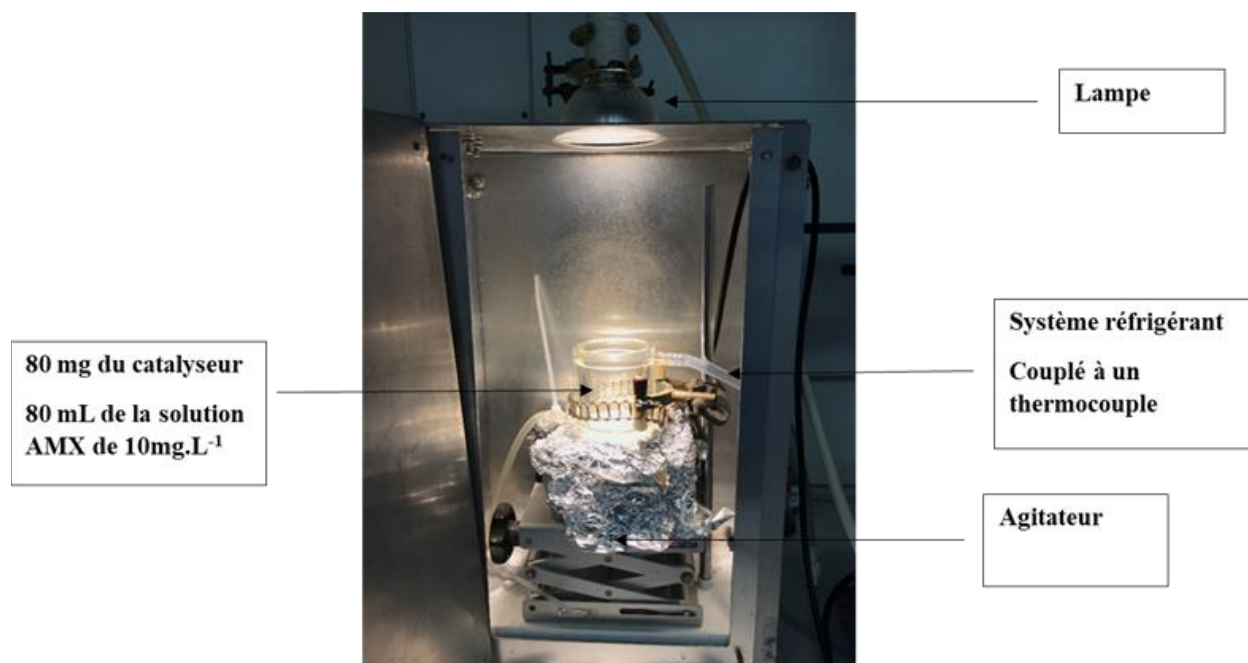


Figure II.4: une photo du réacteur.

Dans la partie basse du réacteur, 80 mg du catalyseur et 80 ml de solution d'AMX à 10 mg. L⁻¹ ont été ajoutés. La solution a été mise sous agitation à l'aide d'un agitateur magnétique couvert de téflon. Après 30 minutes en absence de la lumière pour permettre l'adsorption de l'AMX sur la surface du photocatalyseur solide, la lampe (Halogène ou LED, cf. partie II.4.3) a été allumée et un deuxième prélèvement de 1 mL a été effectué. Le premier prélèvement à $t = 0$ est effectué lorsqu'on ajoute le catalyseur en présence de l'amoxicilline. Des prélèvements ont ensuite été effectués à 35, 40, 45, 75, 105, 165 et 225 min. Une expérience de contrôle a également été effectuée en gardant le milieu réactionnel dans l'obscurité pendant 225 min.

Toutes les solutions prélevées ont été filtrées avec un filtre seringue de porosité 0,45 μm avant d'être analysées par HPLC (Lachrom Elite, VWR-Hitachi) en utilisant une colonne C18 (150 mm x 4,6 mm, 4 μm) et en régime isocratique avec une phase mobile (Un mélange méthanol/eau

(90/10% v/v) a été utilisé comme éluant. Le débit de l'éluant a été fixé à $0,8 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ et le volume de l'injection à $20 \mu\text{l}$. La détection en sortie de colonne est effectuée à l'aide d'un détecteur à barrette de diodes à $\lambda=230 \text{ nm}$. Dans ces conditions, le temps de rétention de l'AMX est de 3,5 min.

Une courbe d'étalonnage a été effectuée pour calculer la concentration de l'AMX à partir de l'aire du pic de l'AMX. La courbe obtenue est représentée dans la Figure II.5.

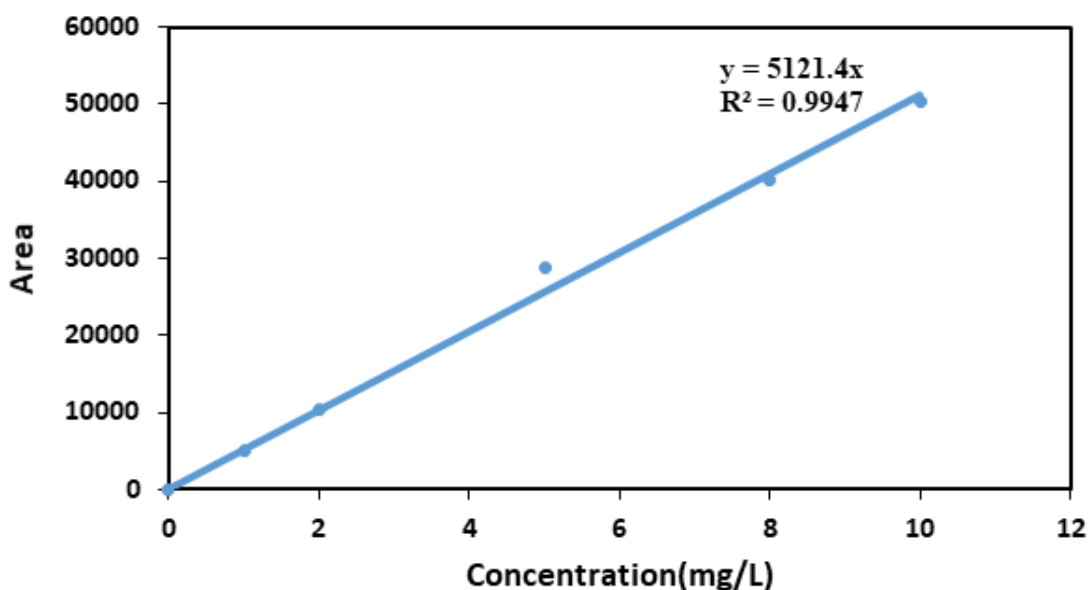


Figure II.5 : Courbe d'étalonnage donnant l'aire du pic attribué à l'AMX en fonction de sa concentration massique dans l'eau.

II.4.2. Techniques de microbiologie

Tous les tests ont été réalisés avec une espèce bactérienne Gram positive : *Staphylococcus epidermidis* CIP 68.21. Cette souche est conservée dans du glycérol à 20% (v/v) à $-18 \text{ }^\circ\text{C}$ avant sa remise en culture liquide en milieu Muller Hinton (MH). Les précultures sont préparées par incubation d'un inoculum bactérien à 37°C pendant 16 heures dans l'obscurité.

II.4.2.1. Mesure de l'activité antimicrobienne en milieu solide

Pour étudier l'activité microbienne, une première méthode a consisté à tester les matériaux synthétisés sur un milieu de culture solide. Les poudres d'oxyde ont été mises sous forme de pastilles autosupportées (entre 5 et 18 mg de poudre broyée manuellement a été maintenue sous une pression de 10 tonnes, pendant une trentaine de minutes). Les pastilles ainsi formées ont ensuite été déposées dans une boîte de Petri contenant 30 mL d'un milieu de culture bactérien gélosé (Agar 15 g/L, Muller Hinton medium 21 g/L) et ensemencé avec 20 μ L d'une préculture bactérienne (2.45×10^6 CFU/ mL). Les boîtes de Petri ont ensuite été laissées à incuber à 37°C pendant une nuit (environ 16 heures), sous l'éclairage d'une lampe halogène.

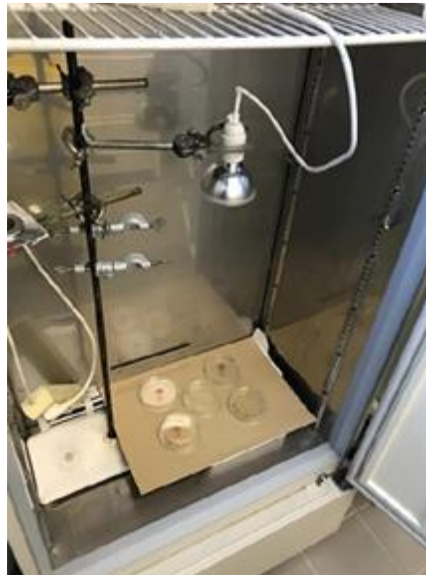


Figure II.6: Dispositif d'incubation et d'éclairage des tests avec des pastilles auto-supportées.

La position de la lampe halogène a été ajustée de telle sorte que la quantité de lumière reçue par chaque boîte de Petri testée soit identique (Figure II.6). La distance lampe/boîtes de Petri doit être suffisante pour ne pas inhiber la croissance bactérienne. A l'issue de l'incubation, on mesure le diamètre d'inhibition de la croissance bactérienne autour des pastilles auto-supportées d'oxyde à l'aide d'un compteur automatique de colonies (modèle SCAN500, version (8.0.1.0)), comme illustré sur la Figure II.7.

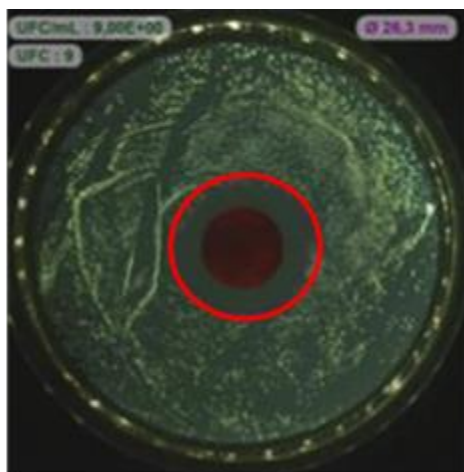


Figure II.7: Pastille auto-supportée (noire) dans une boîte de Pétri. Le cercle rouge délimite le diamètre d'inhibition de la croissance de *S. epidermidis* (CIP 68.21).

II.4.2.2. Mesure de l'activité antimicrobienne en milieu liquide

Afin de déterminer de façon plus quantitative l'effet des réactions photo-catalytiques sur la croissance bactérienne, une seconde méthode en milieu liquide fois a été utilisée. Le principe est de mettre le matériau catalytique en suspension dans un inoculum bactérien de concentration connue et de comparer après 3 ou 16 heures d'incubation à 37°C le nombre de bactéries encore vivantes à celui d'une suspension bactérienne seule, considérée comme témoin négatif.

Deux conditions de culture ont été utilisées: soit un milieu riche de type Muller Hinton (MH) qui favorise la croissance bactérienne, soit un milieu pauvre à base d'un tampon phosphate de pH 7,2 avec du NaCl à 0,9% (PBS) qui maintient les bactéries vivantes mais limite leurs multiplications. En milieu pauvre, on peut ainsi avoir des informations sur l'activité bactéricide des solides testés. Si les bactéries sont cultivées dans un milieu riche, on observe une diminution du nombre de colonies qui sont recensées après l'incubation. Dans ce cas on mesure à la fois un effet d'inhibition de la croissance bactérienne et un effet bactéricide sans pouvoir les différencier. Les protocoles expérimentaux détaillés sont les suivants :

a) Mesure de l'inhibition de croissance en milieu riche

Le solide à tester (2 ou 5 mg) est incubé dans 1 mL de milieu MH contenant un inoculum bactérien issu d'une préculture diluée 1/100. La suspension est contenue dans un tube en verre. Celui-ci est agité à 37°C durant une nuit et éclairé par une lampe à LED.

Les bactéries vivantes à l'issue de l'incubation sont ensuite dénombrées par étalement de dilutions successives sur des boîtes de Petri. Le protocole expérimental est détaillé sur la Figure. II.8.

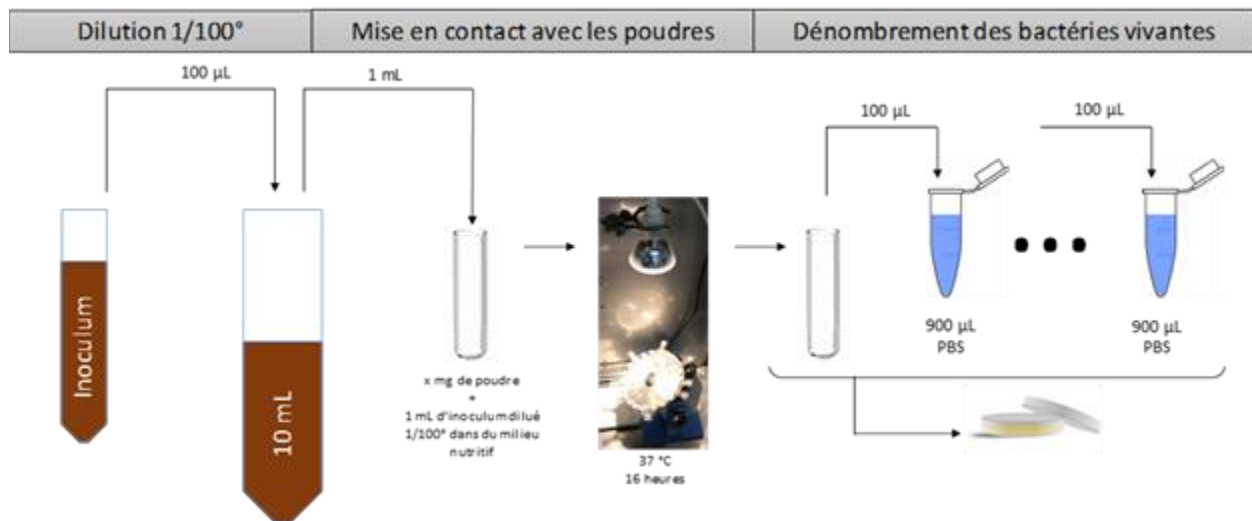


Figure II.8: protocole expérimental de détermination de l'activité antibactérienne en milieu liquide dit « pauvre ».

b) Mesure de l'effet bactéricide

La veille au soir, une pré-culture des bactéries *S. epidermidis* est préparée dans une solution de croissance MH. 100 µL de cette pré-culture sont prélevés et mélangés avec 10 mL d'un milieu PBS pauvre. Le solide à tester (2 ou 5 mg) est ensuite ajouté à 1 mL de cette suspension bactérienne dans un tube en verre. Le tube en verre est ensuite placé sur une roue tournante éclairée par une lampe LED, dans une étuve maintenue à 37°C pendant 16 ou 3 h. A l'issue de l'incubation, les bactéries vivantes sont dénombrées par dilutions successives sur des boîtes de Pétri (20 µL de chaque dilution étalés). Un témoin négatif (bactéries seules) est également réalisé dans les mêmes conditions.

II.4.3. Spectres des lampes utilisées pour la photodégradation de l'AMX et les tests d'activité antimicrobienne

Trois types de lampe, rayonnant essentiellement dans le visible ont été utilisées dans ce travail, il s'agit de deux lampes halogènes (Osram modèle Radium RJH-TD 70 W, 1180 lumen et Osram modèle Halopar 30 ALU 64841 FL. 75W, 650 Lumen, 30°) et une lampe LED (Phillips LEDspot PAR30S, 740 Lumen, 75 W, 25°).

Pour les tests catalytiques de dégradation de l'AMX, on a utilisé les deux lampes halogènes et la lampe LED. Dans le chapitre 3, on a utilisé la lampe LED. Dans le chapitre 4 on a utilisé les deux lampes halogènes. Dans le chapitre 5 on a utilisé à nouveau la lampe LED.

Pour les tests d'inhibition bactérienne en phase solide, on a utilisé la lampe halogène de marque Osram tandis que pour les tests d'inhibition bactérienne en phase liquide, nous avons utilisé la lampe LED Phillips.

Le spectre d'émission des lampes halogènes et LED ont été obtenus expérimentalement avec un spectromètre visible à fibre sur la gamme de 300 à 800 nm, avec une résolution de 2 nm et une moyenne faite sur 10 enregistrements (appareil DIDALAB). Le spectre de la seconde lampe halogène (Osram Halopar 30 ALU 64841) est donné ci-dessous (Figure II.9). Nous voyons que le rayonnement a lieu dans l'ensemble du domaine du visible (entre 400 et 700 nm). Il n'y a pas de rayonnement dans l'UV ni dans le proche IR.

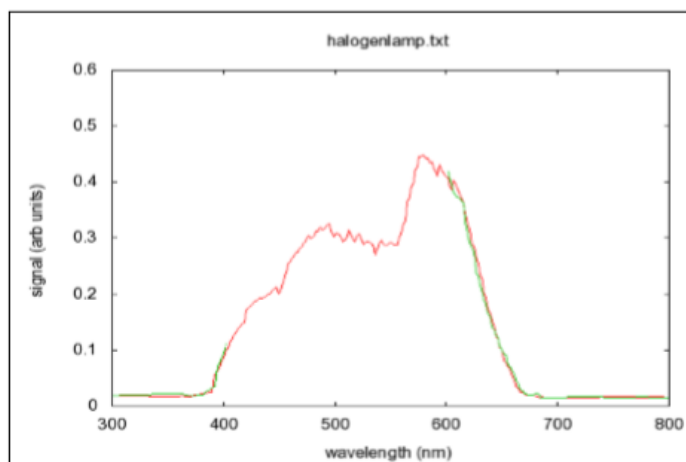


Figure II.9 : Spectres d'émission de la lampe halogène Osram Halopar 30 ALU 64841

Le spectre de cette lampe LED obtenu expérimentalement avec un spectromètre à fibre est donné à la Figure II.10. Dans ce spectre, la longueur d'onde maximum du rayonnement est localisée vers 600 nm (lumière rouge-orange, comme pour la lampe halogène). Il y a un pic pointu d'émission vers 450 nm et le rayonnement a lieu uniquement dans le visible.

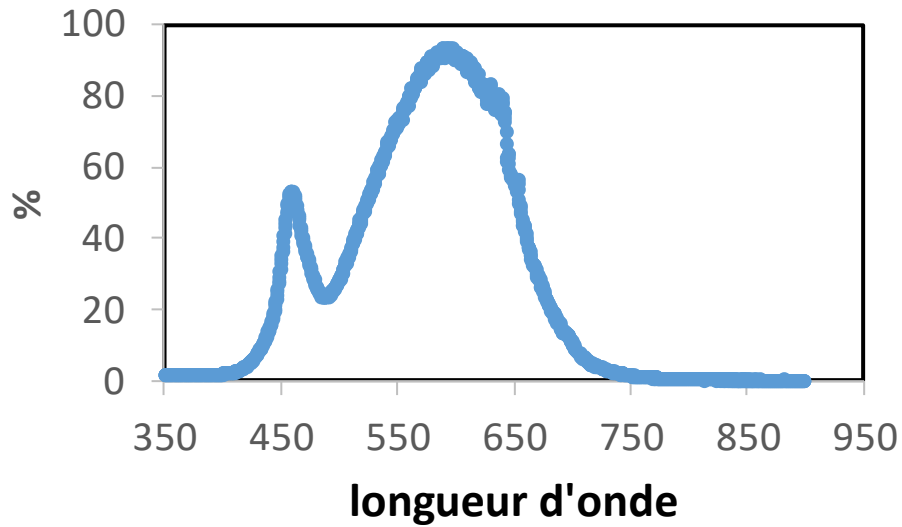


Figure II.10: Spectre d'émission de la lampe LED

CHAPITRE III:

**Nanoparticules non supportées de ferrite
de zinc, $ZnFe_2O_4$ obtenues par
coprécipitation ou par traitement
hydrothermal pour des applications en
photocatalyse hétérogène dans le visible**

Introduction

De nombreuses études de la littérature ont démontré que des nanoparticules d'oxydes avaient des propriétés différentes et/ou exacerbées en comparaison des oxydes massiques correspondants. Avec pour objectif de comprendre quels facteurs expérimentaux permettent d'augmenter l'activité photocatalytique de nanoparticules de ferrite de zinc, nous avons employé deux techniques de préparation qui ont été décrites en détails au chapitre 2.

Nous avons d'une part utilisé un protocole de synthèse par voie hydrothermale (150; 163). Dans ce type de synthèse, les sels de fer et de zinc hydratés sont d'abord solubilisés dans de l'éthanol. La solution obtenue est ensuite chauffée à 180°C pendant 20 h dans un autoclave sous pression autogène. Les échantillons ainsi obtenus sont cristallins mais peuvent éventuellement contenir des phases amorphes. De plus, nous allons voir que le matériau cristallin formé ainsi n'est pas pur, car outre la ferrite de zinc (ZnFe_2O_4) de structure spinelle, il contient de l'hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) et de la zincite (ZnO). On peut alors s'interroger sur les interactions existant entre ces trois oxydes qui sont tout trois semi-conducteurs.

D'autre part, nous nous sommes tournés vers une autre méthode de synthèse, la co-précipitation à la soude (NaOH) qui, nous allons le voir, donne moins d'impuretés. Il y a toutefois une difficulté dans ce cas, il faut tenir compte de la possible présence d'ions sodium Na^+ résiduels, liés à l'ajout de soude. La coprécipitation des deux sels inorganiques est obtenue à partir de quantités stœchiométriques de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ et de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ solubilisés à saturation dans une solution aqueuse légèrement acide. Nous l'avons réalisée ici par une basification progressive avec une solution de NaOH . Les hydroxydes et oxyhydroxydes métalliques peu solubles qui précipitent sont ensuite calcinés pour former les oxydes. De plus, afin d'augmenter l'activité photocatalytique des NP d'oxydes obtenues, dans des conditions de calcination strictement identiques, nous avons testé des coprécipitations dans l'éthanol à la place de l'eau et des co-précipitations toujours dans l'eau mais en présence de surfactants. En principe, les surfactants piégés à l'intérieur de la matière minérale sont ensuite éliminés par les lavages ou la calcination. Cela devrait permettre de rendre les solides inorganiques poreux, d'augmenter leur surface exposée, et donc leur activité photocatalytique. Les trois surfactants utilisés sont des triblocs copolymères de type «poloxamères» ou «pluronic», L64, P84 et P123 dans la nomenclature qui a été introduite par BASF. Leurs compositions chimiques ont été détaillées au chapitre précédent.

Pour décrire les résultats obtenus avec chacune de ces méthodes, hydrothermale ou coprécipitation, un premier paragraphe de ce chapitre sera consacré aux caractérisations des solides et des différentes NP d'oxydes obtenues. Cette première partie contient des informations de microscopie à balayage sur la forme des NP, de physisorption d'azote sur leur surface et leur volume poreux et des caractérisations de structure par DRX. Comme les principaux oxydes constituant ces solides sont des semi-conducteurs, nous avons également étudié leurs propriétés optiques et vérifié s'il était possible d'évaluer leur band-gap. Les méthodes que nous avons employées, sont basées sur la transformation de la réflexion diffuse obtenue par spectroscopie UV-Vis grâce à la formule de Kubelka-Munk et l'obtention des tracés de courbes de Tauc correspondant à des oxydes de band gap direct et indirects. Ces méthodes ont été initialement décrites pour des solides amorphes. Par contre, dans le cas de solides cristallins, les valeurs de band-gap doivent être corrigées à cause des énergies de réseau. Une description complète, aurait demandé des simulations qui n'ont pas été effectuées. Nous ne donnons donc ici que des valeurs approximatives.

La seconde partie regroupe les informations obtenues en testant les solides pour la dégradation d'une molécule d'antibiotique en fonction du temps. Il s'agit d'une réaction que l'on peut classer comme un procédé d'oxydation avancée (POA). Un tableau résumera les compositions des phases inorganiques identifiées et les performances des catalyseurs exprimées en % d'amoxicilline (AMX) décomposé, tels que nous les avons mesurés par chromatographie HPLC.

La troisième partie sera consacrée aux propriétés antibactériennes des mêmes solides, lorsqu'ils sont irradiés par de la lumière visible. Leurs comportements ont été suivis soit lorsqu'ils sont mis sous forme de pastilles solides, soit suspendus en solution aqueuse. Le mécanisme exact de l'action des nanoparticules d'oxyde irradiées à la lumière visible sur les membranes des bactéries est complexe et il peut faire appel à des contacts directs entre la paroi des bactéries et les nanoparticules d'oxyde. Des internalisations des nanoparticules au cœur des bactéries ont aussi été décrites. En solution dans des récipients ouverts à l'air, la formation de radicaux dérivant de l'oxygène, les ROS, demande à être également prise en compte. Il peut s'agir d'ions superoxyde O_2° ou hydroxyle $^{\circ}OH$. En faveur d'une action spécifique des radicaux $^{\circ}OH$, les parois des bactéries sont connues pour être chargées négativement et auront tendance à repousser les ions superoxydes de charges négatives. Le rôle exact des superoxydes ne pourra toutefois pas être négligé car il ne faut pas oublier qu'une fois les membranes des bactéries fragilisées, du matériel

intracellulaire de la bactérie pourra être localisé hors de leurs membranes protectrices et pourra être attaqué par les radicaux superoxyde présents en solution. Dans cette partie nous nous sommes intéressés principalement à la comparaison que l'on peut faire entre des tests faits avec de la lumière visible et dans l'obscurité.

III.1. Matériaux obtenus à partir de sels métalliques de nitrate

L'ensemble des données expérimentales, en termes de masses de chaque précurseur, de quantité de solvant et des traitements utilisés (température, temps) sont regroupés dans le Tableau III.1. Les synthèses par coprécipitation ont principalement été réalisées dans l'eau. Mais une coprécipitation dans l'éthanol a aussi été faite. Nous avons travaillé à partir de quantités stœchiométriques des sels précurseurs de fer et de zinc avec un rapport molaire (Fe : Zn) de (2 :1) car notre objectif était de former préférentiellement de la ferrite de zinc, $ZnFe_2O_4$. Dans le cas des synthèses par voie hydrothermale, le mélange des deux sels précurseurs en solution qse fait dans l'éthanol (cf. chapitre II). Nous avosn également testé l'effet de la quantité en tensioactif pour le surfactant L64 et du pH de précipitation pour ce mêm surfactant.

Tableau III.1: Ensemble des conditions opératoires utilisées dans ce chapitre.

| Échantillon | Précurseur | Solvant | Méthode | Conditions (T, t) | Phases cristallines identifiées dans le catalyseur |
|-------------|----------------------------|------------------|-------------------------|---|--|
| YC21C | Fe Zn NaOH | EtOH | Coprécipitation | 60°C, 1h 500°C sous air (2°C par min et 6h) | 97%, $ZnFe_2O_4$, 3%, ZnO |
| YC28C | Fe Zn NaOH | H ₂ O | Coprécipitation | 60°C, 1h 500°C sous air (2°C par min et 6h). | 97%, $ZnFe_2O_4$, 3%, ZnO |
| YC53 | Fe Zn | EtOH | Traitement hydrothermal | 180°C, 20h | 86%, $ZnFe_2O_4$ 10%, ZnO 4%, α - Fe_2O_3 |
| AJ53 | Fe Zn NaOH+3,6g P123 | H ₂ O | Coprécipitation | 60°C, 1h 500°C sous air (2°C par min et 6h). | 86%, $ZnFe_2O_4$ 14%, ZnO |

| | | | | | |
|------------------|------------------------|------------------|-----------------|---|--|
| AJ54 | Fe Zn NaOH+3,6g P84 | H ₂ O | Coprécipitation | 60°C, 1h 500°C sous air (2°C par min et 6h). | 93%, ZnFe ₂ O ₄ 7%, ZnO |
| AJ169 | Fe Zn NaOH+3,6g L64 | H ₂ O | Coprécipitation | 60°C, 1h 500°C sous air (2°C par min et 6h) | 91%, ZnFe ₂ O ₄ 9%, ZnO |
| AJ137 pH=14 | Fe Zn NaOH+3,6g L64 | H ₂ O | Coprécipitation | 60°C, 1h 500°C sous air (2°C par min et 6h). | 90%, ZnFe ₂ O ₄ 10%, ZnO |
| AJ141 pH=14 | Fe Zn NaOH+1,8g L64 | H ₂ O | Coprécipitation | 60°C, 1h 500°C sous air (2°C par min et 6h). | 97%, ZnFe ₂ O ₄ 1%, α -Fe ₂ O ₃ 2%, ZnO |
| AJ142.1 pH=14 | Fe Zn NaOH+0,5g L64 | H ₂ O | Coprécipitation | 60°C, 1h 500°C sous air (2°C par min et 6h). | 98%, ZnFe ₂ O ₄ 1%, α -Fe ₂ O ₃ 1%, ZnO |

III.1.1. Structure et morphologie

III.1.1.1. Sans surfactant

a) Synthèse hydrothermale

Les pics de diffraction des rayons X principaux observés sur les solides obtenus par synthèse hydrothermale correspondent à majoritairement à ceux qui sont décrits et indexés dans la fiche ICDD 77-0011, qui est relative à un cristal parfait de ferrite de zinc avec une maille cubique de type spinelle et dans le groupe de symétrie Fm-3d (Figure III.1).

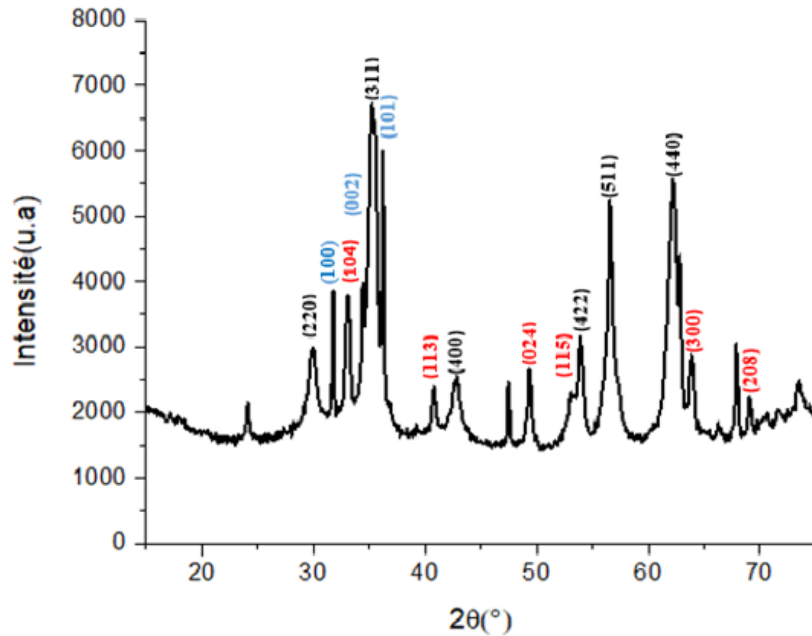


Figure III.1: Diffraction des rayons X (anticathode au cuivre, $\lambda = 0,15406$ nm) d'un matériau obtenu par synthèse hydrothermale. Indexation pour une maille cubique de ZnFe_2O_4 en noir (ICDD 77-0011). Indexation pour une maille hexagonale, variété zincite de ZnO en bleu (ICDD 01-089-1397). Indexation en rouge pour une maille hexagonale d'hématite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (conforme à la fiche ICDD 00-33-0664).

Les largeurs à mi-hauteur (FWHM) des pics principaux permettent d'accéder à la taille des particules. Les pics les plus larges correspondent aux NP les plus petites et en utilisant la formule de Debye Scherrer appliquée au pic le plus intense, celui qui est indexé 311, une taille moyenne des domaines cristallins de ZnFe_2O_4 de l'ordre de 6,4 nm est obtenue. Les proportions de chacune des phases inorganiques ont été obtenues avec le programme de modélisation EVA, exprimés en % en poids. Après un séchage à 60°C pendant 12 heures, trois phases cristallines sont observées : 86% de ZnFe_2O_4 , 10% de ZnO et 4% d' $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Le protocole de synthèse hydrothermale est pourtant issu de la publication de Xia (151), alors que ces auteurs décrivent avoir obtenu de la ferrite de zinc pure, nous avons donc recherché une méthode de synthèse qui donne des nanoparticules de spinelle plus pures, mais sans augmentation de coût.

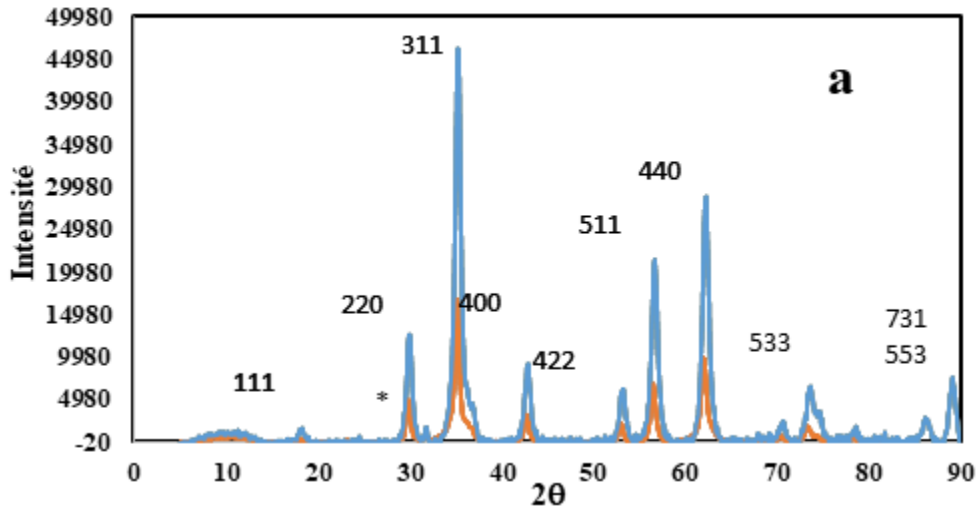
b) Coprécipitation

Entre les méthodes de coprécipitation et de synthèse hydrothermale, les coprécipitations restent de loin les techniques les plus faciles à employer pour obtenir de grandes quantités de solides. Les autoclaves nécessaires aux synthèses hydrothermales représentent en effet un coût important.

La façon la plus directe pour obtenir la précipitation d'un sel inorganique dans une solution aqueuse, est d'avoir une solution de sel très concentrée, contenant le sel inorganique à sursaturation. Pour des oxydes contenant deux métaux comme la ferrite de zinc, un mélange des deux sels précurseurs est nécessaire. Ensuite, on modifie progressivement le pH en ajoutant une solution basique avec un goutte-à-goutte régulier. Nous avons travaillé avec un ballon tricol sous agitation magnétique contenant la solution aqueuse (ou éthanolique) de nitrate de fer, puis nous avons ajouté goutte à goutte la solution de soude par une des tubulures et en même temps la solution aqueuse (ou éthanolique) contenant le nitrate de zinc par la seconde tubulure. Un réfrigérant a été ajouté sur la troisième tubulure (schéma II.1, chapitre II). Un détail important, 1 mL de la soude seule (concentration 1M) a été ajouté en premier pour induire le début de la précipitation d'un colloïde d'oxohydroxyde de fer, de couleur orange foncée. Ce montage permet de stabiliser les conditions physico-chimiques dans les zones de mélange. Après maintien à 60°C une heure, la poudre a été récupérée et lavée avec de l'eau et de l'éthanol. Elle a ensuite été laissée à sécher sous air à 60°C. Ce protocole permet de travailler dans des conditions reproductibles faciles, à pression ambiante et à des températures faibles. D'après les analyses de DRX, ce sont des oxyhydroxydes solides qui sont majoritairement récupérés après séchage et leur transformation en oxydes demande une calcination. Pour effectuer cette calcination, nous avons choisi d'utiliser un four à moufles, de travailler sous air à 500°C pendant 6h.

Pour connaître la composition des phases cristallines obtenues par coprécipitation, nous avons utilisé comme précédemment dans le cas des synthèses hydrothermales la diffraction des rayons X sur un appareil muni d'une anti-cathode au Cuivre ($\lambda = 0.15406$ nm (Figure III.2). La phase majoritaire est la ferrite de zinc (ICDD 77-0011), telle que décrite auparavant dans ce chapitre, ainsi qu'au Chapitre I (I.2.1.). Ces pics de diffraction sont indexés pour une maille cubique. Les indexations des sept pics les plus intenses de la ferrite de zinc sont rappelées à la Figure III.2 et sont précisés dans une notation dans laquelle figure l'angle maximum du pic observé associé à son

indexation avec les trois indices de Miller. Le premier pic est le : 18,2 (111) et est suivi de six pics localisés à 29,9 (220) ; 35,2 (311); 42,8 (400); 53,11 (422); 56,6 (511); 62,2 (440). La maille réticulaire est cubique à faces centrées et correspond au groupe d'espace $Fd-3m$. Le paramètre de maille, a vaut 8,44 Å et il y a 4 motifs par maille. Ces indexations sont conformes à celles qui se trouvent dans la fiche ICDD -77-0011 de la spinelle régulière $ZnFe_2O_4$. Les pics de diffraction sont plus larges pour la coprécipitation à l'eau que pour la coprécipitation à l'éthanol et indiquent des NP plus petites. Les pics sont également de plus faible intensité, proche de moitié, avec le coprécipité à l'eau. Un pic et deux élargissements à droite et à gauche du pic 311 de la ferrite de zinc) sont détectés. Ils pourraient correspondre à des traces de ZnO de structure hexagonale (zincite, ICDD 01-089-1397).



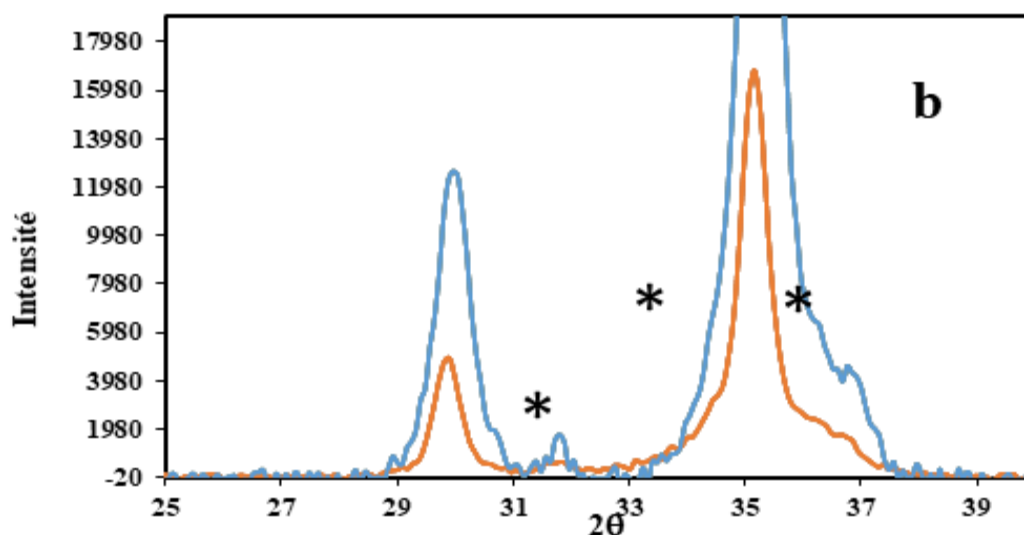


Figure III.2: (a) Diffraction des rayons X (anticathode au cuivre) d'un matériau obtenu par coprécipitation après calcination à 500°C , 2°C/min dans l'eau (en orange) avec comme précurseurs des sels nitrates métalliques et dans l'éthanol (en bleu). Indexation pour une maille cubique de ZnFe₂O₄ en noir (conforme à la fiche ICDD 77-0011). (b) agrandissement entre 25 et 40° de la courbe (a), *= traces de ZnO.

Par coprécipitation dans l'éthanol, on obtient directement des NP de ferrite de zinc très bien cristallisées. Une calcination additionnelle ne change que peu la taille de ces nanoparticules mais permet d'éliminer des traces d'oxyhydroxydes FeOOH ou d'hydroxydes potentiellement présentes. Une figure de la diffraction des rayons X enregistrée sur des échantillons coprécipités à l'éthanol avant et après calcination est présentée à la Figure III.3.

La pureté des matériaux obtenus par coprécipitation dans l'éthanol et dans l'eau est fortement améliorée par rapport au matériau obtenu par la synthèse hydrothermale puisqu'on n'a plus de traces d'hématite α -Fe₂O₃. En plus de la ferrite de zinc, la seule impureté détectée est 3% de ZnO, de variété allotropique zincite, c'est-à-dire trois fois moins d'impuretés que ce qui est obtenu dans la synthèse hydrothermale.

Le pic de DRX le plus intense de la ferrite de zinc est indexé 311 et observé à 35.2° (Figure III.2) et son analyse par la méthode Scherrer dans l'hypothèse de NP sphériques permet d'obtenir des tailles de 9,2 nm (pour la coprécipitation dans l'eau) et de 15,0 nm (pour celle dans l'éthanol). Attention toutefois, les intensités relatives de certains des pics de diffraction peuvent varier de

façon sensible entre les synthèses faites par coprécipitation dans l'eau et dans l'éthanol. On forme habituellement des mélanges de cristaux de forme cubique (ou dérivées) et octaédrique. Les deux formes de cristaux donnent les mêmes pics de diffraction (mêmes positions) mais une augmentation de l'intensité relative du pic indexé 111 par rapport au à celui qui est indexé 311 peut être observée lorsque des nanoparticules de formes octaédriques sont plus présentes.

La synthèse des nanoparticules d'oxydes passe par différentes étapes, d'abord une phase de nucléation où des germes des cristaux apparaissent en solution puis une étape de croissance pendant laquelle les cristaux grandissent par addition progressive de matière. La saturation initiale permet de favoriser la nucléation de nouveaux germes plutôt que le grossissement des NP : des NP de petite taille sont alors favorisées. Les sels nitrates sont très solubles dans l'eau. Par contre, si on utilise un solvant organique comme l'éthanol, les sels sont moins solubles, ce qui entrainera une diminution de leur solubilité, ce qui limitera le nombre de sites de nucléation et permettra d'obtenir des NP de tailles plus grandes, comme nous l'observons expérimentalement.

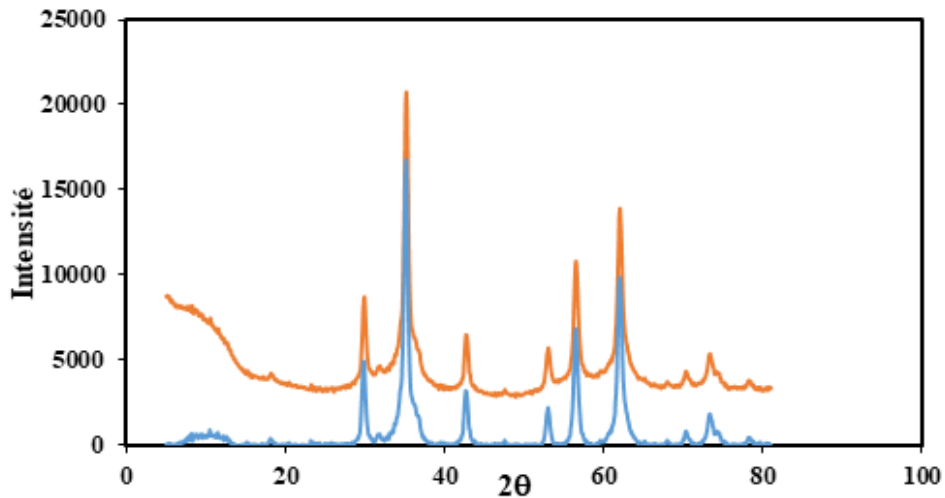


Figure III.3: DRX enregistrés sur un coprécipité obtenu dans l'éthanol avec (bleu) et sans calcination (orange).

Pour bien mettre en évidence les différences de formes des NP suggérées par les DRX nous avons eu besoin d'images de MET. L'image qui est présentée (Figure III.4) a été obtenue avec un microscope en transmission travaillant à 200 kV et elle est suffisamment résolue pour que les NP soient individuellement visibles. Elles ont des formes claires, majoritairement cubiques, et seule

une faible proportion de NP semblent octaédriques (les flèches sur la figure nous indiquent la position de certaines de ces particules octaédriques).

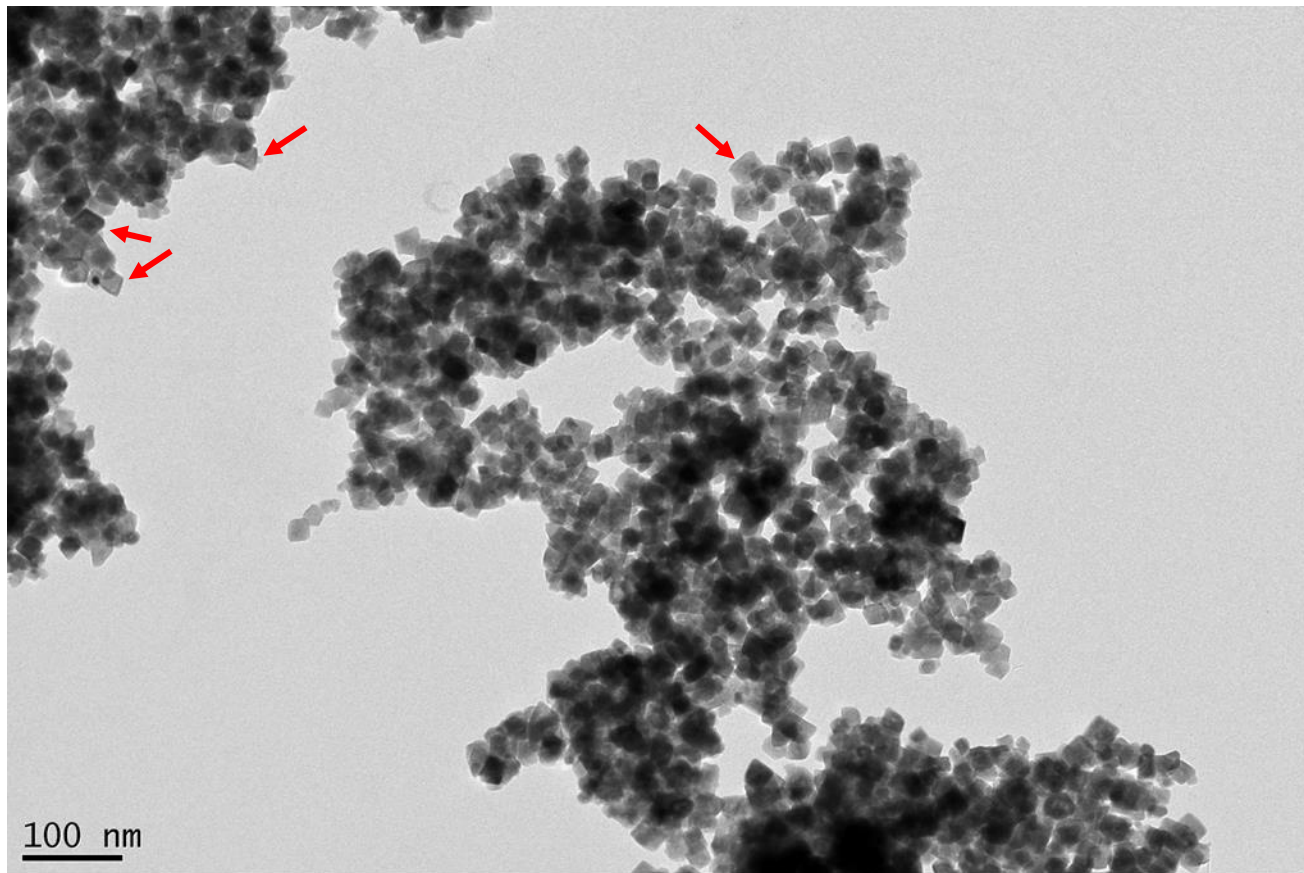


Figure III.4: Micrographies MET obtenues sur l'échantillon coprécipité à l'alcool (les flèches nous indiquent la position de certaines particules de forme octaédrique).

Les aspects « formes » des nanoparticules d'oxydes ont très souvent été évoqués dans la littérature pour des cristaux de Cu_2O (164). Il y a également quelques publications à propos des formes des NP de ZnFe_2O_4 , en particulier la référence (165), mais cette publication concerne des particules beaucoup plus grandes (tailles comprises entre 400 et 200 nm) que celles avec lesquelles nous avons travaillé, nos nanoparticules ayant des tailles inférieures à 15 nm.

Afin de comparer les surfaces spécifiques et les volumes poreux des mélanges de solides obtenus, nous avons mesuré des isothermes de physisorption d'azote (les mesures ont été effectuées à 77K).

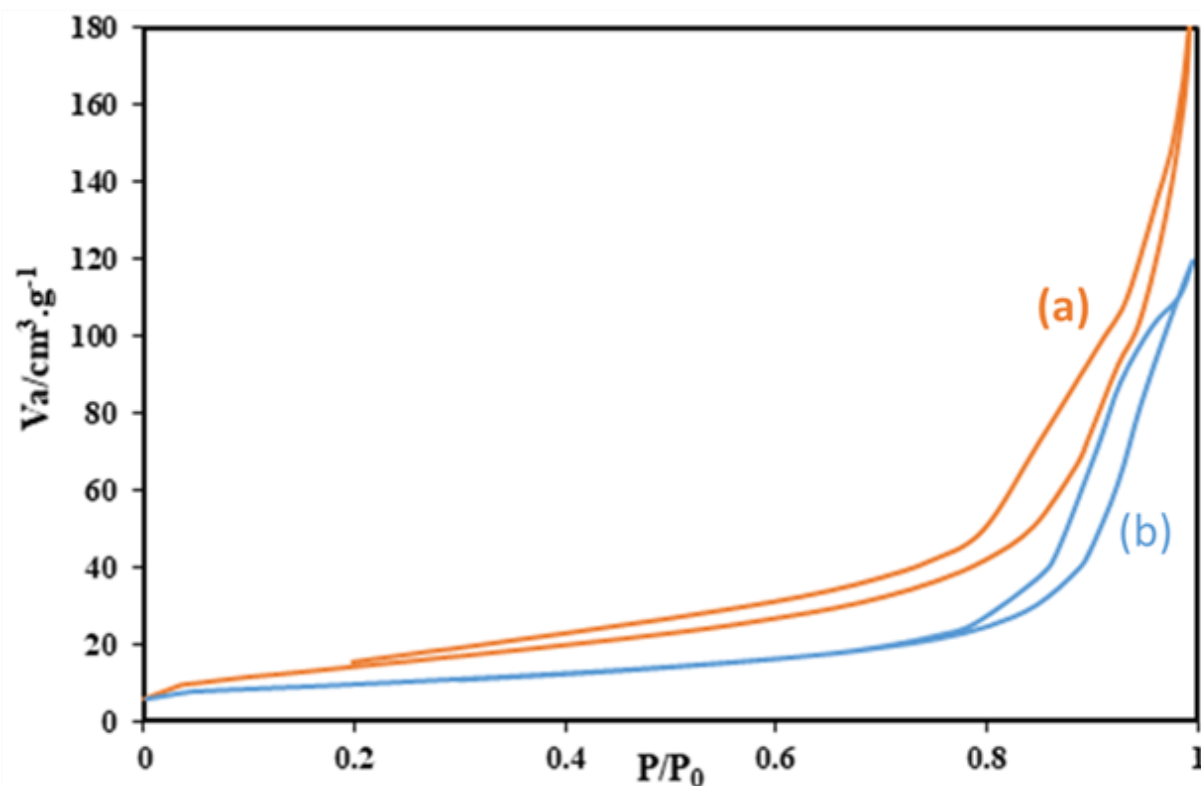


Figure III.5: Physisorption d'azote enregistrées sur les solides formées par a) synthèse hydrothermale et par b) coprécipitation dans l'éthanol de précurseurs nitrate après calcination à 500°C.

La Figure III.5 compare les deux isothermes de physisorption d'azote mesurées sur le coprécipité à l'éthanol et sur le mélange obtenu par synthèse hydrothermale, toutes deux de type H3, caractéristiques de solides dans lesquels des agrégats de particules génèrent des pores de tailles non-uniformes. Pour l'échantillon obtenu par synthèse hydrothermale dans l'éthanol, l'isotherme obtenue reste ouverte jusque pour des pressions relatives en P/P_0 de l'ordre de 0,2, ce qui pourrait indiquer la présence de pores de forme lamellaire. Pour l'échantillon obtenu par coprécipitation dans l'éthanol, la boucle d'hystérésis se referme pour P/P_0 proche de 0,8, indiquant des mésopores. Les courbes parallèles qui sont mesurées en adsorption et en désorption indiquent des pores cylindriques. La coprécipitation dans l'éthanol et en conditions stœchiométriques donne la surface spécifique globale la plus faible soit 33 m²/g, au lieu de 35 m²/g pour la coprecipitation dans l'eau, et 54 m²/g pour une synthèse hydrothermale (Tableau III.2). Les différences sont faibles et peu compatibles avec la précision habituellement admise pour la technique de physisorption à l'azote. On remarque toutefois que la taille des pores estimée par physisorption d'azote est très voisine de

la taille des NP détectée par DRX. La porosité mesurée est donc une porosité structurale liée à l'espace entre les NP, plutôt qu'une porosité interne dans les grains.

Le Tableau III.2 regroupe les informations obtenues par DRX et par physisorption d'azote des échantillons obtenus par coprécipitation et par synthèse hydrothermale.

Tableau III.2: Informations obtenues par DRX et physisorption d'azote.

| Synthèse | Solvant | % massiques des différentes phases cristallisées* | Taille des NP** de ZnFe ₂ O ₄ (nm) | Surface*** (m ² /g) | Volume**** (cm ³ /g) | Diamètre (nm) |
|---|---------|--|--|--------------------------------|---------------------------------|---------------|
| Coprécipitation eau | Eau | ZnFe ₂ O ₄ 97% ZnO 3% | 9,2 | 35 | 0,10 | 11 |
| Coprécipitation Ethanol | Ethanol | ZnFe ₂ O ₄ 97% ZnO 3% | 15,0 | 33 | 0,16 | 16 |
| Hydrothermale | | 86% ZnFe ₂ O ₄ 10% ZnO 4% α-Fe ₂ O ₃ | 6,4 | 54 | 0,22 | 11 |
| *Modélisation en EVA **Formule de Scherrer appliquée sur la diffraction indexée 311 de la ferrite de zinc ***Modèle BET, appliquée entre 0,05 et 0,30, comme recommandé pour des solides poreux ****Modèle BJH, appliqué sur la branche de désorption de l'isotherme | | | | | | |

III.1.1.2. Préparation avec surfactant

a) Influence de la nature du surfactant

Des mélanges coprécipités ont été obtenus avec addition de trois surfactants distincts, trois Pluronic commercialisés par BASF nommés L64, P84 et P123 avec une même teneur en masse de 3,6 g, pour un pH initial de 2 et un pH final aux alentours de 12 et avec des précurseurs métalliques nitrate.

Les isothermes d'adsorption d'azote obtenues avec les solides préparés avec 3,6g de surfactant L64 P84 et P123 sont comparés (Figure III.6). Avec le surfactant P123, comme dans le cas de la

synthèse par coprécipitation à l'éthanol (Figure III.5), on observe une isotherme de type H3 dans les normes IUPAC. Par contre, avec les surfactants L64 et P84 (Figure III.6-1), on a une isotherme de type H4 : des agrégats de NP de tailles plus homogènes sont formés et génèrent une petite quantité de pores de taille uniforme. Le solide dérivant du P123 est le seul qui contienne à la fois des macropores et une faible quantité de micropores. Le solide issu du L64 est très faiblement macroporeux et celui provenant du P84 a une toute petite quantité de mésopores.

La surface spécifique et le volume poreux observés sont significatifs avec le P123. Le surfactant P123 donne la surface spécifique et le volume poreux les plus grands ($46 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ et $0,19 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$). Avec le L64 ($33 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, $7,8 \times 10^{-2} \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$), la surface spécifique est proche de celle obtenue avec le P84 ($26 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, $4,5 \times 10^{-2} \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$), et dans les deux cas, les volumes poreux sont faibles (cf. aussi Tableau III.3). Pour ces matériaux, la surface spécifique est alors essentiellement due à la structuration des grains et à leur surface externe et est donc bien corrélée au diamètre des grains. Cela pourrait indiquer que les deux surfactants L64 et P84 ne sont pas insérés dans la matière inorganique. La différence entre les trois surfactants pourrait s'expliquer par la longueur relative des chaînes PEO, les plus hydrophiles, plus élevée dans le cas du surfactant P123 (ratio monomères éthylène oxyde (EO)/propylène oxyde (PO) = 40/70) que pour le P84 (EO/PO = 38/43) et pour le L64 (EO/PO = 26/30).

Dans les mêmes conditions opératoires, la surface du coprécipité sans surfactant dans l'eau était de 35 m^2 , avec une absence de volume poreux. Donc le surfactant L64 ne permet pas de modifier sensiblement la surface qui est mesurée. Par contre, le P123 permet d'augmenter la surface de 31% et le volume poreux passe de presque zéro à $0,19 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$.

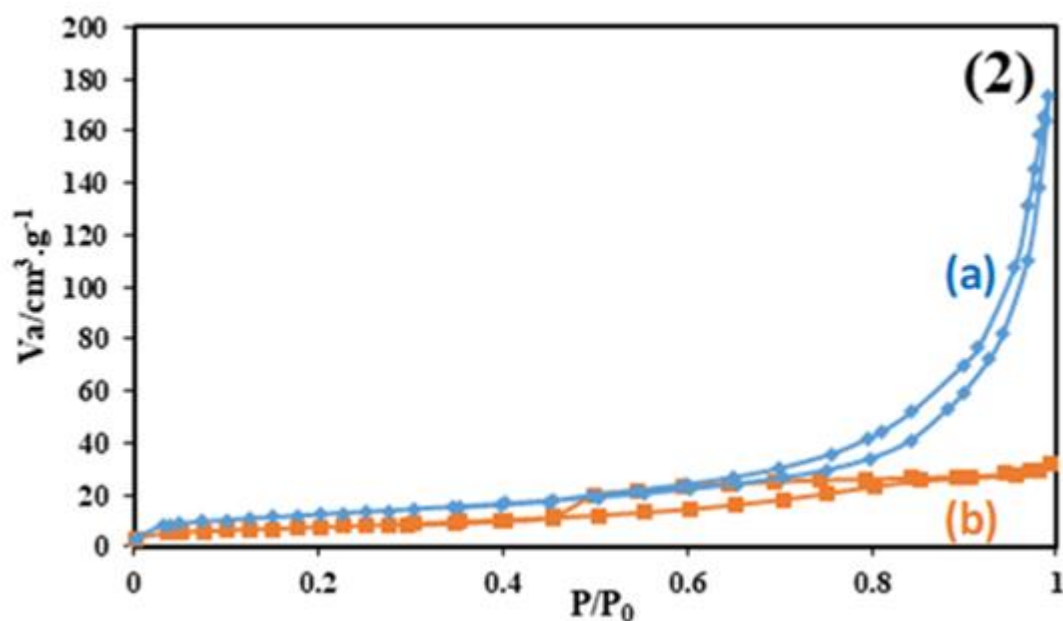
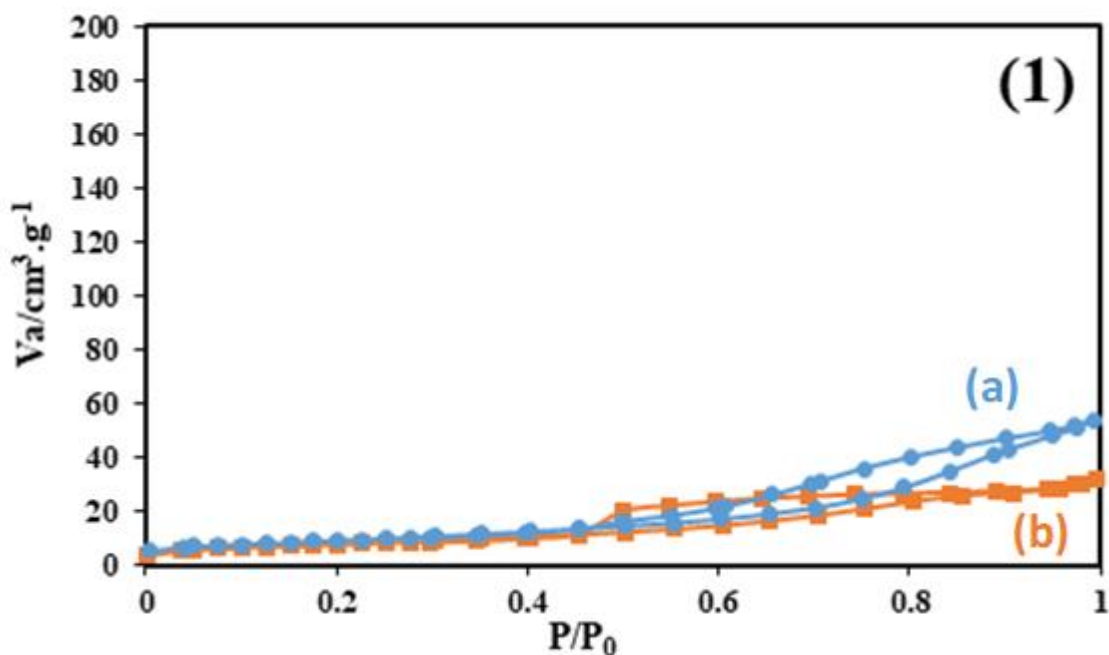


Figure III.6: (1) Superposition des isothermes d'adsorption d'azote enregistrés sur les échantillons contenant du a) L64 et du b) P84 et (2) Superposition des isothermes d'adsorption d'azote enregistrés sur les échantillons contenant du a) P123 et du b) P84. Il s'agit des isothermes d'adsorption d'azote de coprécipités obtenus avec des nitrates métalliques (Zn, Fe) et avec addition de 3,6g de surfactant. Les trois échantillons ont été calcinés à 500°C, palier 6h, 2°C/min sous air.

Les diffractogrammes de rayons X relatifs aux échantillons préparés avec les trois surfactants P123, P84 et L64, introduits à 3,6 g, et calcinés sous air à 500°C ont été mesurés dans un premier temps avec un appareil muni d'une anticathode au cuivre entre 10 et 90°.

Les pics de diffractions principaux observés sur la Figure III.7 correspondent à la phase $ZnFe_2O_4$ de structure spinelle. L'échantillon préparé avec le P123 présente les mêmes pics de diffraction mais moins intenses. Par contre, celui préparé avec le surfactant L64 présente les mêmes pics de diffraction mais plus intenses. Les NP de ferrite de zinc sont donc plus cristallines avec ce surfactant. La matière inorganique cristallise mieux avec le L64 qu'avec le P84 et qu'avec le P123, ce qui est logique puisque la partie la plus hydrophile de ces molécules de surfactants, caractérisée par la valeur de n qui correspond au nombre de monomères EO dans les blocs PEO du tensioactif, augmente du L64 au P84, puis au P123. Or, on peut admettre, comme cela a été montré par des mesures de porosité avec de la silice mésoporeuse structurée grâce à l'ajout de P123, que la partie hydrophile du tensioactif est en interaction avec la matière inorganique. En couplant des expériences de RMN des noyaux ^{13}C et 1H et des mesures de physisorption (166) ,on pourrait montrer que dans tous les cas les blocs EO sont occlus à l'intérieur des parois inorganiques. Dans ce travail, nous pensons qu'effectivement cet effet est observé, ce qui explique que les chaînes EO plus longues avec le surfactant P123 soient responsables de la désorganisation de la matière inorganique. Avec le surfactant L64, ayant des chaînes EO plus courtes, cet effet n'est pas mis en évidence. Sur la base d'un pic de diffraction et de deux élargissements visibles à droite et à gauche du pic indexé 311 de la ferrite de zinc, l'impureté inorganique détectée pourrait être du ZnO , de structure zincite, hexagonale.

Par la suite, il a fallu faire un choix et nous avons décidé de travailler sur les solides inorganiques préparés avec le surfactant L64 parce qu'il donne la matière inorganique la mieux structurée et la taille de nanoparticules la plus petite. Le L64 a également la propriété d'être plus vert que les autres surfactants parce qu'il contient le moins d'atomes de carbone (chaîne EO et PO les plus petites) et a donc la propriété de libérer moins de CO_2 à la calcination.

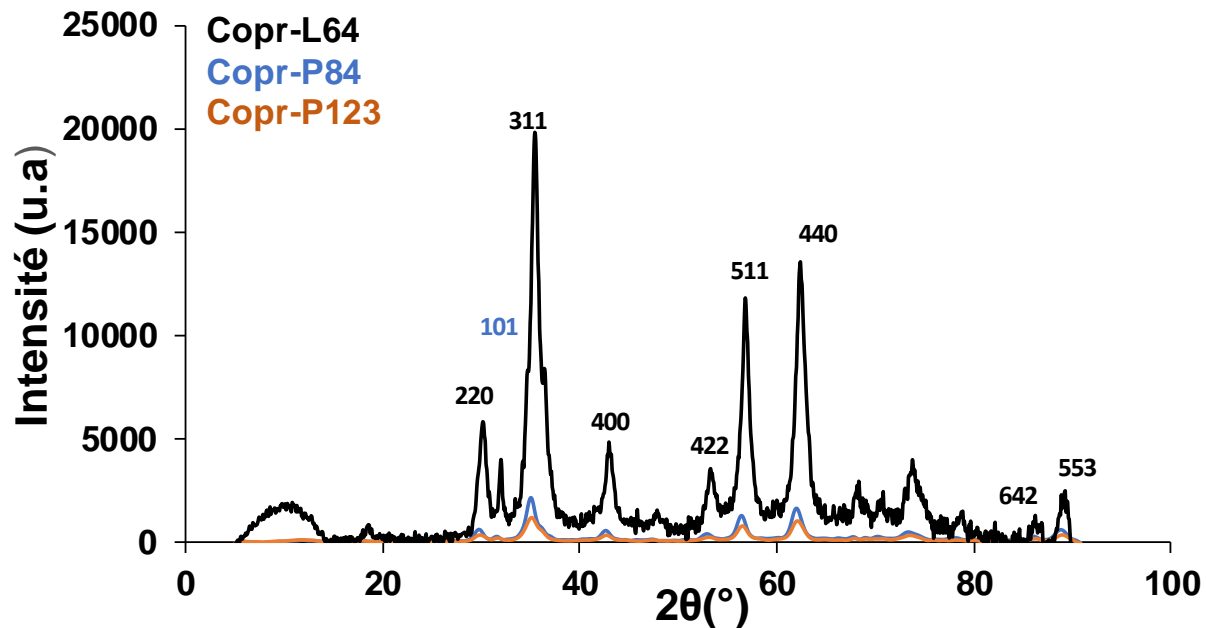


Figure III.7: DRX (anticathode cuivre) sur les coprécipités obtenus avec des sels métalliques nitrates après addition de 3,6 g de P84, de P123 et de L64 et calcination à 500°C , 2°C/min (pH=12) et palier de 6h. Indexation pour une maille cubique de ferrite de zinc, $ZnFe_2O_4$ en noir (conforme à la fiche ICDD 77-0011). Indexation pour une maille hexagonale de zincite, ZnO en bleu (conforme à la fiche ICDD 01-089-1397).

Pour identifier les phases cristallines autres que la ferrite de Zinc, des études avancées ont été effectuées avec un appareil de diffraction muni d'une anticathode au cobalt (pour supprimer la fluorescence due aux atomes de fer). Un premier enregistrement a été effectué entre 5 et 137° et a concerné l'échantillon obtenu avec 3,6 g de surfactant L64 (Figure III.8) et un pH final de 12. Sur cette figure, on voit qu'en plus des pics de diffraction attribués à la ferrite de zinc, au moins cinq pics de supplémentaires sont observés et peuvent être associés à du ZnO de structure zincite (hexagonale). L'identification de cette phase devient inambigüe et les paramètres de la maille évalués sont $a=b= 3,25 \text{ \AA}$ et $c= 5,21 \text{ \AA}$ (programme FULLPROF).

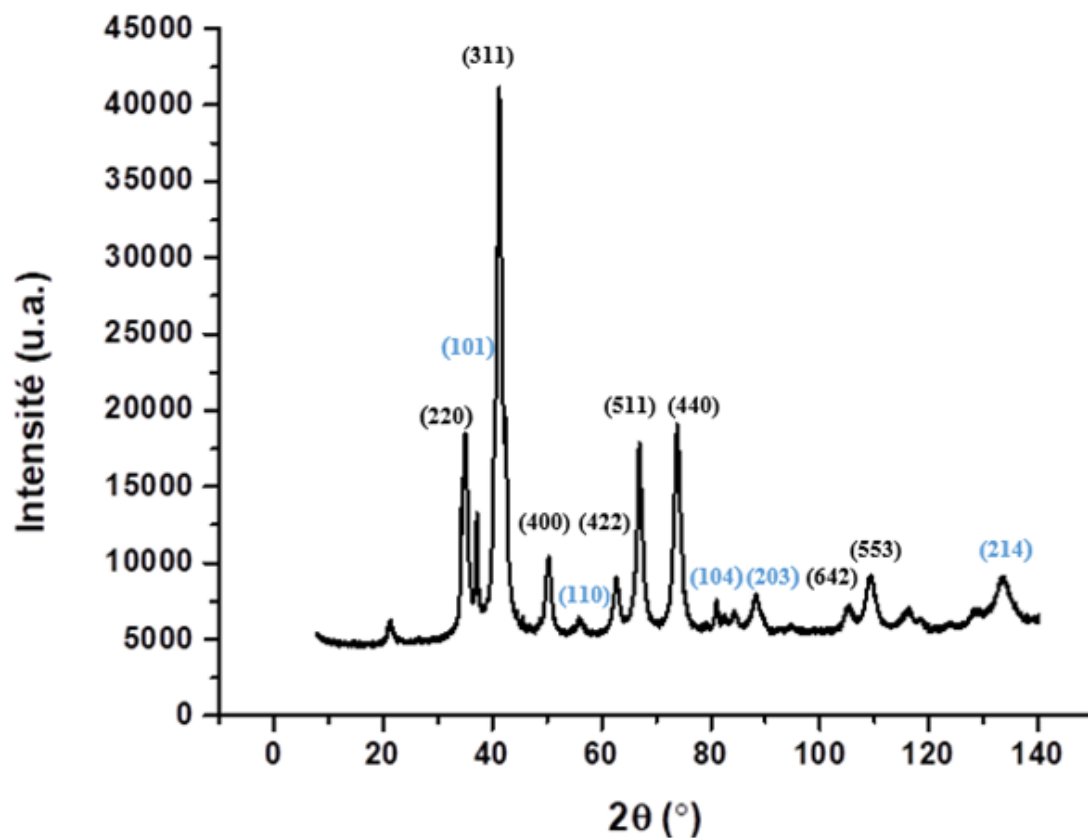


Figure III.8: DRX obtenus sur un appareil muni d’une anticathode au cobalt : coprécipité avec des nitrates métalliques et avec addition de 3,6g de L64 (pH=12). Indexation pour une maille cubique de $ZnFe_2O_4$ en noir (conforme à la fiche ICDD 77-0011). Indexation pour une maille hexagonale de ZnO en bleu (conforme à la fiche ICDD 01-089-1397).

Le Tableau III.3 regroupe les informations obtenues par DRX et physisorption d’azote des échantillons obtenus par coprécipitation avec les précurseurs métalliques nitrate, 3,6g de différents surfactants, après calcination à 500°C , 2°C/min.

Tableau III.3: informations obtenues par DRX et physisorption d'azote.

| Synthèse | % massique des différentes phases cristallisées* | Taille des NP** de ZnFe ₂ O ₄ (nm) | Surface*** (m ² /g) | Volume**** (cm ³ /g) |
|---|--|--|--------------------------------|---------------------------------|
| Coprécipitation avec surfactant L64 | 91% ZnFe ₂ O ₄ 9 % ZnO | 7 | 33 | 0,08 |
| Coprécipitation avec surfactant P123 | 86% ZnFe ₂ O ₄ 14% ZnO | 8,4 | 46 | 0,19 |
| Coprécipitation avec surfactant P84 | 93% ZnFe ₂ O ₄ 7% ZnO | 10 | 26 | 0,04 |
| *Modélisation en FullPROF (Premier échantillon) et en EVA (pour les deux suivants) **Formule de Scherrer appliquée sur diffraction indexée 311 de ZnFe ₂ O ₄ ***Modèle BET, appliquée entre 0,05 et 0,30, pour des solides mésoporeux ****Modèle BJH, appliqué sur la branche de désorption de l'isotherme ✓ Premier enregistrement avec un appareil muni d'une anticathode au Cobalt Deuxième et troisième enregistrements sur un appareil muni d'une anticathode au Cuivre | | | | |

Des micrographies MEB sont ensuite regroupées sur les figures suivantes. La Figure III.9 est une micrographie MEB de l'échantillon obtenu par coprécipitation avec le surfactant P84 et après une calcination sous air (500°C, 6h). Sur ces micrographies, enregistrées à une échelle initiale de 5 µm on observe une particule d'une taille supérieure à 15 µm. Cette particule semble être un agrégat de NP de plus petites taille. L'agrandissement d'un facteur 10 permet de distinguer très bien deux familles de NP : d'abord des NP plates et fines et d'autres plus isotropes, presque sphériques et de très petites dimensions, formant des agrégats. Les dimensions des plus petites des NP sont de l'ordre de 10 nm, ce qui est en accord avec les tailles qui ont été mesurées par DRX pour la ferrite de zinc.

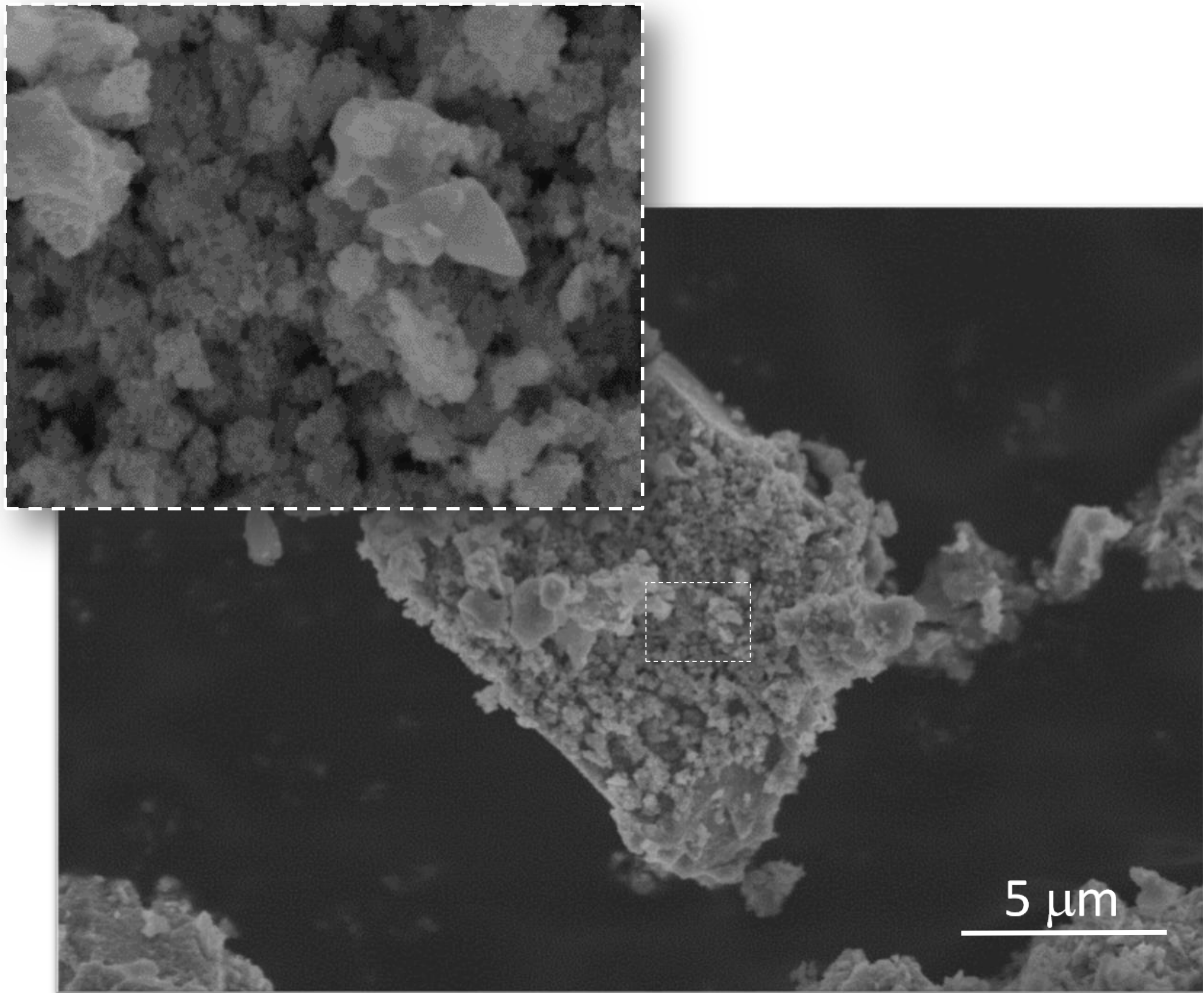


Figure III.9: Images MEB de l'échantillon obtenu par coprécipitation avec le surfactant P84 après calcination sous air à 500°C.

Des analyses EDS ont été faites sur cet échantillon à plus faible grandissement, ce qui est justifié car nous souhaitons évaluer l'homogénéité chimique de l'échantillon. La Figure III.10 est une micrographie MEB sur laquelle trois points distincts ont été analysés à 15 kV. La Figure III.11 représente les spectres de l'analyse EDS sur ces trois points pris sur des particules de taille différente. Le Tableau III.4 regroupe les résultats obtenus (quantification moyenne des éléments) sur ces trois points. Les résultats montrent que la teneur en fer est bien deux fois plus importante que celle en zinc et que les teneurs mesurées sur les trois points sont homogènes.

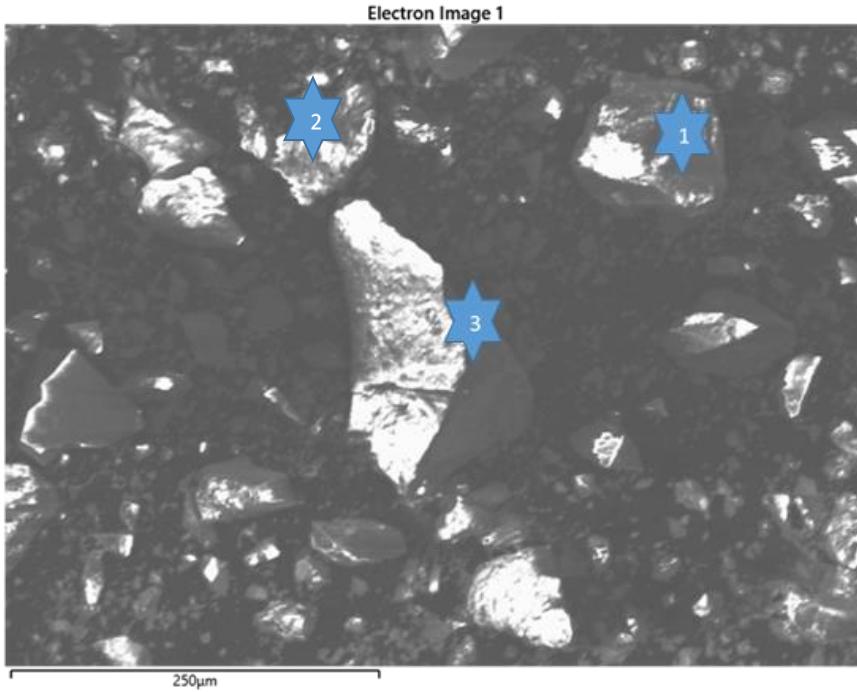


Figure III.10: MEB de l'échantillon obtenu par coprécipitation avec le surfactant P84 après calcination sous air à 500°C (trois points 1, 2, 3 distincts sur lesquels les analyses EDS ont été effectuées à 15 kV).

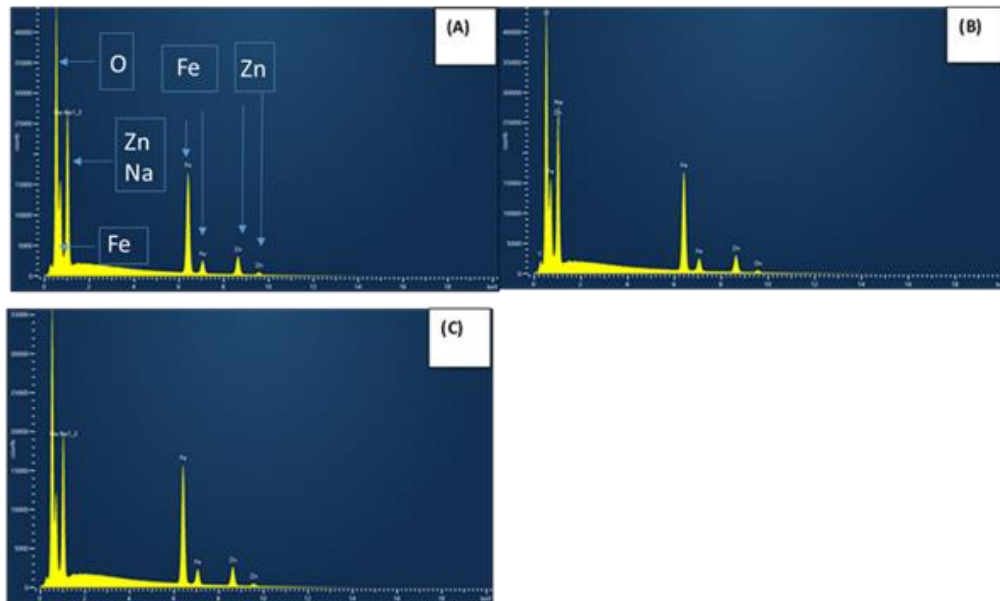


Figure III.11: Spectres EDS donnant la composition chimique au (A) : premier point ; (B) : deuxième point; (C) : troisième point, tous trois représentés sur la Figure III.10.

Tableau III.4: Analyses chimiques EDS sur l'échantillons obtenu par coprécipitation avec le surfactant P84 après calcination sous air à 500°C.

| Elément | Signal | Concentration | %Poids | Erreur admissible sur le % en poids | % At Moyenne |
|---------|--------|---------------|--------|-------------------------------------|--------------|
| Oxygène | K | 94,9 | 28,2 | 0,1 | 56,6 |
| Fer | K | 74 | 41,8 | 0,1 | 24,1 |
| Zinc | K | 40,4 | 25 | 0,1 | 12,3 |
| Sodium | K | 5,7 | 5,0 | 0,1 | 7,0 |
| Total | | | 100 | | 100 |

Des analyses EDS ont également été faites sur l'échantillon obtenu par coprécipitation avec le surfactant P123 après calcination sous air à 500°C (Figure III.12). La Figure III.13 présente les spectres de l'analyse EDS sur cet échantillon sur trois points. Le Tableau III.5 regroupe les résultats d'analyse obtenus. Le pourcentage en Fer reste proche du double de celui en Zinc.

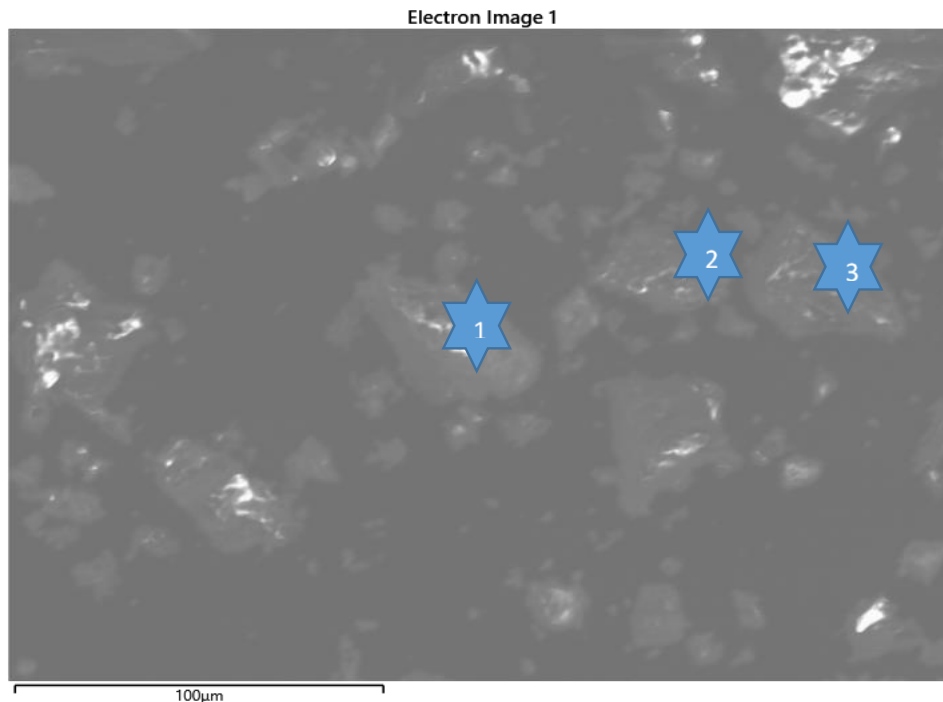


Figure III.12: MEB de l'échantillon sur l'échantillons obtenu par coprécipitation avec le surfactant P123 après calcination sous air à 500°C (trois points 1, 2, 3 distincts sur lesquels les analyses EDS ont été effectuées à 15 KV).

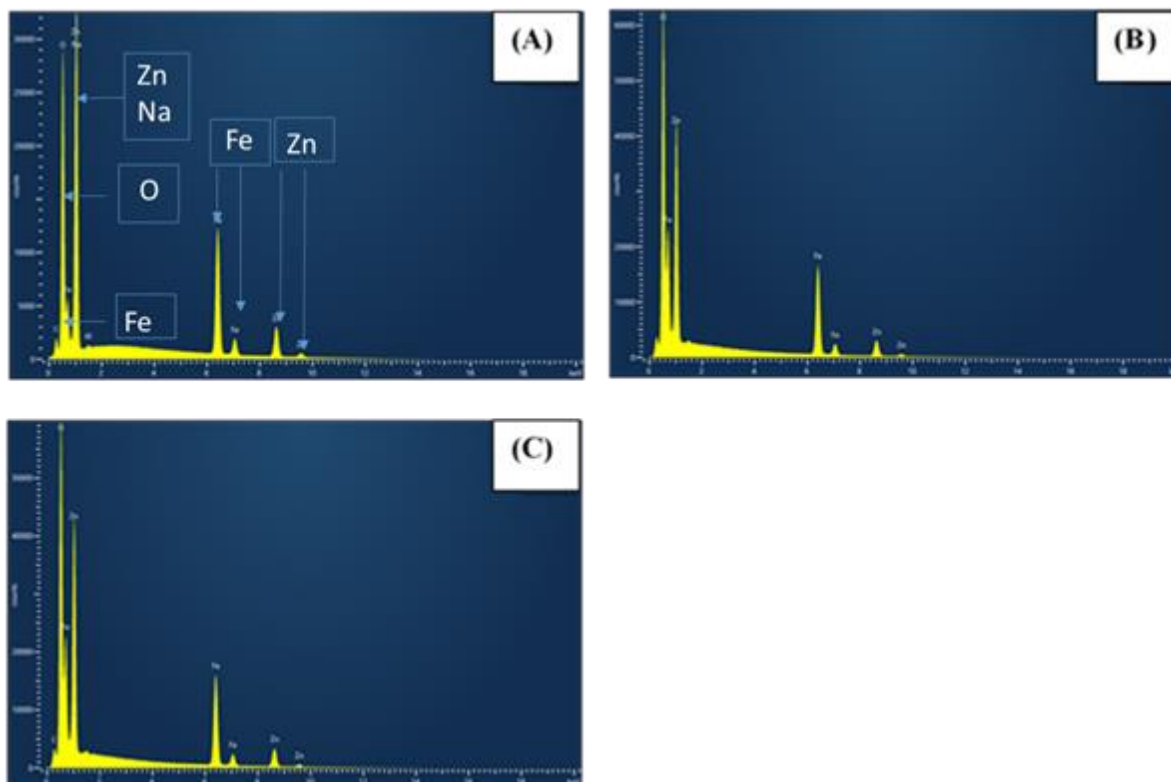


Figure III.13: Spectre de l'analyse EDS de l'échantillon obtenu par coprécipitation avec le surfactant P123 après calcination sous air à 500°C (montée à 2°C par min, 6h).

Tableau III.5: Analyse EDS (quantification moyenne) de l'échantillon obtenu par coprécipitation avec le surfactant P123 après calcination sous air à 500°C (montée à 2°C par min, 6h).

| Elément | Signal | Concentration | % Poids | Erreur admissible sur le % en poids | % At Moyenne |
|---------|--------|---------------|---------|-------------------------------------|--------------|
| Oxygène | K | 91,8 | 38,5 | 0,1 | 52,5 |
| Fer | K | 37,1 | 32,4 | 0,1 | 18,8 |
| Zinc | K | 21,6 | 20,6 | 0,1 | 11,2 |
| Sodium | K | 7,0 | 8,6 | 0,1 | 17,4 |
| Total | | | 100 | | 100 |

Dans ce second cas, une cartographie additionnelle (Figure III.14) a été faite sur l'échantillon (obtenu par coprécipitation avec le surfactant P123 après calcination sous air à 500°C). La cartographie, qui est présentée élément chimique par élément, est importante car elle indique que les atomes de fer et de zinc se répartissent d'une façon homogène, comme attendu dans des échantillons contenant majoritairement de la ferrite de Zinc.

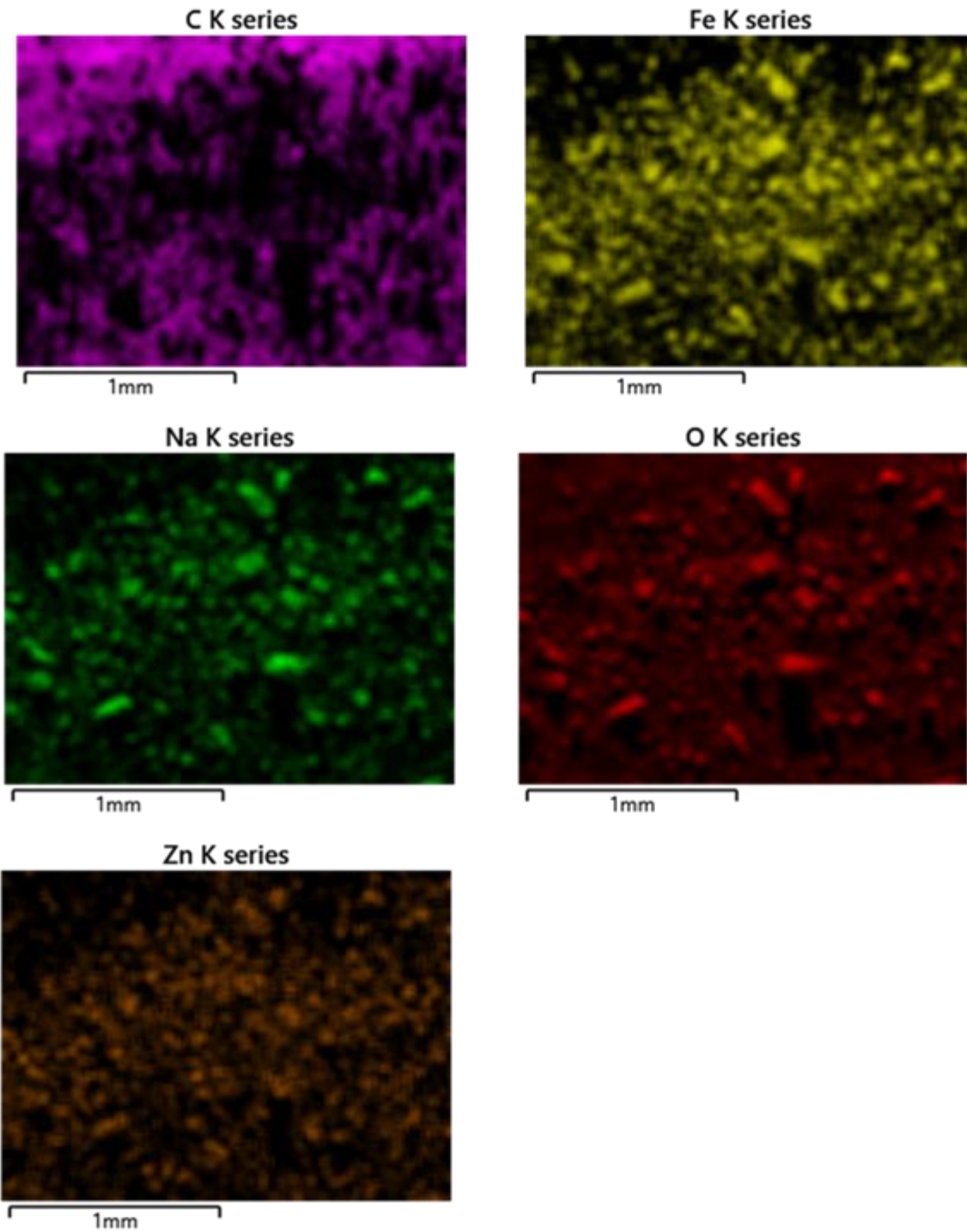


Figure III.14: Cartographie des éléments atomiques principaux sur l'échantillon obtenu par coprécipitation avec le surfactant P123 après calcination sous air à 500°C (montée à 2°C par min, 6h).

b) Influence du pH sur les échantillons obtenus avec une addition de L64

Nous avons étudié l'effet du pH sur la coprécipitation des sels inorganiques, nitrates. Un nouvel échantillon a été préparé en fixant les mêmes paramètres expérimentaux que précédemment avec le surfactant L64, avec une teneur en poids de 3,6g et en augmentant le pH final jusqu'aux alentours de 14 avec de la soude.

Les physisorptions d'azote obtenues à 77K sur les échantillons synthétisés à pH 12 et à pH 14 sont comparées sur la Figure III.15.

La surface spécifique et les volumes poreux sont plus grands lorsque la précipitation est effectuée à pH= 14, comme le montre la comparaison des valeurs caractéristiques qui est résumée dans le Tableau III.6.

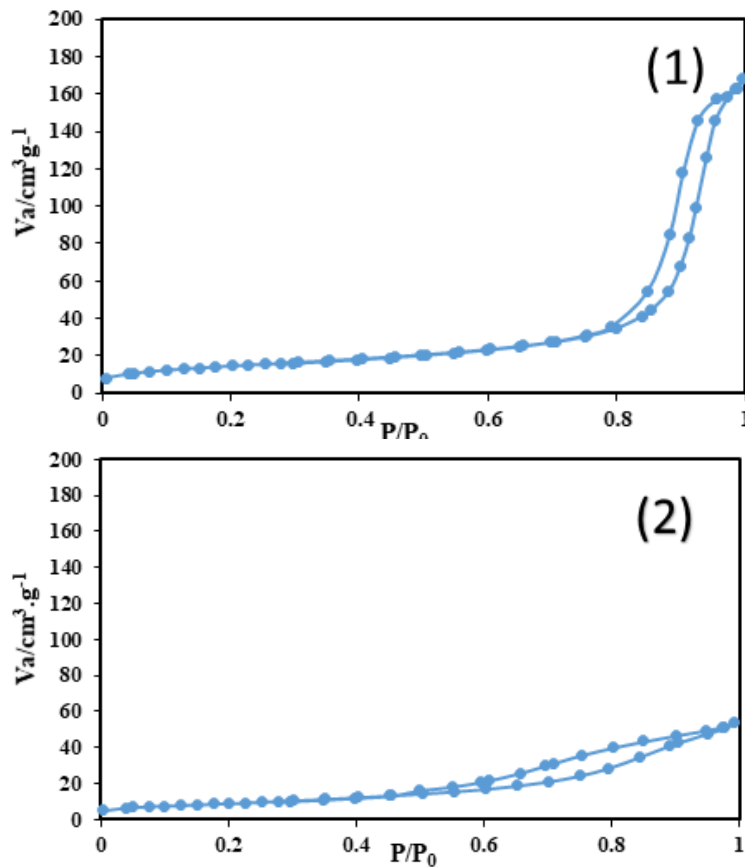


Figure III.15: Isothermes de physisorption d'azote des échantillons obtenus par coprécipitation par ajout de NaOH à une solution de nitrates de fer et zinc contenant 3,6 g de L64, et calcination sous air à 500°C: 1) pH final = 14, 2) pH final = 12.

Tableau III.6: Caractérisation par physisorption d'azote des solides préparés par coprécipitation par ajout de NaOH à une solution de nitrates de fer et zinc contenant 3,6 g de L64, et calcination, à deux pH finaux différents.

| Échantillon | pH final | Surface spécifique (m ² .g ⁻¹) | Volumes des pores (cm ³ .g ⁻¹) |
|---------------------------------|----------|---|---|
| Coprécipité L64 (3,6g) Nitrates | 12 | 33 | 0,08 |
| Coprécipit L64 (3,6g) Nitrates | 14 | 51 | 0,24 |

Un volume de pores nettement supérieur est favorisé au pH le plus basique. De plus, la forme de l'isotherme est différente. Les deux isothermes sont de type IV ce qui correspond à des solides mésoporeux. Toutefois on a une isotherme avec hystérèse de type H1 dans les normes IUPAC à pH 14 et de type H4 à pH 12. Dans les deux cas, le volume attribué à des micropores est suffisamment petit pour que le modèle BJH puisse être utilisé sans introduire d'erreur (167). Le volume mésoporeux augmente donc à pH 14. L'analyse des échantillons par DRX (cf. ci-après) indique que cette augmentation du volume n'est pas corrélée à un changement de la taille des particules (il s'agit donc d'un effet de porosité interne ou de rugosité de surface).

c) Rôle de la teneur en surfactant L64

Trois teneurs en L64 ont été étudiées, 0,5 g, 1,8 g et 3,6 g pour un pH de précipitation de 14. Les échantillons ont été analysés par DRX et physisorption de N₂. Les tailles moyennes des nanoparticules telles que mesurées en DRX (et par une analyse statistique, Rietveld et non par une simple analyse sur la FWHM d'un seul pic en utilisant la formule de Scherer) sont comprises entre 9 et 11 nm avec une barre d'erreur de ± 1 nm pour l'échantillon coprécipité avec 3,6 g de L64 (ces valeurs sont très proches de ce qui est observé à pH 12 avec la même teneur en L64). Des tailles de 16 et 17 nm sont obtenues avec les échantillons coprécipité avec 1,8 g et 0,5 g de L64 (ces deux échantillons ayant été récupérés à pH 14). Les tailles des particules sont donc plus élevées que pour la forte teneur en L64.

Nous avons vérifié par physisorption d'azote la porosité des matériaux synthétisés à partir de 1,8 g et de 0,5 g de L64 en fixant une valeur de pH aux alentours de 14 (Figure III.16).

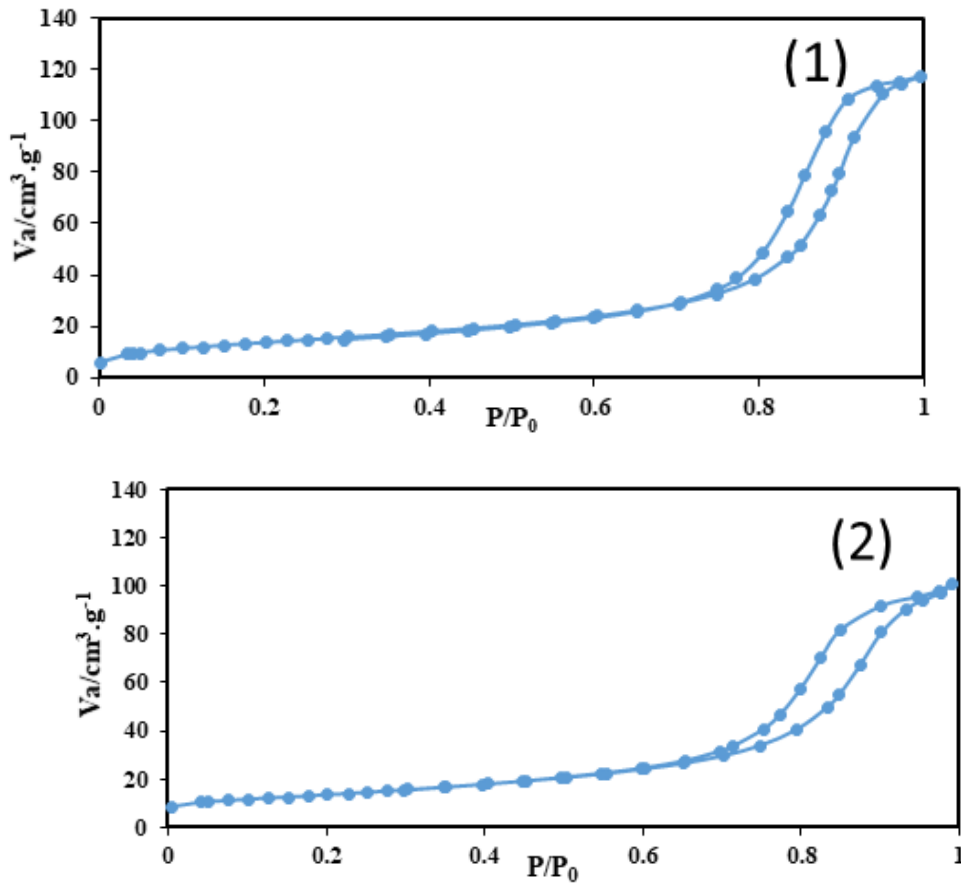


Figure III.16: Isothermes de physiorption d'azote. Co-précipitation de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ à pH 14 dans l'eau et en présence de (1) : 1,8 g et (2) : 0,5 g de L64.

Sur la Figure III.16, les isothermes (1) et (2) sont de type IV avec une hystérèse (correspondant au remplissage des mésopores) légèrement différente pour les deux échantillons. L'hystérèse de l'isotherme (1) correspond à des mésopores assez réguliers et parallèles entre eux, alors que celle de l'isotherme (2) suggère des pores plus irréguliers non connectés entre eux. Les valeurs de surface spécifique et de volume poreux pour les échantillons préparés avec 3,6, 1,8 et 0,5 g de surfactant L64 sont regroupés dans le tableau III.7.

Tableau III.7: Caractérisation par physisorption d'azote des solides préparés avec les précurseurs métalliques nitrates, avec 3,6, 1,8 et 0,5 g de L64; pH final stabilisé aux alentours de 14, après calcination à 500 °C.

| Échantillon | Surface spécifique ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) | Volume des pores ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) |
|------------------------------|--|---|
| Co-prec. L64 (3,6g)_Nitrates | 51 | 0,24 |
| Co-prec. L64 (1,8g)_Nitrates | 47 | 0,14 |
| Co-prec. L64 (0,5g)_Nitrates | 47 | 0,15 |

Avec les échantillons coprécipités avec 1,8 et 0,5 g de L64, le volume des pores reste identique, de même que la surface spécifique. La surface spécifique et surtout le volume poreux sont plus faibles que pour 3,6 g de L64, ce qui est cohérent avec les diamètres de particules plus élevés qui ont été déterminés par DRX.

En diffraction des rayons X (Figure III.17), des pics de ZnFe_2O_4 de structure spinelle sont observés avec les échantillons préparés avec des quantités de L64 de 3,6, 1,8 et 0,5 g.

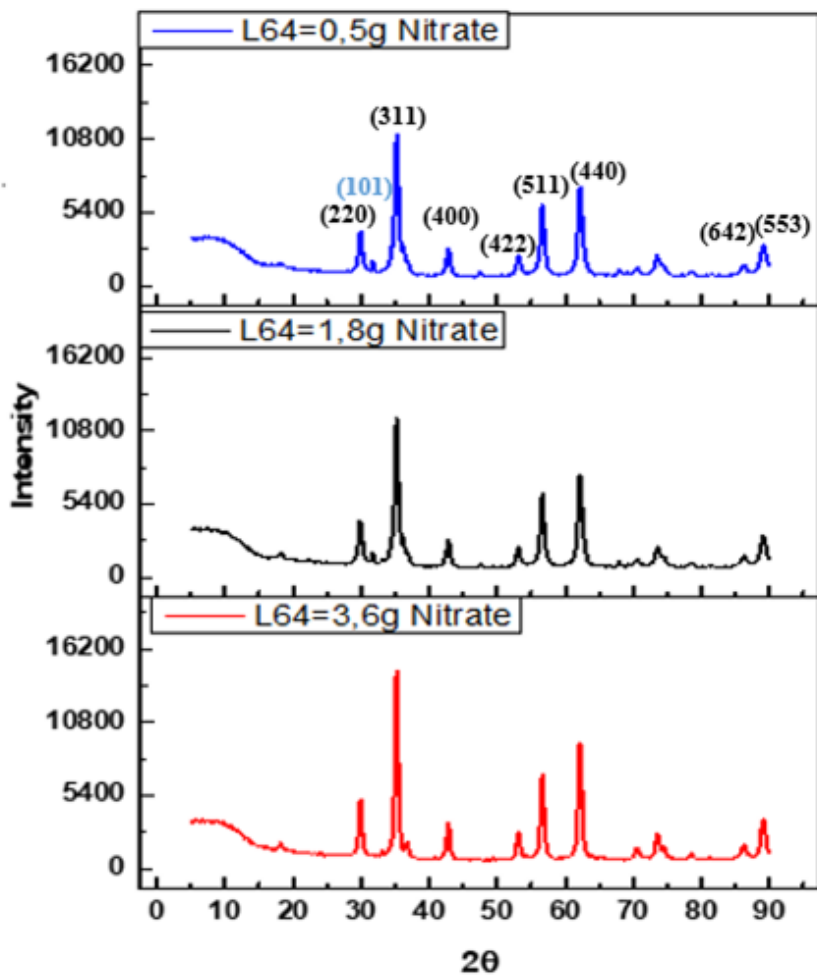


Figure III.17: DRX sur coprécipités aux sels nitrates après addition de 3,6;1,8 et 0,5g de L64 (pH 14, anticathode au cuivre, après suppression de la ligne de fond) et calcination sous air à 500°C , 2°C/min. Indexation pour une maille cubique de ZnFe₂O₄ en noir (conforme à la fiche ICDD 77-0011). Indexation pour une maille hexagonale de ZnO en bleu (un seul pic de diffraction mais conforme à la fiche ICDD 01-089-1397).

Pour mieux identifier les phases cristallines autres que la ferrite de Zinc, des mesures de diffraction des rayons X ont été faites avec un appareil muni d'une anticathode au cobalt ($\lambda = 0,179 \text{ nm}$, K_{α} du Cobalt) sur les échantillons coprécipités contenant du surfactant L64 à 3,6, 1,8 et 0,5 g et en utilisant le programme de modélisation FULLPROF. La Figure III.18 présente la diffraction de l'échantillon coprécipité L64=1,8 g obtenu par coprécipitation de nitrates métalliques à la soude et avec addition de 1,8 g de L64 (à un pH final de 14).

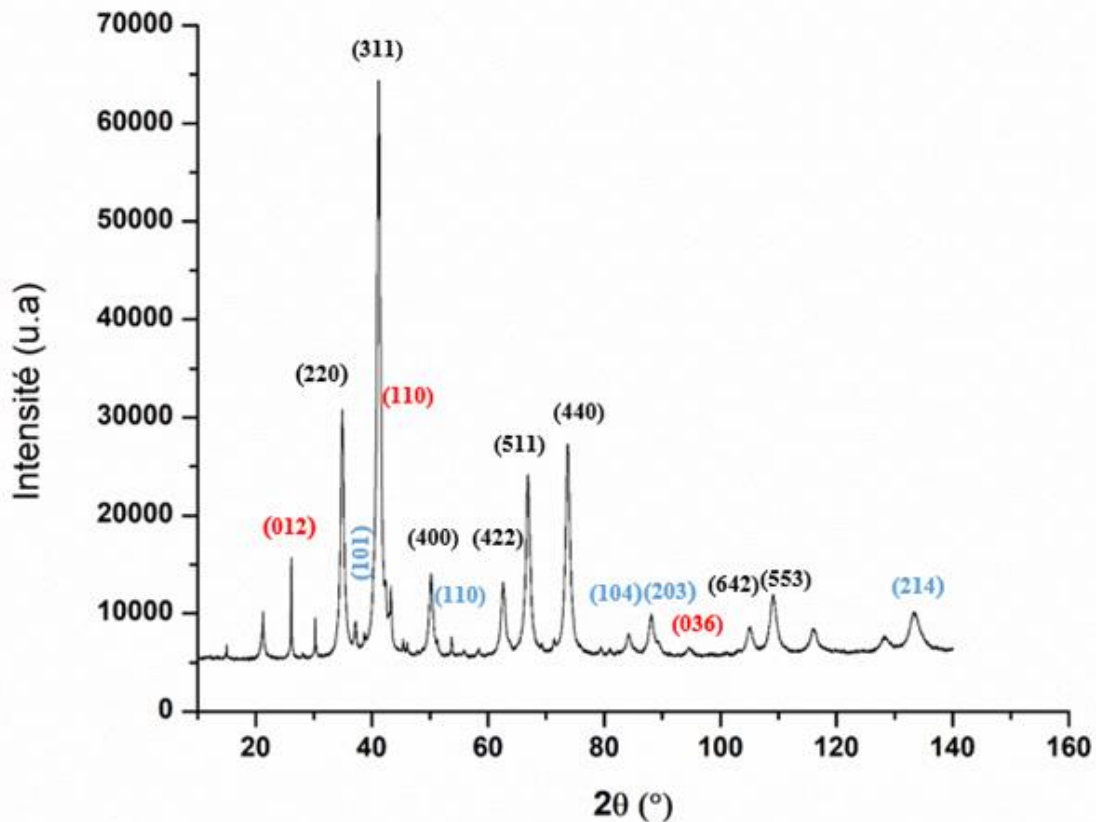


Figure III.18: DRX obtenu sur un appareil muni d'une anticathode au cobalt sur un échantillon coprécipité avec 1,8 g de L64 (pH=14). Indexation pour une maille cubique de ZnFe_2O_4 en noir (conforme à la fiche ICDD 77-0011). Indexation pour une maille hexagonale de ZnO en bleu (conforme à la fiche ICDD 01-089-1397). Indexation pour une maille $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ en rouge (conforme à la fiche ICDD 00-33-0664).

On voit qu'en plus des pics de diffraction attribués à la ferrite de zinc spinelle, des pics peuvent être associés à du ZnO de structure zincite (hexagonale). Quelques pics d'hématite sont également observés. Les paramètres de maille de ZnO pour tous ces échantillons (Tableau III.8), sont très

proches de ce qu'on trouve dans la littérature pour le ZnO massif : $a = 3.2495 \text{ \AA}$, $c = 5.2069 \text{ \AA}$. Il n'y a donc pas de substitution visible entre les atomes de zinc et de fer, et donc pas d'atomes de fer dilués dans la zincite. En plus des phases spinelle et zincite, nous identifions une phase hématite: cette phase inorganique sera décrite plus en détails dans le chapitre suivant car en présence des grains de silice SBA-15 et avec des précurseurs métalliques chlorures, la synthèse permet de l'obtenir en très forte proportion..

Les résultats de DRX obtenus avec une anticathode au cobalt en utilisant le programme FullProf sont regroupés dans le Tableau III.8.

Tableau III.8: Résultats de DRX obtenus avec une anticathode au cobalt (programme FullProf).

| Échantillons: coprécipité avec des nitrates métalliques et addition de L64 | a de ZnFe ₂ O ₄ (Å) | a de ZnO (Å) | Composition (% massique) | Taille moyenne de NP Spinelle (nm) |
|--|--|-----------------|--|---------------------------------------|
| L64=3,6g (pH=12) | 8,440(1) | 3,250 5,211 | ZnFe ₂ O ₄ 91 ZnO 9 | 7 |
| L64=3,6g (pH=14) | 8,441(1) | 3,250 5,210 | ZnFe ₂ O ₄ 90 ZnO 10 | 9 |
| L64=1,8g (pH=14) | 8,4396(6) | 3,249 5,207 | ZnFe ₂ O ₄ 97 ZnO 2 α -Fe ₂ O ₃ 1 | 17 |
| L64=0,5g (pH=14) | 8,4391(8) | 3,248 5,215 | ZnFe ₂ O ₄ 98 ZnO 1 α -Fe ₂ O ₃ 1 | 16 |

Les enregistrements faits sur les échantillons obtenus par coprécipitation des sels inorganiques nitrates avec de la soude et du surfactant à 1,8 g et 0,5 g de L64 au même pH de 14 ont été comparés. Les deux mélanges solides sont très proches, très majoritairement formés de ferrite de zinc (fiche ICDD 77-0011). Leur composition en hématite sont identiques (1%). On note qu'une différence de paramètre de maille de la ferrite de zinc est mesurable entre les échantillons coprécipités avec 1,8 et 3,6 g de L64. Elle n'est pas mise en évidence entre ces deux échantillons si on tient compte de l'erreur faite expérimentalement (le chiffre indiqué entre parenthèses dans le tableau ci-dessus, à associer au quatrième chiffre après la virgule du paramètre de maille).

Pour les deux échantillons préparés par coprécipitation dans l'eau sans surfactant et avec 0,5 g de surfactant L64, nous disposons d'un enregistrement de la diffraction très résolu (qualité obtenue pour un enregistrement très long entre 5 et 130°, pour un écart entre deux points inférieur à 0,03°, un temps de comptage par points supérieur à 12 s) et nous avons décidé d'utiliser les largeurs de toutes les raies de diffraction et d'introduire la méthode d'analyse qui a été proposée par Williamson-Hall (168), pour avoir des informations sur la forme des nanoparticules. Dans cette méthode, une ligne de base est d'abord retirée (il s'agit en général d'un polynôme d'ordre 5). Toutes les largeurs de raies mesurées β_{mat} (précédemment appelées FWHM) sont considérées comme des sommes de deux termes : un premier terme qui est dû à la taille des nanoparticules et un second qui introduit le paramètre de contrainte qui est généralement lié à la présence de défauts structuraux. Toutes les raies sont considérées de forme Lorentzienne. On a alors :

$$\beta_{\text{mat}} = \lambda / (L \cdot \cos(\theta)) + 4 \cdot \varepsilon (\tan(\theta))$$

$$\text{soit } \beta_{\text{mat}} \cos(\theta) = \lambda / L + 4 \cdot \varepsilon (\sin(\theta))$$

Cette équation est de la forme : $\beta_{\text{mat}} \cdot \cos(\theta) = A + B \cdot \sin(\theta)$ avec $A = \lambda / L$ et $B = 4\varepsilon$. Le premier terme correspond à la largeur à mi-hauteur du signal tel qu'on peut l'exprimer à partir de la relation de Scherrer. On trace ensuite $\beta_{\text{mat}} \cos(\theta)$ en fonction de $\sin(\theta)$ pour obtenir directement le taux de déformation ε (multiplié par 4, à partir de la pente B) et la taille moyenne des cristallites L (à partir de l'ordonnée à l'origine A). Sur cette courbe, chaque plan réticulaire, qui est indexé hkl est représenté par un point et chaque famille de plans par une droite qui peut être horizontale si il n'y a pas de contraintes (peu de défauts) ou inclinée avec une pente 4ε . L'allure des droites attendues pour trois types d'échantillons est illustrée à la Figure III.19. La Figure III.19.a) correspond à un cristal avec une contrainte et une forme de particules isotropes, les familles de plans réticulaires donnent alors des droites obliques. La Figure III.19.b) est obtenue pour un cristal sans contrainte avec une forme de particules anisotropes, les familles de plans donnent des droites horizontales. La Figure III.19.c) correspond à un cristal avec des contraintes différentes sur plusieurs familles de plans réticulaires et avec une forme de particules anisotropes, les droites sont obliques et non parallèles.

Ce type de traitement est décrit de façon détaillée dans le livre de Gravereau sur la diffraction des rayons X, à la page IX.II. Les schémas ci-dessous sont inspirés de ce livre (169).

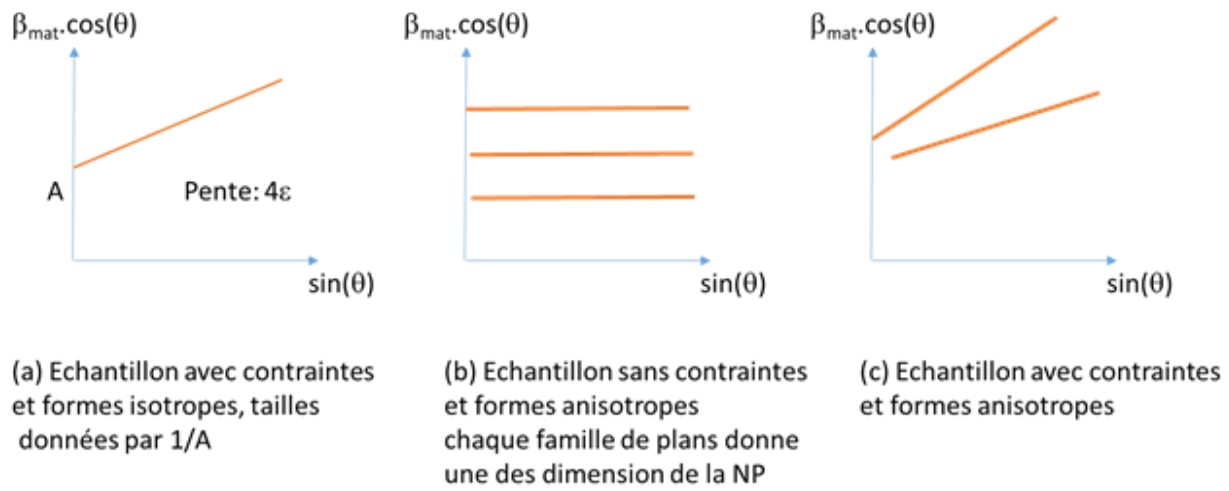
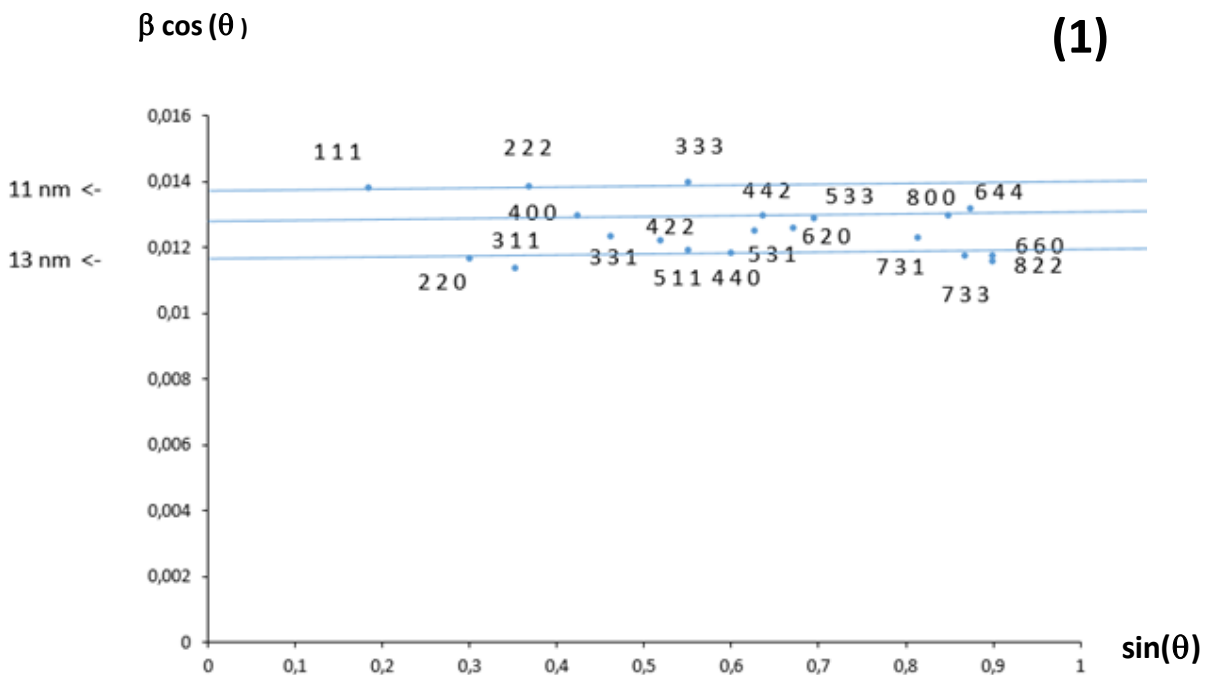


Figure III.19: Méthode Williamson-Hall appliquée à trois types d'échantillons : a) un échantillon avec contrainte et forme isotrope, b) un échantillon sans contrainte avec forme anisotrope, c) un échantillon avec contrainte et avec une forme anisotrope.



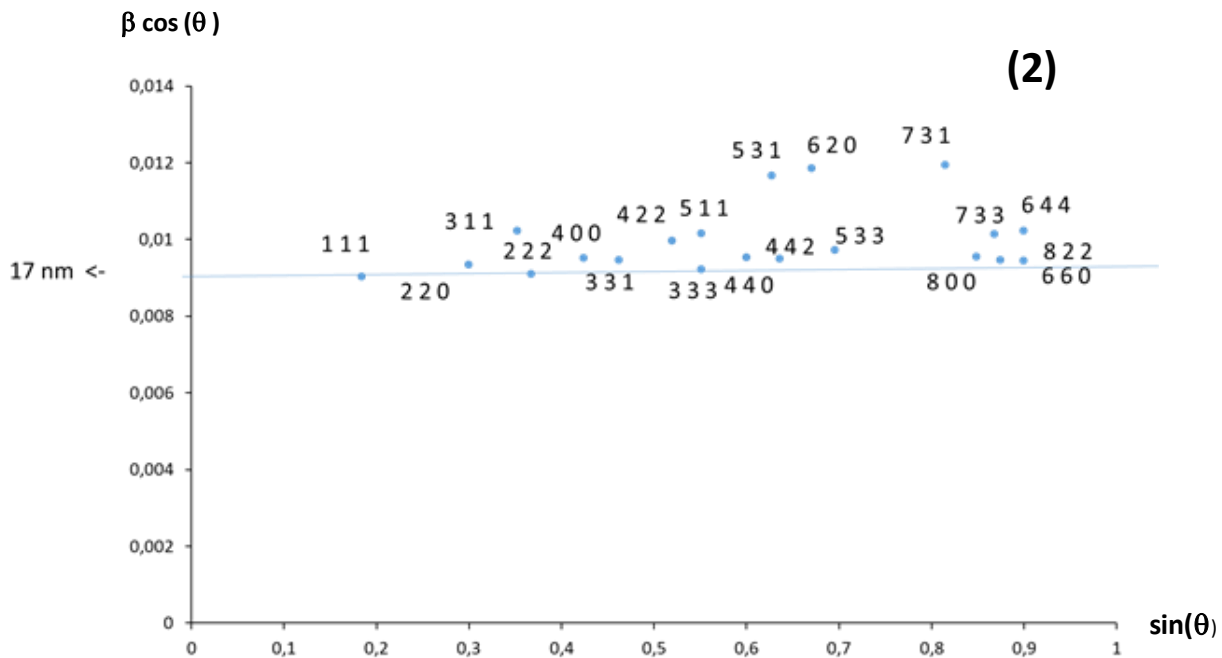


Figure III.20: Comparaison du traitement par la méthode de Williamson-Hall des diffractogrammes de rayons X mesurés sur les échantillons obtenus par coprécipitation par ajout de soude des précurseurs nitrate et calcination : 1) dans l'eau sans surfactant, 2) dans l'eau avec 0,5 g de surfactant L64.

La Figure III.20 reprend les analyses de Williamson-Hall pour deux échantillons d'une part le coprécipité à l'eau sans surfactant et d'autre part le coprécipité à l'eau en présence de 0,5 g du copolymère tribloc L64. Dans le premier échantillon, les points qui sont relatifs à la famille de plans réticulaires 111, 222, 333 sont bien alignés et au-dessus de tous les autres points. Il y a peu de contraintes puisque la droite qui les lie est quasiment horizontale. Son ordonnée à l'origine donne une taille de 11 nm, ce qui est compatible avec les mesures précédentes. Ces nanoparticules subissent un aplatissement dans la direction suivant laquelle ces plans réticulaires sont alignés, comme attendu pour une forme octaédrique ou proche d'un octaèdre. Pour le second échantillon, les points relatifs aux différentes familles de plans réticulaires ne sont plus alignés, les nanoparticules formées dans ce cas sont quasiment isotropes.

III.1.2. Propriétés optiques

Nous nous intéressons ici aux mélanges contenant de la zincite (ZnO) et de la ferrite de Zinc (ZnFe_2O_4) car ces deux oxydes sont supposés avoir des bandes interdites (band gap, BG) suffisamment différentes pour être traitées individuellement (2 eV pour ZnFe_2O_4 et 3,3 eV pour ZnO) (170). Les mélanges contenant de l'hématite de BG proche de 2 eV ne seront pas introduits.

Les oxydes sur lesquels nous avons travaillé ont des propriétés connues, la ferrite de zinc un premier band gap direct, la zincite un premier band gap indirect. Nous avons tracé deux courbes une de puissance 2 pour calculer la bande gap de ZnFe_2O_4 et une de puissance $\frac{1}{2}$ pour calculer la bande gap de ZnO (cf. chapitre II pour la théorie) .

III.1.2.1. Cas des échantillons obtenus par coprécipitation sans tensioactif

Le premier échantillon étudié dans cette partie a été obtenu par coprécipitation dans l'eau des deux sels de nitrates de Fe et Zn à la soude, avec calcination à 500°C. Une taille de 9 nm a été mesurée sur les NP de ferrite de zinc par DRX. Les courbes de Tauc relatives à cet échantillon sont présentées à la Figure III.21. Le deuxième échantillon étudié dont les courbes de Tauc sont présentées à la Figure III.22 a été obtenu par coprécipitation dans les mêmes conditions, mais dans l'éthanol. Une taille de 15 nm a été mesurée sur les NP de ferrite de zinc par DRX. Ces deux échantillons ont des compositions chimiques identiques avec du ZnFe_2O_4 largement majoritaire à 97% en masse et du ZnO à 3% en masse. On négligera donc la contribution du ZnO dans le calcul du band gap.

Sur les Figures III.21 et III.22, nous avons tracé deux courbes : une représentant $((F(R) \times E)^2)$ à la puissance 2 en fonction de E et une seconde représentant $((F(R) \times E)^{\frac{1}{2}})$ à la puissance $\frac{1}{2}$ en fonction de E pour chaque échantillon. Les secondes courbes qui sont présentées dans les Figure III.21 (2) et Figure III.22 (2) ont été obtenues pour mettre en évidence les propriétés électroniques de ZnO. Mais cet oxyde peut être présent sous une forme très dispersée et en très faible quantité. Son BG n'a pas pu être déterminé. Le meilleur coefficient de régression est obtenu pour les premières courbes qui sont donc associées à un transfert d'électron direct, ce qui correspond bien aux propriétés optiques décrites pour du ZnFe_2O_4 . Des valeurs de BG de 1,91 et de 1,94 eV sont obtenues pour le coprécipité dans l'eau et le coprécipité dans l'éthanol. Ces valeurs sont conformes à celles qui ont été publiées pour cet oxyde, entre 2,1 et 2,0 eV (171; 172; 173; 174) . Le faible

abaissement de BG par rapport aux valeurs de la littérature pourrait être expliqué à partir de la taille des particules. Les effets de taille sur les BG des nanoparticules peuvent être appréhendés en utilisant la formule qui a été proposée par Brus pour d'autres semi-conducteurs. Cette formule relie le band-gap mesuré sur une nanoparticule à son rayon r . Cette formule a beaucoup été utilisée pour des sulfures comme le CdS ou des mélanges de $\text{CuIn}_2\text{S}_2/\text{ZnS}$, dans la thèse de Donat, en 2017 à l'Université de Lorraine (175) . Nous l'utilisons ici dans le cas de la ferrite de zinc, en l'écrivant de la façon suivante :

$$E_g = E_g^{\text{solide}} + \frac{h^2}{8m_0r^2} \left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right) - \frac{1,786e^2}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0 r}$$

- E_g est la valeur du BG effectivement mesurée pour des nanoparticules d'oxyde et E_g^{solide} est la valeur du BG de l'oxyde massique,
- le second terme en $1/r^2$ est le terme de confinement quantique qui est calculé dans le cas d'un puit de potentiel sphérique à l'intérieur duquel un électron et un trou se retrouverent confinés, avec h la constante de Planck ($6,6 \times 10^{-34}$ J.s), m_0 la masse de l'électron ($9,11 \times 10^{-31}$ Kg) m_e et m_h les masses effectives (sans dimension) respectives de l'électron et du trou, qui dépendent des solides étudiés. Ce second terme est positif et dépend de $1/r^2$
- le troisième terme est celui de l'attraction coulombienne entre l'électron et le trou, avec ϵ_r la permittivité diélectrique statique du matériau exprimée par rapport à celle du vide ϵ_0 ($8,854 \times 10^{-12}$ F/m). Il s'agit d'une grandeur physique, macroscopique, caractérisant la réponse d'un milieu à un champ électrique appliqué, E . Ce troisième terme est négatif et dépend de $1/r$. Il varie donc moins fortement que le second terme et n'est pas prédominant.

Il y a donc bien une augmentation du BG des NP, et une augmentation de la différence entre le BG du solide massique et le BG des nanoparticules lorsque la taille des NP, de rayon r , diminue. L'équation de Brus ne peut donc être utilisée pour expliquer nos résultats expérimentaux qui vont dans le sens inverse. Mais attention, d'autres phénomènes peuvent affecter la valeur du BG même pour un oxyde simple, par exemple des défauts de structure comme cela a été démontré par exemple dans le cas du dioxyde de titane dopé à l'azote. Les atomes d'azote dopants introduits à la place des atomes d'oxygène de réseau donnent des niveaux énergétiques localisés juste au-dessus de la BV et le BG diminue. Toujours dans le cas du dioxyde de titane, d'autres défauts de structure peuvent être considérés, des lacunes en oxygène par exemple. Si ces lacunes se forment,

elles laissent deux électrons qui vont, toujours dans le cas du dioxyde de titane s'associer aux cations métalliques les plus réductibles et voisins, en général les ions Ti^{4+} du réseau. Des ions Ti^{3+} seront alors formés et ils donnent un niveau en énergie qui est localisé juste en dessous de la BC.. La présence de lacunes en oxygène conduira donc à un BG diminué. Par contre, si les deux modifications ont lieu en même temps, à la fois le dopage à l'azote et des lacunes en oxygène, les deux types de défauts s'annuleront et le BG reste constant (176; 177).

Comme pour d'autres types matériaux, la présence de défauts dans les ferrite de zinc tels que la présence d'ions dopants métalliques (par exemple des ions Zn^{2+} additionnels) ou d'éventuelles lacunes en oxygène peuvent expliquer les faibles différences observées dans les BG entre échantillons ou par rapport à la ferrite de zinc massive, et compliquent largement les interprétations. La distribution énergétique des électrons dans la ferrite de zinc demanderait des calculs de « density functional theory », DFT. Des calculs de difficultés croissantes pourraient être introduits, tels que décrits dans l'échelle de Jacobs. Ils demanderaient des programmes informatiques présentant de simples densités électroniques locales (LDA, pour local density approach), avec éventuellement des introductions de gradients (GGA, PW91 et PBE), de meta-GGA (TPSS), d'hybrides (B3LYP, PBEO et ASE) et des études théoriques quantiques complètes.

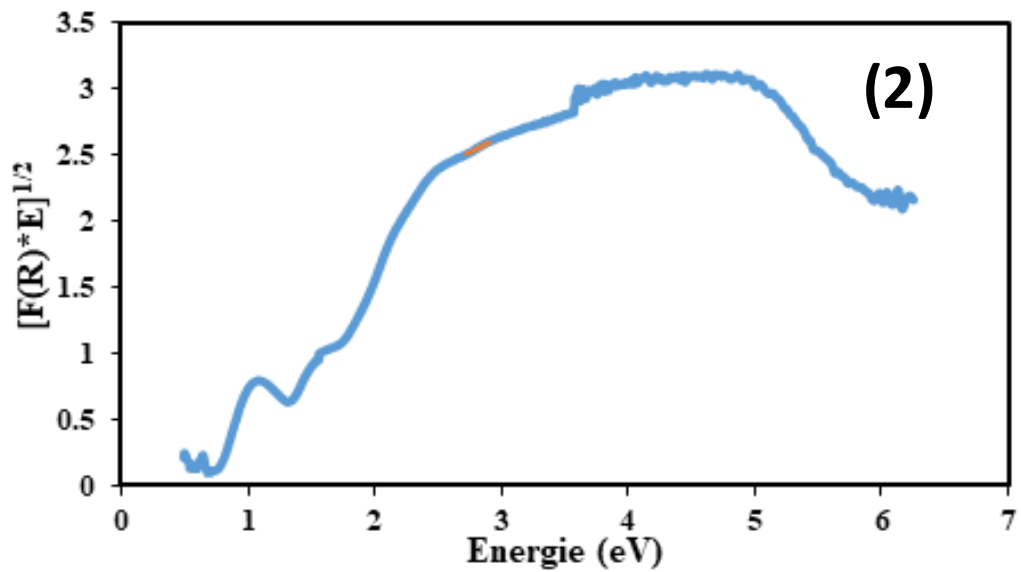
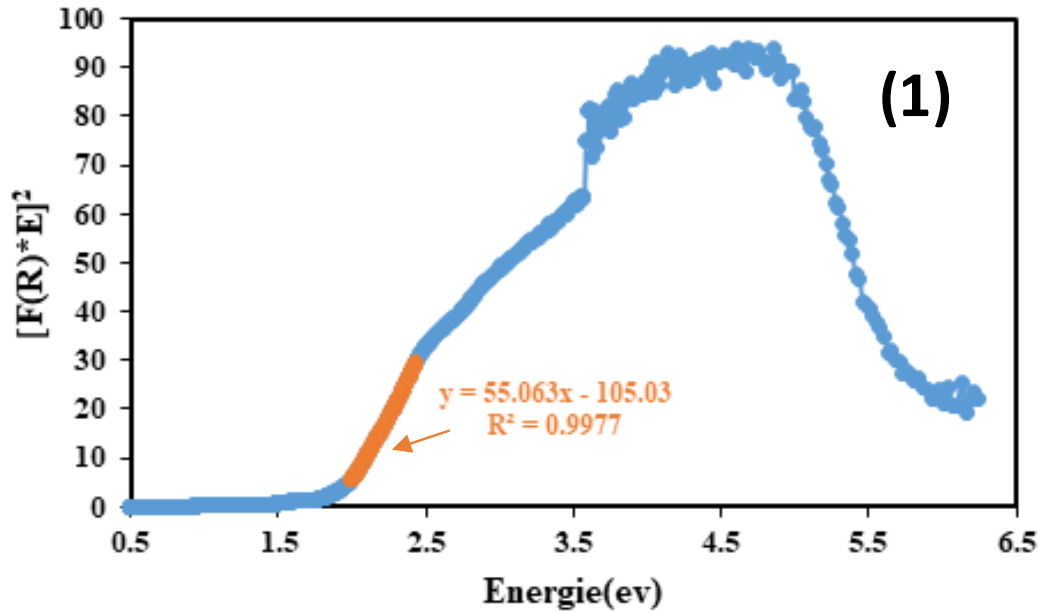


Figure III.21: Courbes de Tauc, pour l'échantillon coprécipité à l'eau à partir de nitrates de Zn et de Fe. La première courbe (1) est relative à la mesure du BG sur un oxyde semi-conducteur présentant un BG direct. La seconde courbe (2) est relative à un oxyde semi-conducteur présentant un BG indirect.

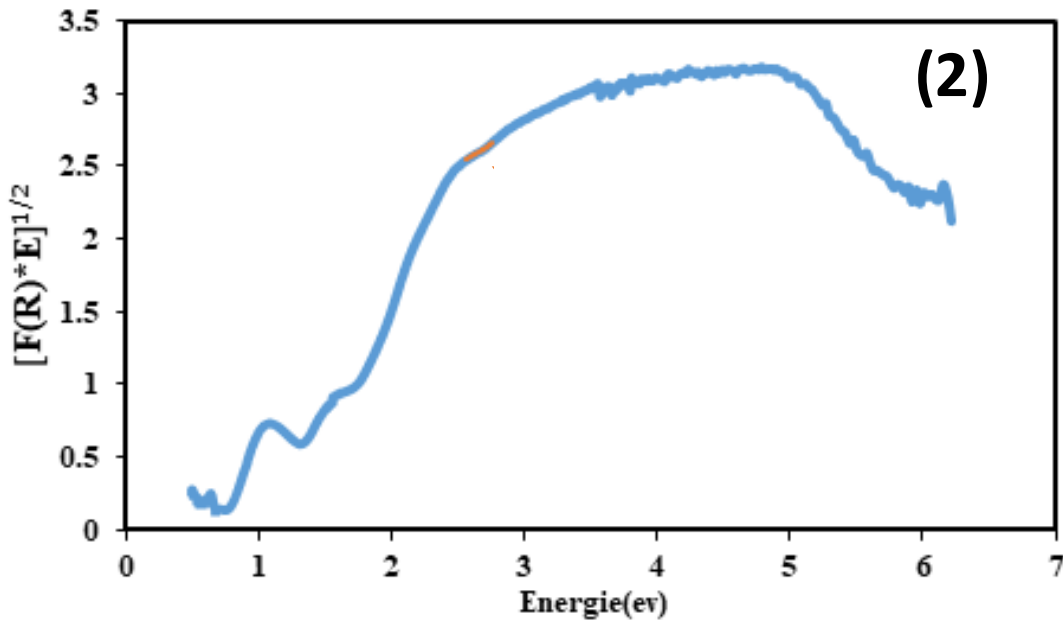
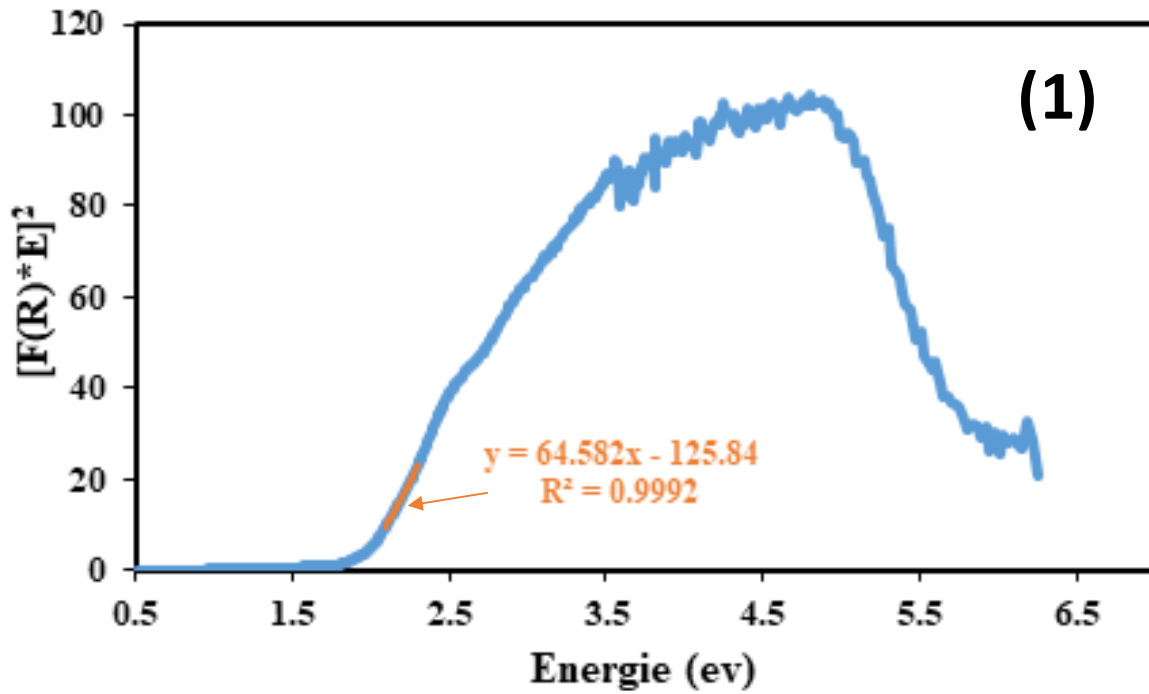


Figure III.22: Courbes de Tauc pour l'échantillon copécipité à l'éthanol à partir de nitrates de Zn et de Fe. La première courbe (A) est relative à la mesure du BG sur un oxyde semi-conducteur présentant un BG direct. La seconde courbe (B) est relative à un oxyde semi-conducteur présentant un BG indirect..

III.1.2.2. Cas de l'échantillon préparé avec du P123

Les courbes présentées à la Figure III.23 ont été obtenus sur l'échantillon préparé par coprécipitation dans l'eau avec du P123 ajouté (3,6 g), sachant que les DRX ont montré que cet échantillon contenait 86 % de ZnFe_2O_4 et 14 % de ZnO , avec une taille des NP de ZnFe_2O_4 de 8,4 nm. Le quantité de ZnO n'est donc pas ici négligeable.

Sur la courbe (1) on retrouve un pic symétrique localisé avant 1,5 eV, qui pourrait être attribué à des défauts de structure de ZnO (178), puis une augmentation rapide et linéaire du signal qui indique une valeur de BG proche de 1,72 eV attribuable à du ZnFe_2O_4 sous forme de très petites NP et contenant beaucoup de défauts de structure. L'aspect faiblement cristallin et poreux pourrait expliquer partiellement pourquoi la valeur de BG est si éloignée de celle du ZnFe_2O_4 massif.

Nous avons tracé la courbe représentant $((F(R) \times E)$ à la puissance $1/2$ en fonction de E afin de calculer le premier BG de ZnO , oxyde semi-conducteur indirect. Toutefois la linéarisation de cette courbe n'est pas satisfaisante sans doute en raison de la relative faible proportion de ZnO dans l'échantillon.

S'il n'y a pas d'interactions entre les NP des deux oxydes, les BG de ZnFe_2O_4 et de ZnO , sont suffisamment distants pour être mesurés successivement. Par contre, si des interactions électroniques existent entre les particules des deux oxydes, il faudra parler d'hétérojonctions entre eux deux et des modifications importantes de leurs valeurs respectives de BG seront observées. Ça pourrait être le cas ici le BG de ZnFe_2O_4 étant assez éloigné des valeurs usuellement observées.

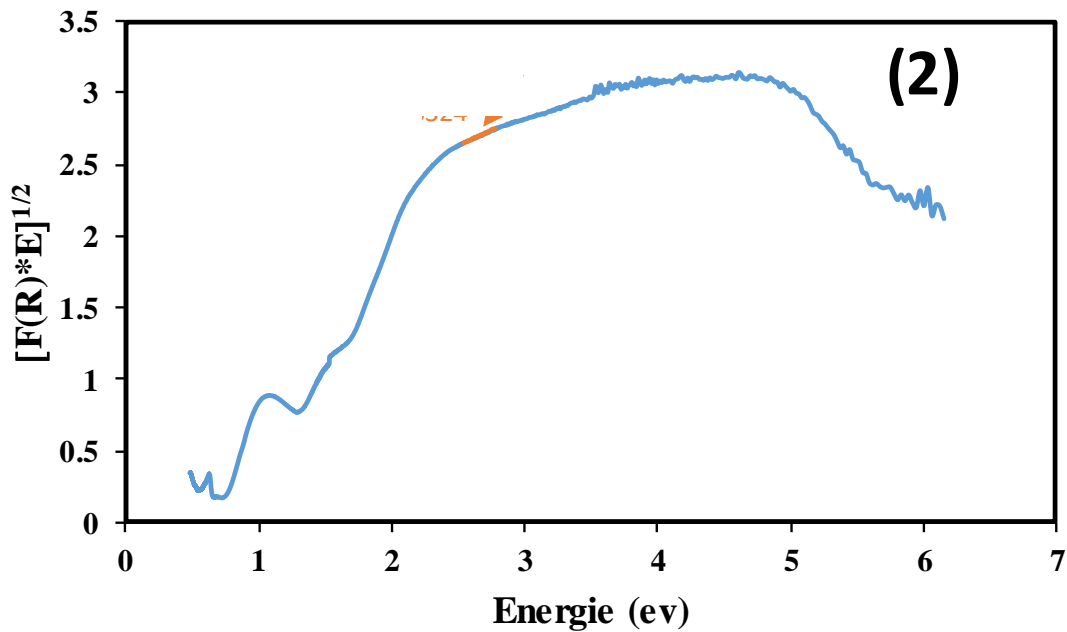
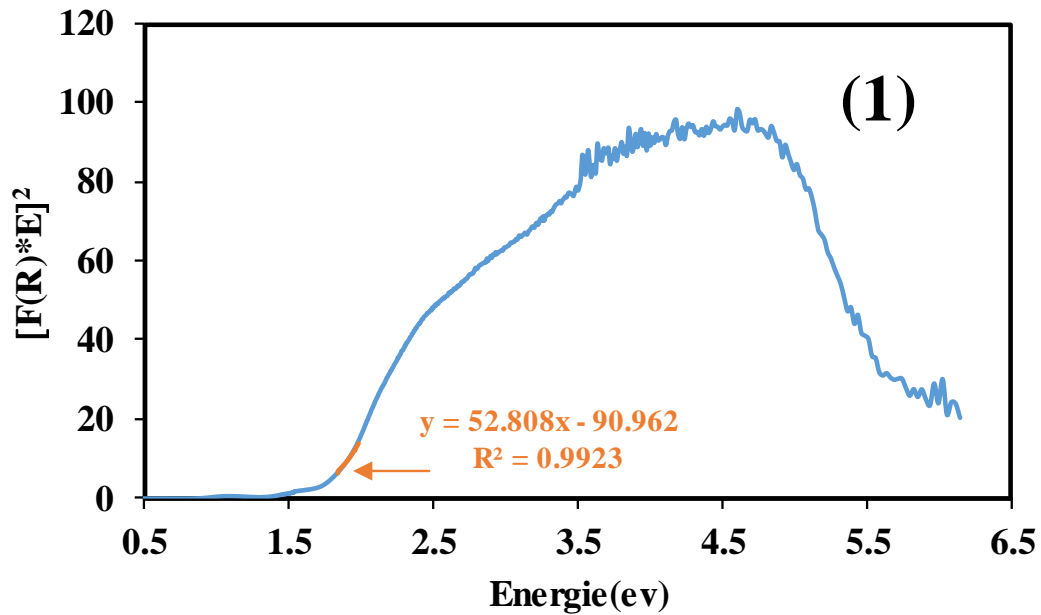
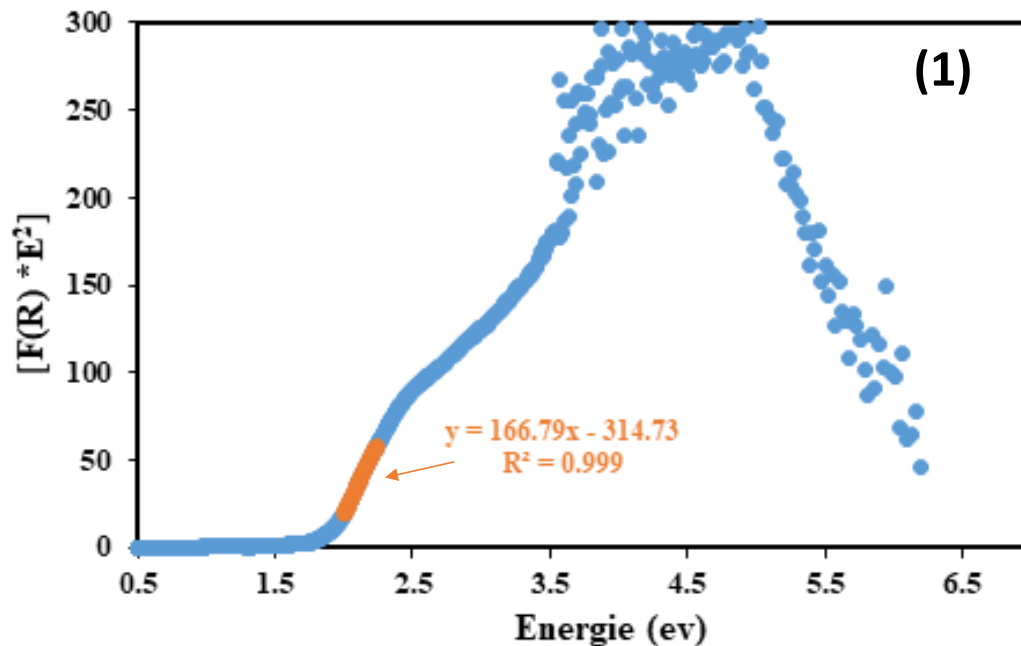


Figure III.23: Courbes de Tauc, pour l'échantillon coprécipité à partir de nitrates de Zn et de Fe introduits en quantités stœchiométriques et avec une addition de surfactant P123=3,6 g, pH=12. La première courbe (1) est relative à la mesure du BG sur un oxyde semi-conducteur présentant un BG direct. La seconde courbe (2) est relative à un oxyde semi-conducteur présentant un BG indirect.

III.1.2.3. Cas de l'échantillon préparé avec du L64

Les courbes présentées à la Figure III.24 ont été obtenues sur l'échantillon préparé par coprécipitation dans l'eau et avec du L64 (3,6 g ajouté) à pH 12 et calciné à l'air (500°C). Les DRX ont montré que cet échantillon contient 91% de $ZnFe_2O_4$ et 9% de ZnO, avec une taille des NP de $ZnFe_2O_4$ de 7 nm. Pour ces nanoparticules, on retrouve un BG proche de 1,87 eV à partir de la courbe $[E \times F(R)]^2$ en fonction de l'énergie. Encore une fois nous pensons que des défauts de structure sont responsables de cette valeur relativement faible. D'autre part, la linéarisation de la courbe représentant $(F(R) \times E)$ à la puissance $\frac{1}{2}$ en fonction de E n'est pas satisfaisante, toujours à cause de la relative faible proportion de ZnO dans l'échantillon.



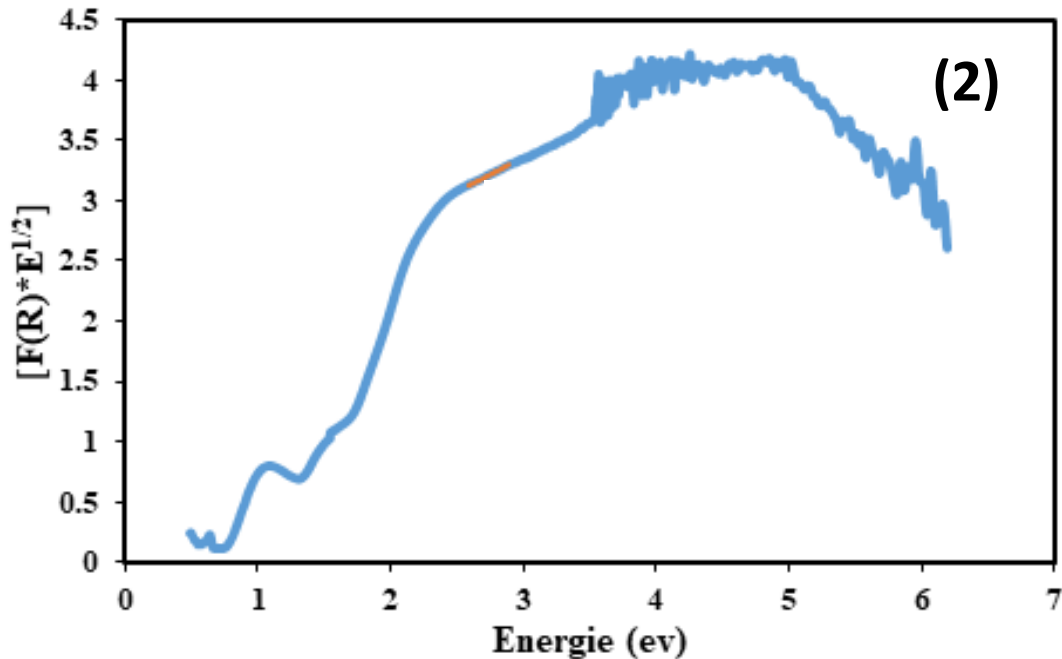


Figure III.24: Courbes de Tauc pour l'échantillon copécipité à partir de nitrates de Zn et de Fe introduits en quantités stœchiométriques et avec une addition de 3,6 g de surfactant L64, à, pH=12. La première courbe (A) est relative à la mesure du BG sur un oxyde semi-conducteur présentant un BG direct. La seconde courbe (B) est relative à un oxyde semi-conducteur présentant un BG indirect.

En conclusion de cette partie, les propriétés optiques des échantillons qui sont des mélanges de ZnFe_2O_4 et de ZnO ont été analysées simplement et permettent de retrouver approximativement les BG de ces deux oxydes. Les BG correspondant aux NP de ZnFe_2O_4 sont plus ou moins diminuées par rapport à celui de la ZnFe_2O_4 massique, ce qui pourrait s'expliquer par la présence de défauts de structure. Il faut tenir compte en effet de la cristallinité plus ou moins forte des NP de ferrite de zinc et de possibles contacts entre les cations Zn^{2+} et les nanoparticules. Nous n'avons toutefois pas pu mettre en évidence l'existence d'hétérojonctions entre les deux familles de NP qui influenceraient fortement la valeur des BG des deux oxydes, même si leur existence ne peut être totalement exclue. D'autres part, les échantillons qui contiennent également de l'hématite n'ont à ce stade pas pu être analysés.

Des mesures de spectres XPS et des images de MET très résolues, associées à des modélisations poussées seront nécessaires pour valider et parfaitement comprendre les hétérojonctions qui pourraient éventuellement exister. Un autre point mériterait l'attention, les nanoparticules de ZnO

contiennent souvent des défauts de structure et facilement des lacunes en oxygène. Leurs propriétés optiques dépendent beaucoup de leurs propriétés de surface, elles-mêmes fortement affectées si des molécules telles que le dioxygène, du CO ou d'eau sont absorbées à leur surface (179) Pour aller plus loin, il faudrait envisager des mesures de spectres dans la gamme UV visible NIR sur des échantillons solides prétraités et maintenus sous des gaz inertes (N₂, Argon) plutôt que sous air et à différentes températures. Nous disposons d'une cellule Harrick permettant ce type d'analyses.

Le Tableau III.9 résume les caractérisation des solides préparés par co-précipitation et traitement hydrothermal.

Tableau III.9: Caractérisation des solides préparés par traitement hydrothermal et par coprécipitation.

| Échantillon | Surface spécifique (m ² .g ⁻¹) | Volumes des pores (cm ³ .g ⁻¹) | Taille de nanoparticules de ZnFe ₂ O ₄ (nm) | Band gap du ZnFe ₂ O ₄ et du ZnO (eV) | Phases inorganiques cristallines identifiées |
|---|--|--|--|---|--|
| Nitrates sans surfactants Coprécipitation dans l'eau | 35 | 0,10 | 9,2 | 1,91 | 97% ZnFe ₂ O ₄ 3% ZnO |
| Nitrates sans surfactants Coprécipitation dans l'éthanol | 33 | 0,16 | 15,0 | 1,95 | 97% ZnFe ₂ O ₄ 3% ZnO |
| Traitement hydrothermal dans ethanol | 54 | 0,22 | 6,4 | Non mesurable car superposition possible avec la BG de l'hématite | 86% ZnFe ₂ O ₄ 10% ZnO 4% α-Fe ₂ O ₃ |
| Coprécipitation dans l'eau avec P123=3,6g | 46 | 0,19 | 8,4 | 1,66 (ZnFe ₂ O ₄) 4 (ZnO) | 86% ZnFe ₂ O ₄ 14% ZnO |

| | | | | | |
|---|-------|------|------|---|---|
| Coprécipitation dans l'eau L64=3,6g pH=12 | 33 | 0,08 | 7,0 | 1,87 (ZnFe ₂ O ₄) 3,22 (ZnO) | 91% ZnFe ₂ O ₄ 9% ZnO |
| Coprécipitation dans l'eau L64=1,8g pH=14 | 47,05 | 0,14 | 17,0 | Non mesurable car superposition possible avec la BG de l'hématite | 97% ZnFe ₂ O ₄ 1% α-Fe ₂ O ₃ 2% ZnO |

III.2. Activité photocatalytique

III.2.1. Décomposition de l'amoxicilline (AMX)

Dans un premier temps, un test témoin a été effectué avec une solution aqueuse d'AMX seule (concentration : 10 ppm) sans ajouter de catalyseur et des mesures de chromatographie HPLC ont été réalisées en fonction du temps. Le résultat est représenté dans la Figure III.25. Sous irradiation à la lumière visible, la concentration de l'AMX dans une solution fraîche reste globalement inchangée par rapport à la concentration initiale. La même solution a également été analysée après 48 h de délai par HPLC et dans ce cas, un tout début de décomposition de la molécule d'AMX par hydrolyse a été mis en évidence (cf. Figure III.26) puisqu'on observe sur le chromatogramme au moins un pic distinct observable à des temps de rétention plus courts que celui de l'AMX (l'AMX a un temps de rétention, t_R , de 11,1 min, tandis que son premier composé d'hydrolyse a un t_R de 8,5 min).

Ensuite, des tests catalytiques en présence des catalyseurs ont été faits et ont été analysés. Les résultats obtenus sur une solution après un test catalytique de dégradation de l'AMX montrent clairement que le signal avec un temps de rétention de 11,1 min attribué à l'AMX diminue fortement, alors que deux nouveaux pics, l'un proche de 9,8 min et le second proche de 8,5 min apparaissent. Ce chromatogramme est la preuve d'une transformation effective de l'AMX par photocatalyse en au moins deux composés de dégradation. Le second signal est présent en bien plus faible intensité sur l'enregistrement de la solution d'AMX seule après 48 h de test. Il pourrait peut-être correspondre à un composé formé par hydrolyse de l'AMX.

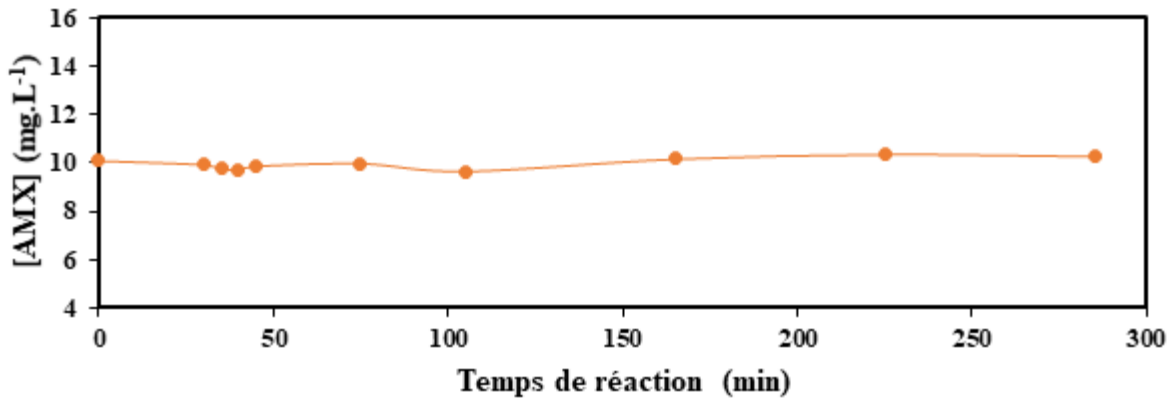


Figure III.25: Concentration d'AMX en fonction du temps dans le cas d'un test sous lumière en absence de catalyseur. La concentration d'AMX a été suivie par HPLC.

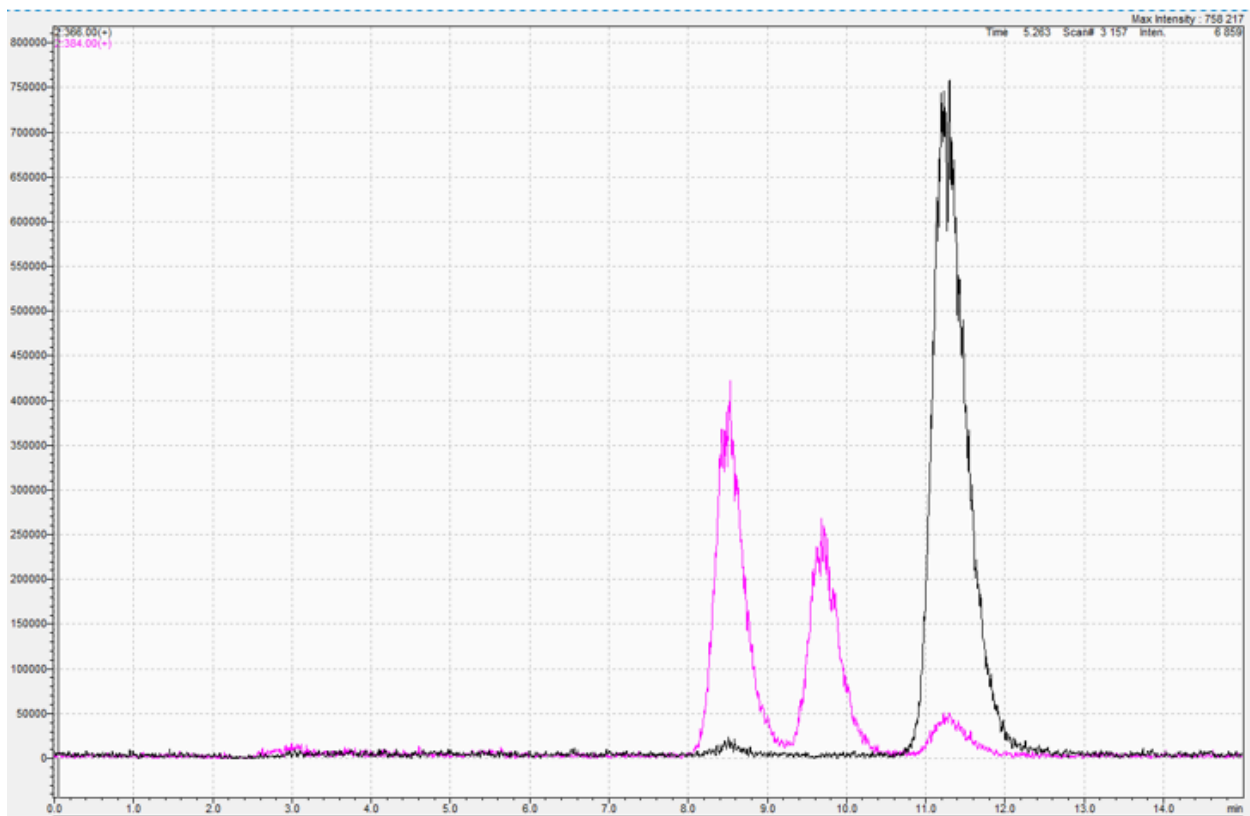


Figure III.26: Chromatogrammes HPLC pour une solution d'AMX dans l'eau après 48 h sous irradiation visible (en noir) et pour une solution d'AMX après un test photocatalytique (en rose).

Les tests ont été faits sur différents types de catalyseurs. Le temps $t=0$ est fixé lorsque le catalyseur est ajouté dans la solution aqueuse contenant de l'amoxicilline. Pour les tests en présence de lumière visible, la lampe est allumée après 30 min. Les résultats obtenus sont présentés sur les

Figure III.27 et Figure III.28. La Figure III.27 a trait aux NP synthétisées par coprécipitation dans EtOH (A) et par traitement hydrothermal (B), la Figure III.28 a trait aux NP synthétisées en présence de surfactant L64. Pour les échantillons ayant une activité mesurée sous irradiation avec de la lumière visible, un second test a été fait dans le noir comme contrôle.

En regardant les 30 premières minutes de mise en contact entre les catalyseurs solides et les solutions contenant de l'AMX, le phénomène observé est l'adsorption spontanée de l'AMX sur la surface des solides. Elle est beaucoup plus efficace dans le cas du solide préparé par traitement hydrothermal (Figure III.27 (2)), ce qui est cohérent avec le fait qu'il possède une surface spécifique plus grande ($54 \text{ m}^2/\text{g}$) que celles des échantillons préparés par coprécipitation. On n'observe aucune dégradation de l'AMX en présence de particules obtenue par coprécipitation dans l'éthanol, et calcinées. Ces particules contiennent de la spinelle ZnFe_2O_4 (97%) avec une petite quantité de ZnO (3%) et sont caractérisées par une taille moyenne des grains de ferrite de zinc élevée (15 nm) et une surface spécifique relativement faible ($33 \text{ m}^2/\text{g}$). Par contre, pour le composite préparé par la méthode hydrothermale, l'activité catalytique est bien mesurable, que ce soit avec ou sans lumière. Toutefois, comme observé sur la Figure III-27-2, lorsque la lumière est allumée après 30 minutes d'adsorption dans l'obscurité, on observe une oxydation plus rapide de l'AMX (dégradation totale en 100 min) que sans lumière (dégradation totale en 150 min). Ce matériau correspond à des petites nanoparticules (6,4 nm) avec une majorité de ZnFe_2O_4 (86%), potentiellement activé par du ZnO (10%) et/ou la présence d'une quantité non négligeable d'hématite (4%).

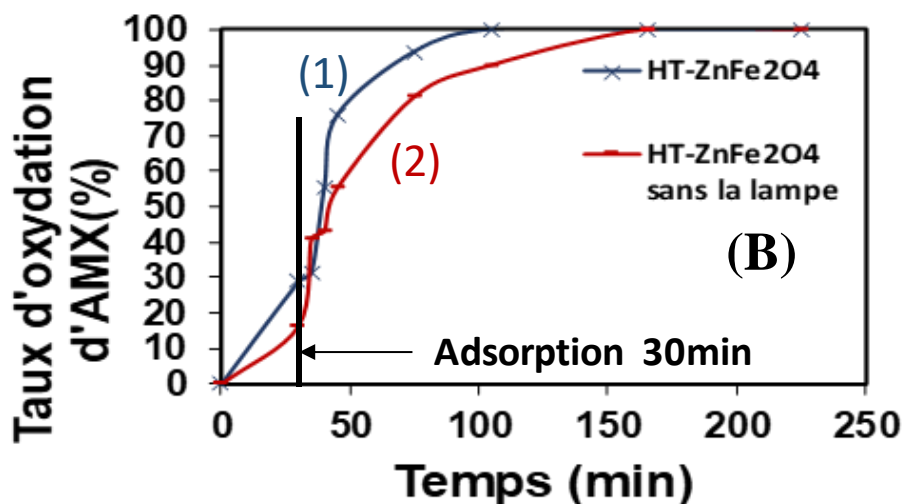
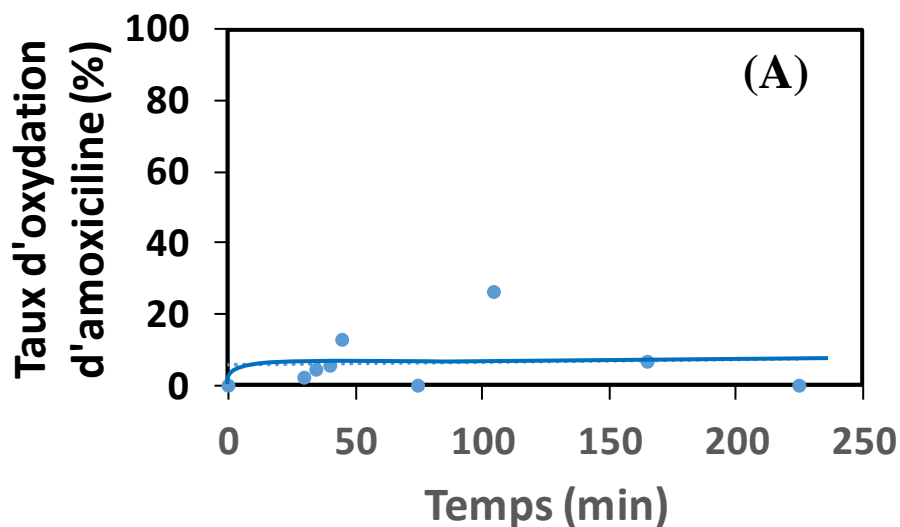


Figure III.27: Taux de transformation de l'amoxicilline (%) en présence de catalyseurs obtenus par (A) coprécipitation dans l'éthanol, (B) par traitement hydrothermal dans l'éthanol, en bleu (1) avec la lampe et en rouge (2) sans la lampe. Le trait noir indique l'instant où a été allumée la lumière.

Les solides obtenus par coprécipitation en utilisant des surfactants L64 (Figure III.28) montrent des activités catalytiques plus importantes que celui obtenu par coprécipitation sans surfactant (Figure III.27-1). Toutefois ces solides sont moins actifs que celui obtenu par la méthode hydrothermale (Figure III.27-2). Les solides sont plus actifs en présence de lumière qu'un absence ce qui montre bien un effet photocatalytique. Le profil cinétique de la réaction dans le noir est

différent que la réaction sous lumière, avec des solution d'AMX peu réactive pendant les 100 premières minutes, ce qui pourrait indiquer un mécanisme de dégradation de l'AMX très différent en absence de lumière. Avec cop-L64-1,8 g (pH=14), une dégradation d'environ 80% est atteinte après 165 min en présence de lumière (Figure III.28-1), alors que 225 min sont nécessaires sans lumière (Figure III.28-2). Avec cop-L64-3,6g, la dégradation dans la lumière est aussi plus rapide qu'en absence de la lumière. De plus, la réaction d'oxydation de l'AMX en présence de la lumière avec le catalyseur préparé par coprécipitation en utilisant 1,8 g du surfactant L64 est un peu plus rapide que celle avec le catalyseur obtenu dans les mêmes conditions avec 3,6 g de L64 (oxydation de 73% atteinte après 165 min). La vitesse en absence de lumière est aussi légèrement plus faible avec le solide cop-L64-3,6g.

Le solide synthétisé en présence de 1,8 g de L64 (pH=14), est caractérisé par une taille des particules de ferrite de zinc bien plus grande (17 nm) que celui synthétisé avec 3,6 g de L64 (7 nm à pH 12). Leur surfaces spécifiques sont comparables. Les différences d'activité catalytiques ne sont donc pas corrélées à la texture des matériaux. On note que l'échantillon synthétisé le plus actif possède une teneur plus faible en ZnO (2% pour 1,8 g de L64, contre 9% pour 3,6 g de L64) et une petite quantité d'hématite (1%). La présence de ZnO qui semblait être favorable à l'activité catalytique en absence de tensioactif ne semble plus l'être en présence de L64. Il est difficile de savoir si le surcroît d'activité catalytique est du à la présence de la faible quantité d'hématite.

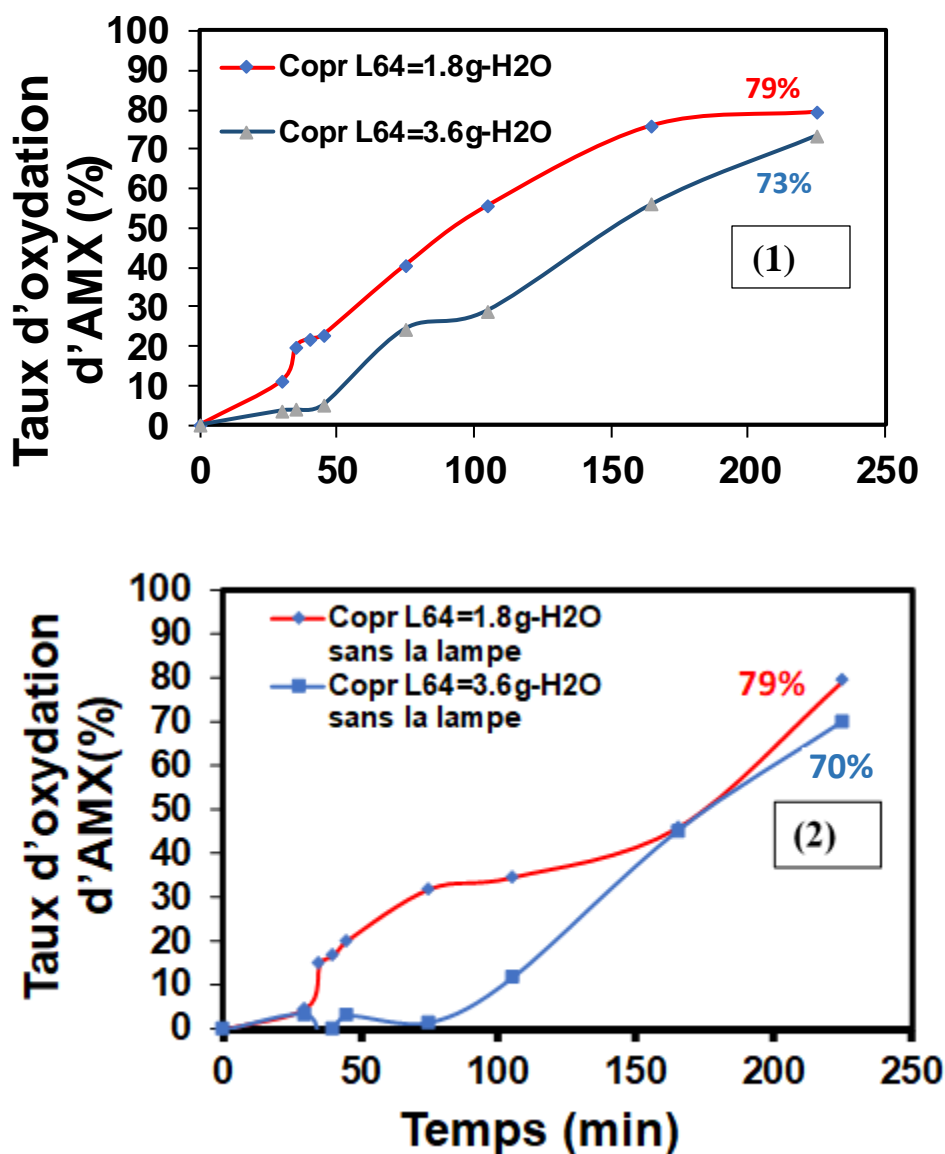


Figure III.28: Taux d'oxydation de l'amoxicilline (%) (10 mg.L^{-1}) en présence de catalyseurs obtenus par coprécipitation en présence du surfactant L64 avec deux masses différentes (3,6 et 1,8g). (1) avec la lampe, (2) : sans la lampe, en rouge L64=1,8g et en bleu L64=3,6 g

Les taux élevés de dégradation d'AMX obtenus dans l'obscurité et la forme des courbes cinétiques correspondantes ne semblent pas être expliqués seulement par des phénomènes d'adsorption de l'AMX sur les matériaux et semblent plutôt montrer une activité catalytique en absence de lumière. L'activité catalytique en absence de la lampe peut être expliquée par la réaction d'oxydation dans le noir. Ce mécanisme est semblable à la catalyse hétérogène classique, un processus de catalyse

thermique dans des conditions ambiantes sombres peut être divisé en cinq étapes interactives: transfert de réactif de la phase fluide à la surface du catalyseur (étape 1), adsorption du réactif sur la surface du catalyseur (étape 2), Réactions catalytiques se produisant dans la phase adsorbée (étape 3), désorption des produits de la surface catalytique (étape 4), transfert des produits de la zone d'interface vers le solution de masse (étape 5). Actuellement, il n'y a pas de consensus concernant le mécanisme de catalyse thermique dans des conditions ambiantes sombres, bien que plusieurs articles dans ce domaine aient été publiés. Le mécanisme thermique de catalyse dans des conditions ambiantes sombres peut être regroupés en quatre catégories basées sur la littérature : (a) mécanisme de transfert d'électrons de surface, (b) conduction par sauts mécanisme modèle, (c) mécanisme Mars-van Krevelen, et (d) mécanisme d'autooxydation de la chaîne des radicaux libres. Pour tous ces mécanismes, l'adsorption de polluants organiques est considérée comme très important pour permettre des réactions catalytiques rapides et efficaces. Dans notre cas ce phénomène pourrait être expliqué par le mécanisme SET (mécanisme de transfert d'électrons de surface), après l'adsorption du contaminant organique (Amoxicilline) sur la surface du catalyseur, une injection d'électrons de l'amoxicilline vers le catalyseur à travers la bande de conduction ou la paire redox de surface du catalyseur ce qui permet la génération d'électrons piégés (catalyseur (e^-)) et d'un cation radical semi-oxydé (AMX^+). Au cours de ce processus de transfert d'électrons, le catalyseur sert comme conducteur d'électrons. Les électrons piégés seront consommés par l'oxygène adsorbé pour donner du superoxyde anionique les radicaux $O_2^{\circ-}$ (180). Pour l'échantillon préparé par la méthode hydrothermale on a bien détecté absence de lumière la présence du superoxyde par l'ajout du TMB (tetramethylbenzidine, cf. Figure III.29). Le TMB se transforme en TMB oxydé (les deux groupements amine se transforment en imine) en présence de $O_2^{\circ-}$ avec apparition d'une couleur bleue caractéristique (Figure III.30).

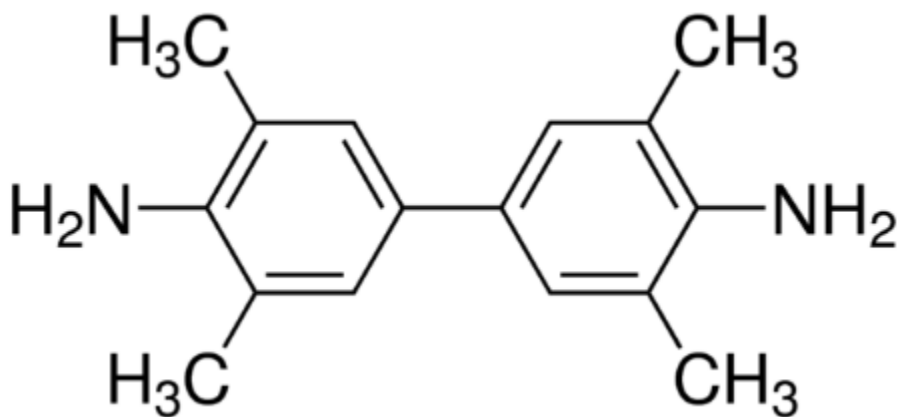


Figure III.29

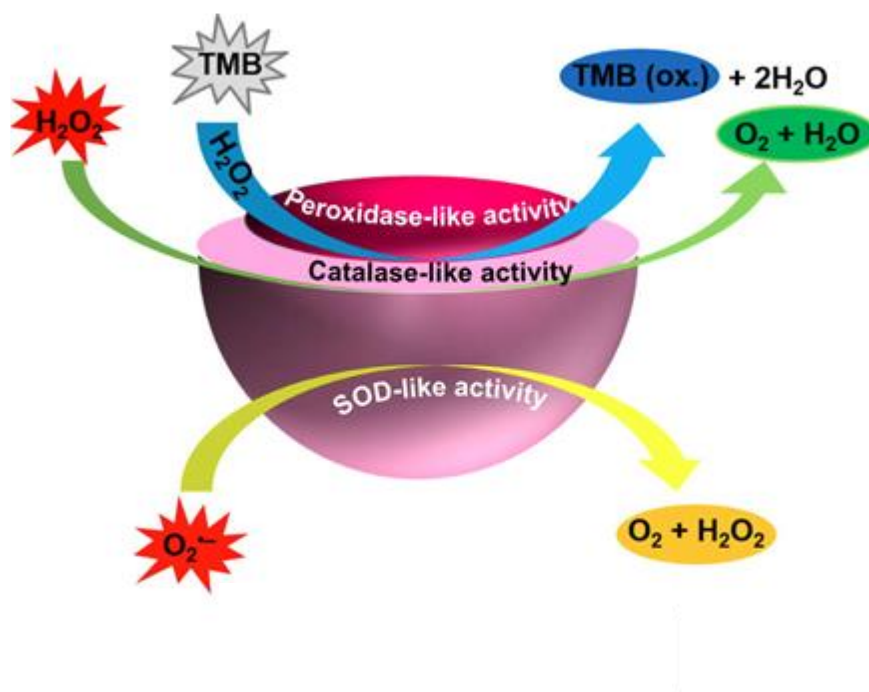


Figure III.30 : Mise en évidence des ions radicaux superoxydes par le TMB

L'ensemble des résultats des tests catalytiques en présence des matériaux non supportés est résumé dans le tableau III-10.

Tableau III.10: Résultats obtenus par photocatalyse

| Echantillon | Préparation | Détail | Phases identifiées | % d'AMX décomposé à 250 min |
|----------------|------------------------|----------|---|--|
| Auto-supportés | Coprécipité Ethanol | Avec LED | 97% ZnFe ₂ O ₄ 3% ZnO | ≈0% |
| | | L64 3,6g | Avec LED | 91% ZnFe ₂ O ₄ 9% ZnO |
| | | Sans LED | | 70% |
| | L64=1,8g | Avec LED | ZnFe ₂ O ₄ 97% 3% ZnO | 79% |
| | | Sans LED | ZnO 1% α-Fe ₂ O ₃ | 79% |
| | Hydrothermal | Avec LED | 86% ZnFe ₂ O ₄ 10% ZnO | 100% (100min) |
| | | Sans LED | 4% α-Fe ₂ O ₃ | 100% (160 min) |

III.2.2. Activité antimicrobienne

III.2.2.1. Tests antibactériens sur milieu de croissance solide

L'activité antibactérienne des catalyseurs sous la forme de pastilles auto-supportées a été testée en utilisant une méthode d'inhibition de la croissance des colonies bactériennes en phase solide. Les matériaux à tester sont pastillés puis déposés sur des boîtes de Petri contenant un milieu gélosé riche (milieu Muller Hinton). Les plaques sont couvertes d'agar de croissance. Les diamètres d'inhibition correspondant à la région dans laquelle aucune colonie bactérienne n'est observée autour de la pastille ont été mesurés après 18 heures à 37°C sous une lampe halogène (Osram, 75W, 650 lumen).

Les nanoparticules que nous avons préparées par coprécipitation à partir de sel de nitrates en présence de tensioactifs (P84, L64 et P123), ont montré une activité quel que soit le surfactant employé, les diamètres d'inhibition mesurés sont de 55,9 ; 39,6 et 43,4 mm, respectivement, comme le montre la Figure III.31.

L'ensemble des résultats obtenus est résumé dans le Tableau III.11. Les nanoparticules synthétisées en utilisant le surfactant P84 semblent donc être sensiblement plus efficaces que celles obtenues avec du P123 ou du L64, pour l'inhibition d'une croissance bactérienne.

Pour les échantillons obtenus avec les surfactants L64, P84 et P123, les DRX ont montré qu'ils contiennent de ZnO en plus de $ZnFe_2O_4$. Le P123 contient 86% $ZnFe_2O_4$ et 14% ZnO, le L64 91% $ZnFe_2O_4$ et 9% ZnO, l'échantillon avec le surfactant P84 est le plus actifs, il contient les 93% $ZnFe_2O_4$ et 7% ZnO. Cet échantillon présente la surface spécifique et le volume poreux les plus petits.

Deux tests ont été faits sur l'échantillon P123 avec deux masses différents 76,9/96,3 pour étudier l'effet de la masse sur l'activité catalytique. On a trouvé qu'il n'y avait pas d'effet de la quantité utilisée ce qui pourrait montrer que ces tests sont dose-indépendants.

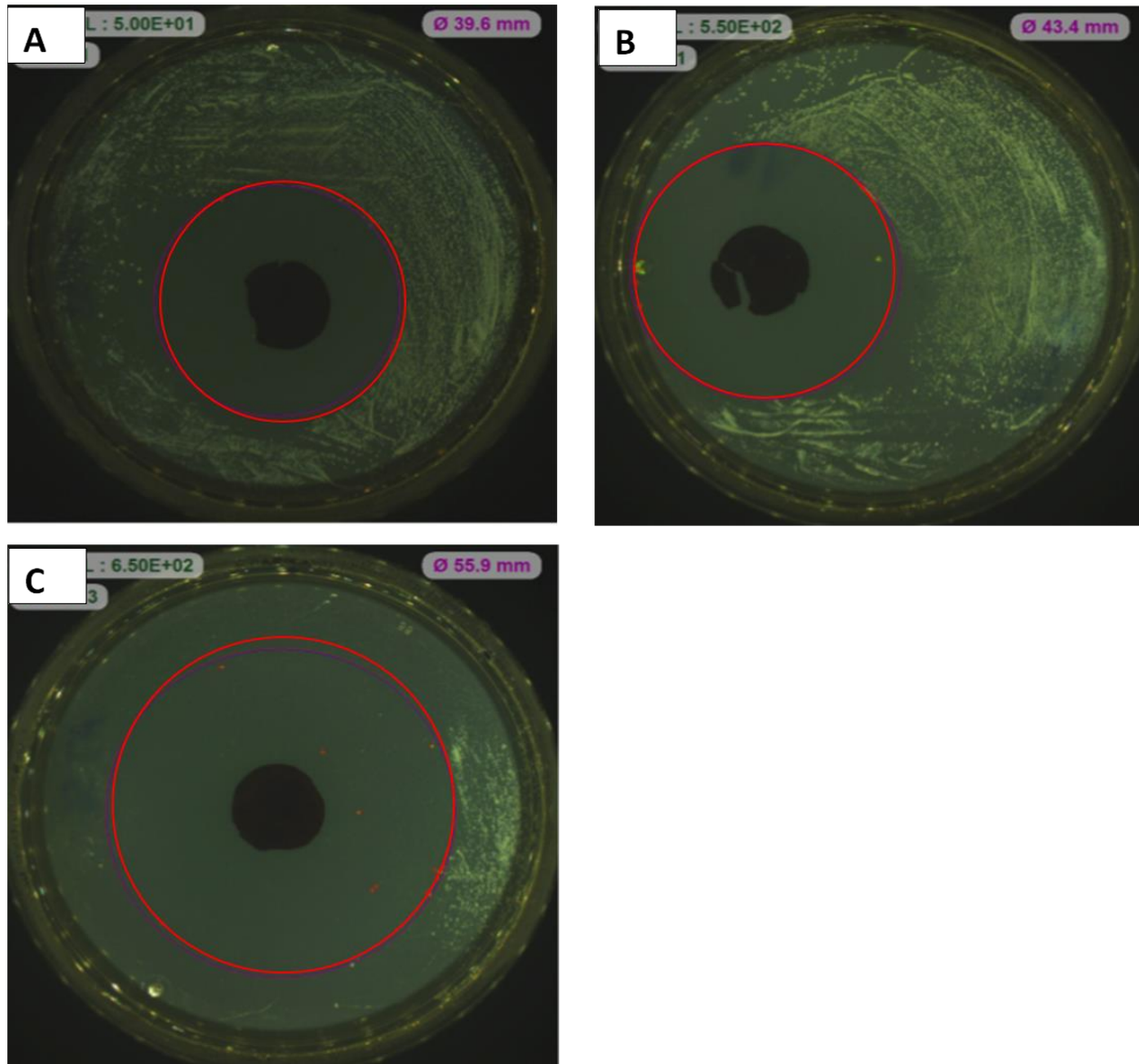


Figure III.31: Co-précipitation nitrates avec surfactants, (A):P123, (B):L64 et (C): P84.

III.2.2.2. Tests antibactériens sur milieu de croissance liquide

a) Test en milieu riche

les oxydes synthétisés par coprécipitation de sels de nitrate en présence du tensioactif (Coprécipité P84=3,6g, L64=1,8g et L64=0,5g ont également été testé en solution. Dans un premier temps, le test a été réalisé en milieu riche, c'est-à-dire pour favoriser la croissance et la multiplication des

bactéries. Le solide à tester (2 ou 5 mg) est dispersé dans 1 mL de milieu MH contenant un inoculum bactérien issu d'une préculture diluée 1/100 puis la suspension est incubée pendant 16 heures à 37°C en présence d'une lampe de type LED (préférée à une lampe halogène de mêmes caractéristiques lumineuses mais dont la puissance ne permet pas de maintenir la température dans l'incubateur à 37°C). Deux témoins ont été réalisés dans les mêmes conditions sans oxyde. La concentration initiale de l'inoculum en début de test est $2.45 \cdot 10^6$ CFU/mL. La % de réduction de la population bactérienne par rapport au témoin après test sont regroupés dans le Tableau III.11.

Les résultats montrent que l'activité antibactérienne est confirmée en milieu liquide, elle est plus importante avec 5 mg/L qu'avec 2 mg/L et elle ne dépend pas de la quantité de surfactant utilisé.

Tableau III.11: % de réduction de la population bactérienne par rapport au témoin, 16h d'incubation à 37°C pour les matériaux synthétisés par coprécipitation en présence des surfactants L64 et P84.

| Méthode de synthèse | Cop-P84 (3,6g) | Cop-L64 (1,8g) | Cop-L64 (0,5g) |
|-------------------------------|--|---|---|
| Nature du matériau | 93% ZnFe ₂ O ₄ 7% ZnO | 97% ZnFe ₂ O ₄ 2% ZnO 1% hématite | 98% ZnFe ₂ O ₄ 1% ZnO 1% hématite |
| Concentration de solide testé | | | |
| 2 mg/ml | 99 | 98 | 99 |
| 5mg/ml | 99 | 99 | 99 |

L'effet bactérien peut être bactériostatique, pour déterminer s'il y a une activité bactériostatique des essais en milieu pauvre ont été faits (3 et 16h).

b) Test en milieu pauvre

Afin de déterminer plus précisément si l'effet antibactérien est de type bactéricide ou bactériostatique, des tests ont été faits avec le même matériau en milieu pauvre (PBS à pH 7,2), dans lequel seul l'effet bactéricide sera mesuré puisque les bactéries ne peuvent proliférer.

On a observé cet effet bactéricide dès 3 heures d'incubation pour les coprécipités avec surfactant L64=1,8 et 0,5g.

Cet effet est dose-dépendant puisqu'avec 5mg la % de réduction de la population bactérienne est plus importante qu'avec 2 mg. qu'après 3 heures (Tableau III.12). Après 16 heures d'incubation, les résultats sont plus contrastés.

En présence de 5 mg de solide coprécipité L64=0,5 g, la réduction est totale alors qu'en présence de 2mg la réduction est de 93%. On peut donc conclure que l'effet antibactérien du matériau synthétisé est au moins partiellement bactéricide, en présence de suffisamment de matériau.

En présence de 2 mg hydrothermale, la réduction est totale alors on observe une activité antibactérienne plus importante en présence de 9% de ZnO.

Tableau III.12: % de réduction de la population bactérienne par rapport au témoin après 3h et 16h d'incubation à 37°C dans un milieu pauvre (PBS à pH 7,2).

| synthèse | Nature des matériaux | 3 heures d'incubation | 16 heures d'incubations |
|------------------------------------|--|-----------------------|-------------------------|
| Cop-L64=0,5g | ZnFe ₂ O ₄ 98% | | |
| 2mg | ZnO 1% | 73 | 93 |
| 5mg | Hématite 1% | 99 | 100 |
| Cop-L64=1,8g | ZnFe ₂ O ₄ 97% | | |
| 2mg | ZnO 2% | 46 | |
| 5mg | Hématite 1% | 92 | |
| Traitement Hydrothermal 2mg | 86% ZnFe ₂ O ₄ 9% ZnO 4% Hématite 2 mg/mL | | 100 |

Conclusion

Le travail développé dans ce chapitre a servi à mettre en évidence les facteurs susceptibles d'améliorer progressivement l'activité en photocatalyse sous lumière visible de catalyseurs contenant des NP d'un oxyde semi-conducteur classique qui est la ferrite de Zinc, ZnFe₂O₄. Deux méthodes de synthèse, la coprécipitation et la synthèse hydrothermale, dans différentes conditions ont été appliquées pour obtenir des NP cristallines avec des tailles, des morphologies et des compositions chimiques différentes. En particulier, les mesures de DRX ont montré que les tailles des NP sont distinctes dans nos différents échantillons. Les valeurs moyennes des tailles des NP

calculées à partir des FWHM passent de 6 nm, à 9 nm puis à 15 nm respectivement pour la synthèse hydrothermale, pour la coprécipitation dans l'eau et pour la coprécipitation dans l'éthanol. Les échantillons que nous avons obtenus sont rarement purs et contiennent du ZnFe_2O_4 avec des traces de ZnO (de structure hexagonale, zincite) et de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (de structure hexagonale également, hématite).

Des courbes de Tauc qui ont été tracées à partir des spectres UV-Visible obtenus en réflexion ont été utilisés pour calculer le BG de la ferrite de zinc des différents mélanges. Nous avons obtenu la valeur de ce BG en traçant une courbe de Tauc représentant $[F(R)\times E]^2$ en fonction de l'énergie (pour une transition monoélectronique directe). La valeur obtenue est plus ou moins abaissée par rapport à celles du ZnFe_2O_4 massique que l'on trouve dans la littérature en raison de la présence de défauts de structure dans la maille. Le degré d'abaissement de la BG semble aussi dépendre de la cristallinité des NP de ZnFe_2O_4 . D'un point de vue thermodynamique, des hétérojonctions entre ZnFe_2O_4 et ZnO sont possibles, toutefois les spectres UV-vis ne permettent pas de conclure sur leur existence en raison de la faible proportion de ZnO. Des mesures par spectroscopie in-situ après traitement thermique et par HR-MET suffisamment résolue seraient nécessaires pour aller plus loin dans cette direction de recherche.

L'influence de la taille des NP, ainsi que des proportions et de différentes phases d'oxydes obtenus, a été mise en évidence par la différence d'activité photocatalytique des matériaux qui ont été préparés par les deux techniques (synthèse hydrothermale et coprécipitation), et dans les différentes conditions de coprécipitation (coprécipitation dans l'eau ou l'éthanol, présence/absence d'un tensioactif, nature du tensioactif). Les résultats des tests photocatalytiques ont montré que les matériaux obtenus par synthèse hydrothermale, qui contiennent des NP de plus petites tailles et des proportions relativement importante de ZnO et $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sont les plus actifs.

Chapitre IV:

**Résultats sur les échantillons obtenus par
dispersion de nanoparticules d'oxydes de
fer et de zinc sur des grains de silices
poreux SBA-15**

Introduction

Le but de ce chapitre est de tester et de valoriser des catalyseurs contenant du fer et du zinc préparés selon la méthode d'imprégnation « à deux solvants » et en utilisant différents précurseurs métalliques (nitrates, chlorures) pour les disperser sur des grains de silice SBA-15. En fait, il s'agissait de valoriser la technique à deux solvants lorsqu'elle est associée à un support de très grande surface spécifique et de vérifier si la silice qui est considérée comme un isolant pour les électrons peut influencer l'activité en photocatalyse de NP d'oxydes supportées. Les solides que nous avons obtenus, après des calcinations qui ont été effectuées à 700°C et sous air sont complexes et contiennent soit majoritairement de la ferrite de zinc, soit des oxydes de fer (variétés allotropiques α -Fe₂O₃ ou γ -Fe₂O₃, Fe₃O₄). Comme dans le chapitre précédent qui concernait l'activité des NP d'oxydes non supportées, nous utiliserons la dégradation d'un médicament, l'amoxicilline, et l'inhibition de la croissance de bactéries pour identifier les paramètres qui permettent d'améliorer l'activité en photocatalyse hétérogène et sous lumière visible de nos catalyseurs solides.

La méthode de synthèse employée utilise un solvant, le cyclohexane, et elle a été détaillée dans le deuxième chapitre. Tous les catalyseurs ont été préparés à partir de quantités stœchiométriques de nitrates ou de chlorures de Zn et de Fe puis calcinés sous air à 700 °C (avec un retour à la température ambiante par « quenching ») afin de générer les nanoparticules d'oxydes. De telles NP ont de multiples applications en Biologie comme en Médecine. Ces deux aspects ne seront pas considérés ici mais font partie des perspectives qui seront à aborder à l'issue de cette thèse. Nous reviendrons sur le fait que nous avons préparés des grains de silice SBA-15, contenant majoritairement de la ferrite de zinc répliquée à l'intérieur des pores avec une première, une seconde puis une troisième étape d'imprégnation et de calcination, pour une concentration globale en métaux de l'ordre de 10% en poids, à partir de solutions aqueuses de concentrations $C = 2 \text{ mol.L}^{-1}$ et avec des nitrates de zinc (Zn(NO₃)₂.6H₂O) et de fer (Fe(NO₃)₃.9H₂O)). Des sels chlorures ZnCl₂ et FeCl₃.6H₂O ont été utilisés dans les mêmes conditions mais ils conduisent à la formation d'autres oxydes majoritairement dispersés hors des grains de silice. Les différents catalyseurs ont été obtenus en utilisant des sels commerciaux de degré de pureté important (tous ACS grade, pureté > 98%). Nous visions en utilisant plusieurs fois la technique d'imprégnation 2S suivie par une calcination à augmenter progressivement le taux de remplissage des pores avec le

but ultime d'extraire les nanoparticules formées de la silice et de tester son activité photocatalytique sous lumière visible.

Les compositions chimiques globales des échantillons ont été détectées par fluorescence des rayons X, la forme et la localisation des nanoparticules d'oxydes dans et hors des grains de SBA-15 ont été observées par MET et MEB. Les structures cristallines ont été étudiées par DRX. Pour des applications en catalyse, il nous a semblé important de déterminer la surface spécifique et le volume de pores de chaque échantillon par physisorption d'azote. Finalement, les propriétés optiques des catalyseurs et leur potentiel zêta seront analysés avant d'introduire la décomposition de l'AMX et l'action antimicrobienne.

IV.1. Caractérisations physico-chimiques

IV.1.1. Compositions chimiques (par fluorescence des rayons-X)

Les compositions chimiques expérimentales en silicium, Si, en fer, Fe et en chlore Cl sur les échantillons calcinés à 700 °C sous air et exprimées en pourcentages atomiques sont résumées dans le Tableau IV.1. Dans le cas des échantillons Fe-Zn/SBA-15 obtenus à partir de sels chlorures, en passant de la première à la troisième imprégnation, les teneurs en poids en Fe et en Zn augmentent de 7,8 à 17,3 % et de 4,0 à 8,8 % respectivement. Par contre, la teneur en Si diminue de 39,1 à 29,4 % lorsque le nombre d'imprégnation augmente. Dans le cas des Fe-Zn/SBA-15 préparés avec des nitrates, les mêmes observations sont faites. Les teneurs en poids pour le fer et le zinc augmentent de 7,6 à 18,3 % et 3,8 à 8,7 % respectivement, tandis que la teneur en poids pour le silicium Si diminue de 39,3 à 29,1%.

Tableau IV.1: Compositions chimiques des échantillons Fe Zn/SBA-15 obtenues par fluorescence des rayons X.

| Nom de l'échantillon | %Si | %Fe | %Zn |
|---|------|------|-----|
| Fe Zn/SBA-15, Chlorure Première imprégnation 2S(1) | 39,1 | 7,8 | 4,0 |
| Fe Zn/SBA-1, Chlorure Deuxième imprégnation 2S(2) | 32,7 | 13,9 | 7,1 |
| Fe Zn/SBA-15, Chlorure Troisième imprégnation 2S(3) | 29,2 | 17,3 | 8,8 |

| | | | |
|--|------|------|-----|
| Fe Zn/SBA-15, Nitrate Première imprégnation 2S(1) | 39,3 | 7,6 | 3,8 |
| Fe Zn/SBA-15, Nitrate Deuxième imprégnation 2S(2) | 32,8 | 13,8 | 7,9 |
| Fe Zn/SBA-15, Nitrate Troisième imprégnation 2S(3) | 29,1 | 18,3 | 8,7 |

IV.1.2. Forme et localisation des NP d'oxydes métalliques appréhendées par microscopie électronique

Des micrographies MEB sont regroupées dans les figures (Figure IV.1-a et Figure IV.1-b), enregistrements à 1 keV). Sur la Figure IV.1-a, on voit différents grains de silice avec des formes allongées et on ne voit pas les nanoparticules d'oxydes métalliques supportées. Afin de montrer que les NP sont majoritairement localisées à l'intérieur des pores, il faut analyser la coupe des grains qui est présentée (Figure IV.1-c). A une échelle deux fois plus grande que celle de la Figure IV.1-a, la Figure IV.1-b montre qu'une partie des nanoparticules d'oxydes métalliques préparées avec les précurseurs métalliques chlorures sont claires, externes et positionnées sur la surface des grains de SBA-15. D'autres NP sont restées localisées dans les pores. C'est un point important car en absence de Zinc, la croissance des NP d'oxydes de fer obtenues dans les mêmes conditions opératoires n'avait lieu que hors des grains de silice (Travail de thèse Nabil Tabaja).

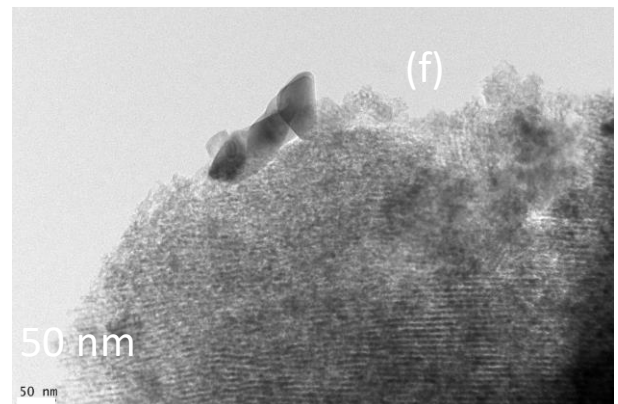
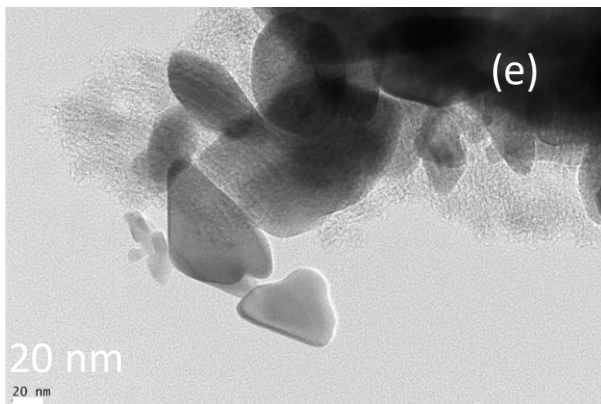
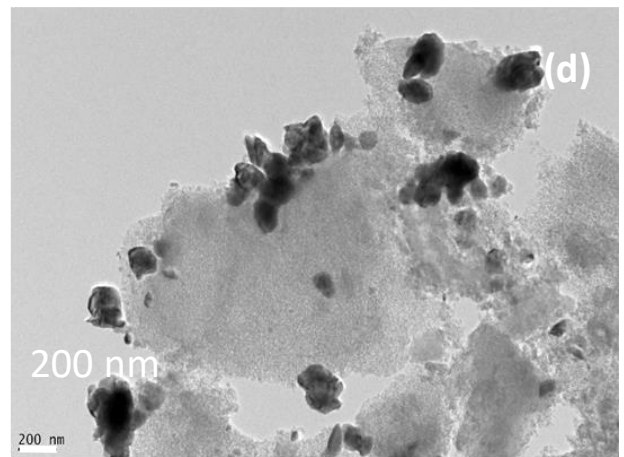
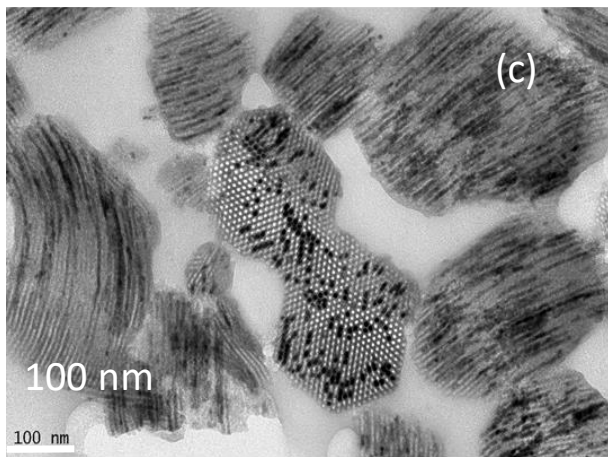
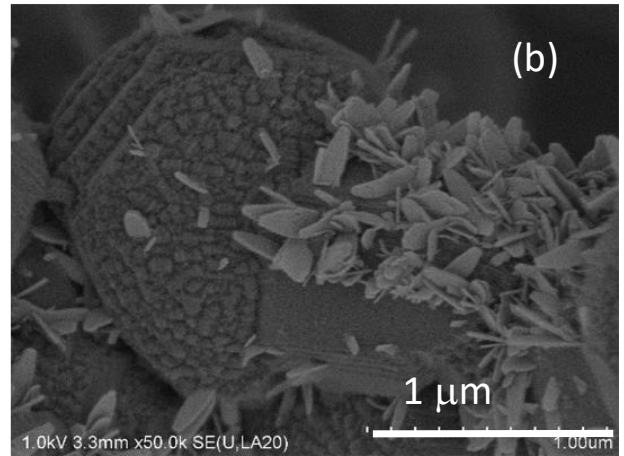
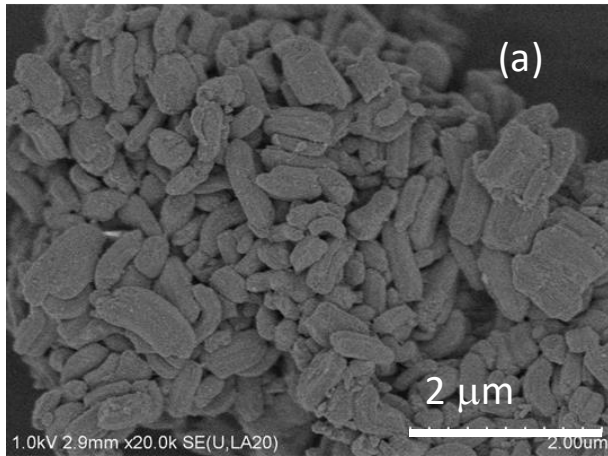


Figure IV.1: Micrographies MEB des poudres de l'échantillon (a) Fe Zn/SBA-15_NO₃_ (b) Micrographies MEB des poudres de l'échantillon Fe Zn/SBA-15_Cl_ (c) Micrographies MET des poudres de l'échantillon Fe Zn/SBA-15_NO₃_ (d), (e) et (f). Micrographies MET des poudres de l'échantillon Fe Zn/SBA-15_Cl

Les analyses des micrographies présentées dans la Figure IV.2 ont été faites avec le programme ImageJ. Les points de l'image de diffraction des électrons (SAED: Selected Area Electron Diffraction) de la Figure IV.2-a sont difficiles à analyser du fait de la superposition de plusieurs nanoparticules mais restent compatibles avec une maille rhomboédrique, avec des distances mesurées de 2,276, 2,530, 2,715 et 1,421Å et un angle mesuré proche de 30° attribuables à la maille de l'hématite. Les distances mesurées sont compatibles avec les plans réticulaires indexés 006, 110, 104 et 300 (valeurs 2,290, 2,518, 2,699 et 1,453 Å sur la fiche RUFF R060190-1 de l'hématite, calculs faits pour $\lambda = 1,5418\text{Å}$). L'image de HR MET présentée dans la Figure IV.2-b contient beaucoup d'informations, d'abord sur le corps de la nanoparticule observée, on mesure des distances entre franges de 2,27 et 2,53Å, confirmant les deux premières valeurs lues sur la SAED. Sur le pied de cette nanoparticule, des formes particulières, des chevrons sont observés avec une nouvelle distance entre franges de 1,629Å. Cette distance est particulièrement intéressante parce qu'elle peut correspondre à un oxyhydroxyde, une formule de type FeOOH par exemple de l'akaganéite et la transformation de cet oxyhydroxyde en hématite lors de traitement thermiques est un phénomène très étudié. Ici, cette phase intermédiaire ne serait détectée qu'à la jonction entre les NP d'hématite et la silice.

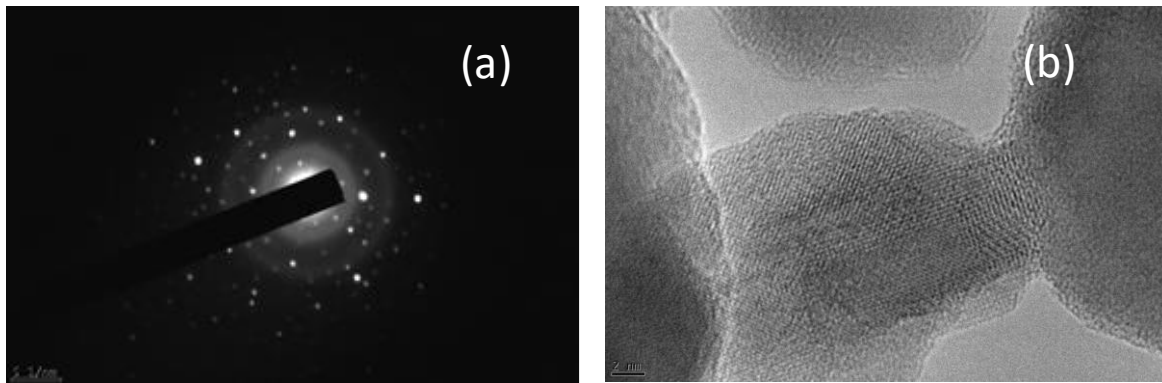


Figure IV.2: Micrographies MET de l'échantillon Fe Zn/SBA-15_Cl (a) Image de diffraction des électrons, (b) Agrandissement sur une NP d'hématite. Maille réticulaire rhomboédrique, formes de losange observées sur la NP au contact de la silice, à associer à une autre espèce, de l'akaganéite ou de la goethite, FeOOH.

Les nanoparticules d'oxydes décrites ci-dessus sont la partie cristalline des échantillons. Des espèces métalliques dispersées sur la silice, non cristallines, peuvent également être présentes comme nous le démontrerons plus tard par spectroscopie Mössbauer.

IV.1.3. Surfaces et volumes poreux par physisorption d'azote

Les physisorptions d'azote ont été mesurées sur des échantillons calcinés à 700°C pour les échantillons contenant du fer et du zinc et à 500°C pour les silices seules sur un appareil BET et après que les échantillons aient été déshydratés à 250°C pendant 2h. Le volume d'azote absorbé à 77K est reporté en fonction de la pression relative P/P_0 . La Figure IV.3 présente les isothermes d'adsorption d'azote des trois imprégnations des sels nitrates sur la silice SBA-15 et la Figure IV.4. présente les isothermes d'adsorption d'azote des trois imprégnations des sels chlorures sur une seconde silice, baptisée SBA-15'. Les deux silices ont été préparées avec des solutions aqueuses de HCl 2M. La silice SBA n'a subi qu'un traitement hydrothermal à 90°C de 24h en flacons Nalgène. La silice SBA-15' a subi un traitement hydrothermal, réalisé dans un autoclave parfaitement hermétique et recouvert de téflon, à 130°C et 24h. L'étuve est d'abord portée à 130°C, avant que l'autoclave ne soit introduit à l'intérieur.

Il s'agit à chaque fois d'isothermes de type (IV) et qui présentent une hystérésis de type H1 dans la classification proposée par l'IUPAC. Pour aller plus loin dans les analyses, il faut comparer les volumes poreux V_p , déterminés sur un point unique à P/P_0 en utilisant la formule de BJH appliqué à la branche de désorption de l'isotherme (167), les surfaces spécifiques sont déterminées par la méthode BET appliquée aux premiers points de l'isotherme entre P/P_0 égal 0,05 et 0,25 comme recommandé pour les solides mésoporeux dans le livre de F. Rouquerol (181). Les diamètres des pores principaux, ont été mesurés sur la branche d'adsorption de l'isotherme en employant la méthode décrite par Kruk (182). Les valeurs numériques que nous avons obtenues sont résumées dans le Tableau IV.2.

La surface spécifique et les volumes mésoporeux et microporeux diminuent après chaque imprégnation avec les sels précurseurs nitrates comme chlorures et après calcination à 700°C, 2°C.min⁻¹. La disparition progressive des micropores indique une évolution de la silice associée à chaque dépôt de fer et de zinc.

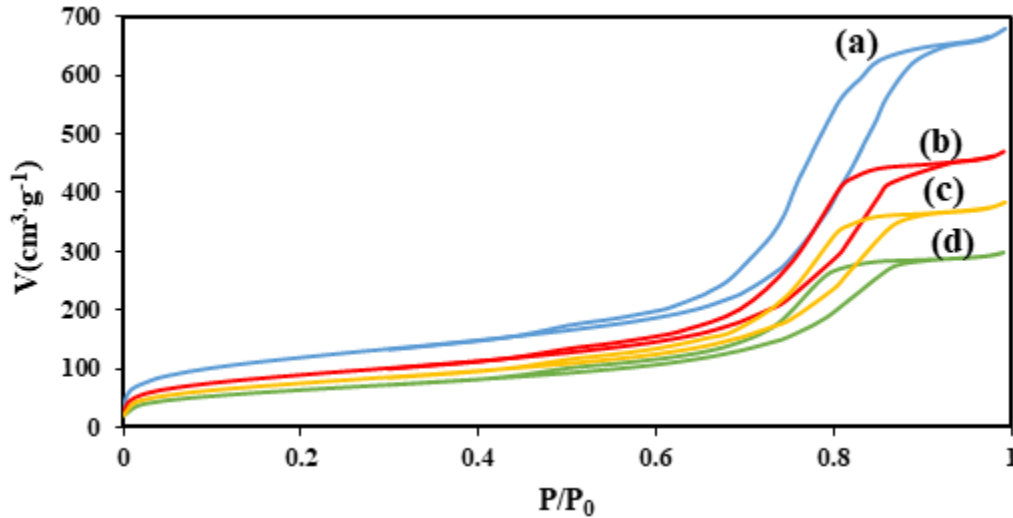


Figure IV.3: Isothermes de physisorption d'azote avant et après imprégnation (a) SBA-15' seul (b) Fe Zn/SBA-15', Nitrate, une imprégnation (c) Fe Zn/SBA-15', Nitrate, Deux imprégnations (d) Fe Zn/SBA-15', Nitrate, Trois imprégnations.

La boucle de l'hystéresis est très fine, comme attendu pour une distribution étroite de tailles de pores mais elle est couchée de façon anormale et sa partie basse indique des bouchages partiels et des connections entre les mésopores. Ces connections sont préservés après les trois imprégnations et calcinations successives.

Dans la Figure IV.4. sont regroupées les isothermes d'adsorption d'azote faites sur les trois imprégnations avec des sels chlorures et la silice SBA-15' seule. Les 4 isothermes présentent des hystéresis avec des branches en adsorption et en désorption parallèles comme attendu pour des pores bien cylindriques et réguliers.

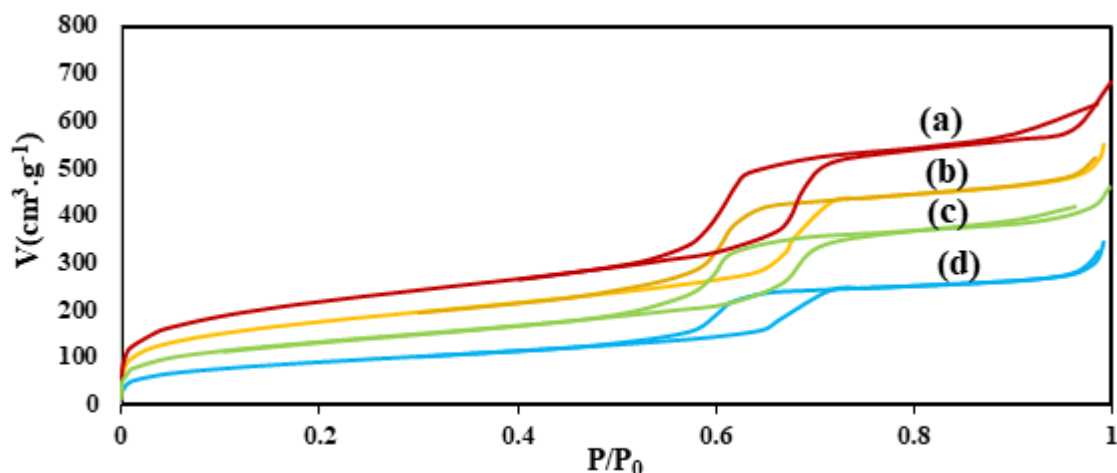


Figure IV.4: Isothermes de physisorption d'azote avant et après imprégnation (a) SBA-15 seul (b) Fe Zn/SBA-15, Chlorure, une imprégnation (c) Fe Zn/SBA-1, Chlorure, Deux imprégnations (d) Fe Zn/SBA-15, Chlorure, Trois imprégnations.

L'ouverture observée en haut de l'isotherme est importante. Elle indique une phase lamellaire, très souvent observée lorsque la silice évolue en présence d'eau. Un enregistrement avec plus de points expérimentaux sera nécessaire afin de démontrer la présence de cette phase additionnelle. Il faudra également tenir compte des conditions de lavage des échantillons. Si des lavages à l'eau trop conséquents sont appliqués, la silice a tendance à donner des phases inorganiques désorganisées. Dans nos échantillons, le volume microporeux s'abaisse progressivement avant le volume mésoporeux. Des mésopores pleins et vides ou partiellement occupés coexistent donc les différences entre les valeurs regroupées dans le Tableau IV.2 tiennent: 1) à des phases d'imprégnation, 2) à des calcinations systématiquement faites à 700°C avec les échantillons contenant des métaux. Au moins la moitié du volume poreux devient inaccessible avec les trois imprégnations aux nitrates (cf. Tableau IV-2). Un résultat proche avec un bouchage minimum de 57%, est obtenu avec les sels chlorures mais les deux silices utilisées correspondent à des degrés de condensation bien différents. Le volume des pores est de 0,96 cm³.g⁻¹ pour la première (après une calcination à 500°C) et de 0,89 cm³.g⁻¹ pour la seconde (après une calcination à 500 °C). En outre, il faut tenir compte du fait que les volumes poreux (et les surface spécifiques) sont ramenés à la masse totale d'échantillon. Si on ramène ces paramètres à la masse de silice SBA, ce qui est justifié par le fait qu'une partie des nanoparticules de ZnFe₂O₄ sont situées à l'extérieur des grains siliciques, les baisses de volume mésoporeux après imprégnation et calcination sont plus marquées

et le niveau de bouchage des pores est donc supérieur à celui que nous déterminons à partir des données brutes d'adsorption de N₂.

Tableau IV.2: Résultats des physisorptions d'azote sur tous les échantillons Fe Zn /SBA-15-Cl, Fe Zn /SBA-15-NO₃ et sur les deux silices SBA-15 seules.

| Echantillon | Calcination | Surfaces spécifiques* (m².g⁻¹) | Volumes de pores accessibles* (cm³.g⁻¹) |
|---|-------------------------------|---|--|
| SBA-15 HT 90°C, 24h Flacon polypropylène | Calcination fraîche 500°C | 770 | 0,96 |
| Fe Zn/SBA-15, Chlorure | 2S (1) Calcination à 700°C | 623 | 0,77 |
| | 2S (2) Calcination à 700°C | 476 | 0,64 |
| | 2S (3) Calcination à 700°C | 329 | 0,45 |
| SBA-15' HT 130°C, 24h Autoclave, gaine Téflon® | Calcination fraîche 500°C | 477 | 0,89 |
| Fe Zn/SBA-15', Nitrate | 2S (1) Calcination à 700°C | 377 | 0,70 |
| | 2S (2) Calcination à 700°C | 317 | 0,56 |
| | 2S (3) Calcination à 700°C | 259 | 0,50 |

* = Les valeurs de surface spécifique et de volume poreux sont ramenées à la masse totale de l'échantillon.

IV.1.4. Identification de phases inorganiques par diffraction des rayons X

Les profils de diffraction des rayons X ont été mesurés à grands angles sur la gamme allant de 5 à 90°, sur un diffractomètre équipé d'un monochromateur et d'une anticathode au cuivre, émettant à une longueur d'onde de 1,5405Å. Les phases inorganiques mises en évidence ne sont pas nouvelles, les positions des pics de diffraction permettent d'identifier celles qui sont présentes en travaillant par comparaison avec les informations que l'on trouve dans les fiches de l'International Center for Diffraction Data, ICDD. Avec le logiciel EVA, des modélisations donnant les positions et les intensités relatives des pics présents sont possibles et avec obtention des paramètres de maille, des indexations ainsi que des largeurs à mi-hauteur, FWHM (Full Width at Half Maximum), de chaque pic. Ce type d'analyse est suffisant avec deux phases superposées. Lorsque trois phases sont à considérer, nous avons employé le programme FullProf et nous avons travaillé en collaboration avec Gilles Wallez.

Les diffractions enregistrées pour les Fe Zn/SBA-15 obtenus lors des trois imprégnations avec des sels chlorures et calcination à 700°C sont présentées dans la Figure IV.5. Dans les trois cas, on retrouve un pic large vers 20° qui est dû à la diffusion des rayons X sur la silice amorphe et des pics plus fins, associés principalement à une maille cubique de ferrite de zinc (ICDD 77-0011) et d'autres pics de diffraction encore plus fins qui appartiennent à de l'oxyde de fer, de structure rhomboédrique, l'hématite (ICDD 00-033-06642). L'intensité du pic principal associé à l'hématite augmente au fur et à mesure que le nombre d'imprégnations et de calcinations augmente.

L'intensité des pics de diffraction de cet oxyde a une intensité relative vis-à-vis du pic indexé 311 de la ferrite de zinc $ZnFe_2O_4$ qui augmente entre une et deux imprégnations et calcinations, et entre deux et trois imprégnations et calcinations. Il est à noter à ce niveau que les paramètres de maille mesurés sont identiques à ceux de l'oxyde de fer non dopé. Dans la mesure où les tailles des cations Fe^{2+} et Zn^{2+} sont distinctes, il n'y a donc pas de cations Zn^{2+} dilués dans les cristaux d'hématite qui sont observés-est Avec les précurseurs chlorures, l'impureté principale mise en évidence en plus de la ferrite de zinc est l'hématite.

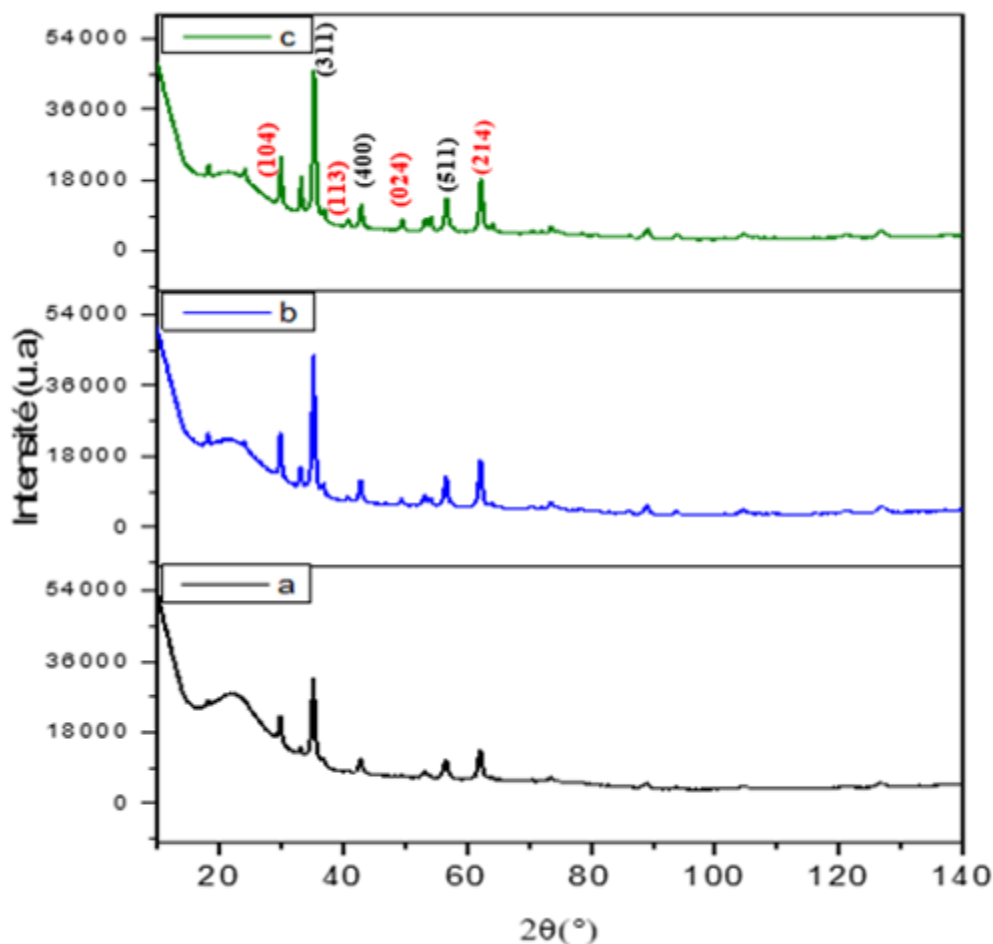


Figure IV.5: Diffraction des rayons X, WAXS pour les échantillons : (a) Fe Zn/SBA-15, Chlorure 2S(1) calciné (b) Fe Zn/SBA-15 2S(2) calciné, (c) Fe Zn/SBA-15, Chlorure 2S(3) calciné. Chiffres en noir = Indexation pour une maille cubique de $ZnFe_2O_4$ (conforme à la fiche ICDD 77-0011). Chiffres en rouge = Indexation pour une maille de structure rhomboédrique, l'hématite (ICDD 00-033-06642).

La Figure IV.6 regroupe des enregistrements de diffraction des rayons-X pour les deux premières imprégnations avec des sels nitrates Fe/Zn SBA-15 après calcination et la Figure. IV.7 celui correspondant à a troisième imprégnation avec des nitrates et après calcination avec une modélisation complète en utilisant le programme informatique FullProf. Dans tous les cas, un seul oxyde est mis en évidence et la maille principale détectée est cubique, de type spinelle avec cinq pics intenses indexés correspondant aux plans (111), (220), (311), (400) et (422). Les positions exactes de ces pics telles que mesurées avec un appareil muni d'une anticathode au cuivre et

comparées à celles qui se trouvent dans les fiches ICDD correspondantes sont résumées dans le Tableau IV.3. Les pics sont plus intenses et plus fins après la troisième imprégnation et calcination. Ceci montre que l'augmentation du nombre de traitements thermiques pour les sels nitrates améliore la cristallinité des nanoparticules.

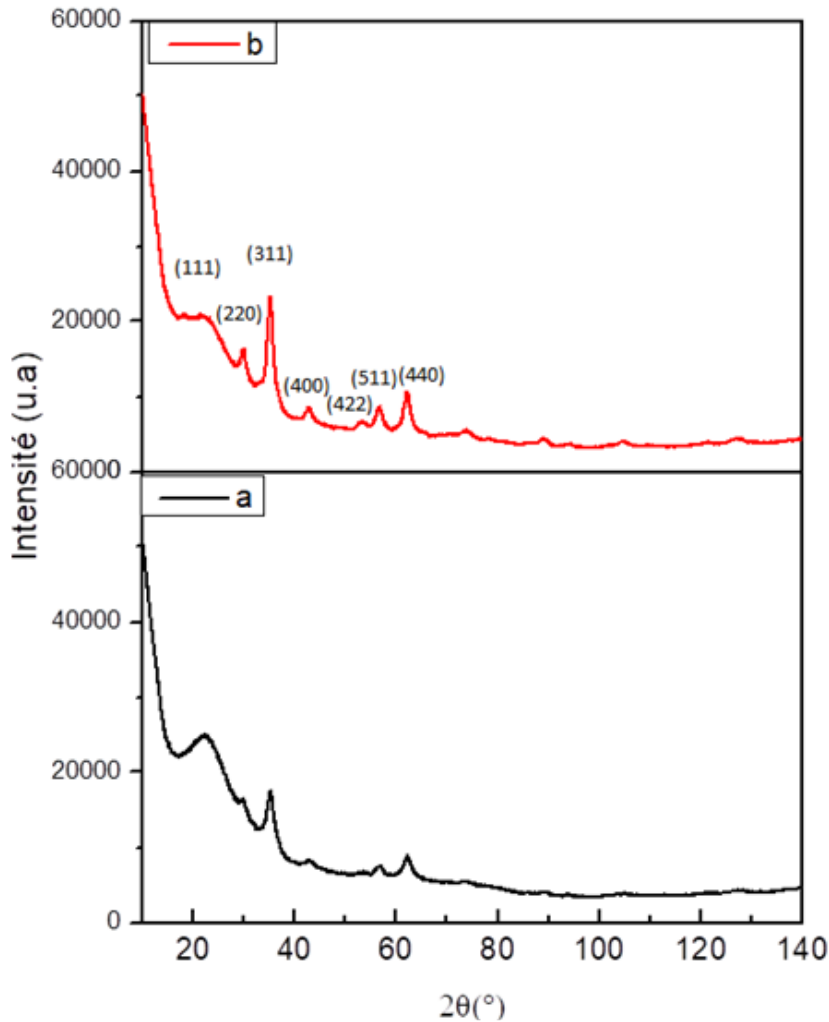


Figure IV.6: Diffraction des rayons-X WAXS des échantillons : (a) Fe Zn/SBA-15, Nitrate 2S(1) calciné (b) Fe Zn/SBA-15, Nitrate 2S(2) calciné. .

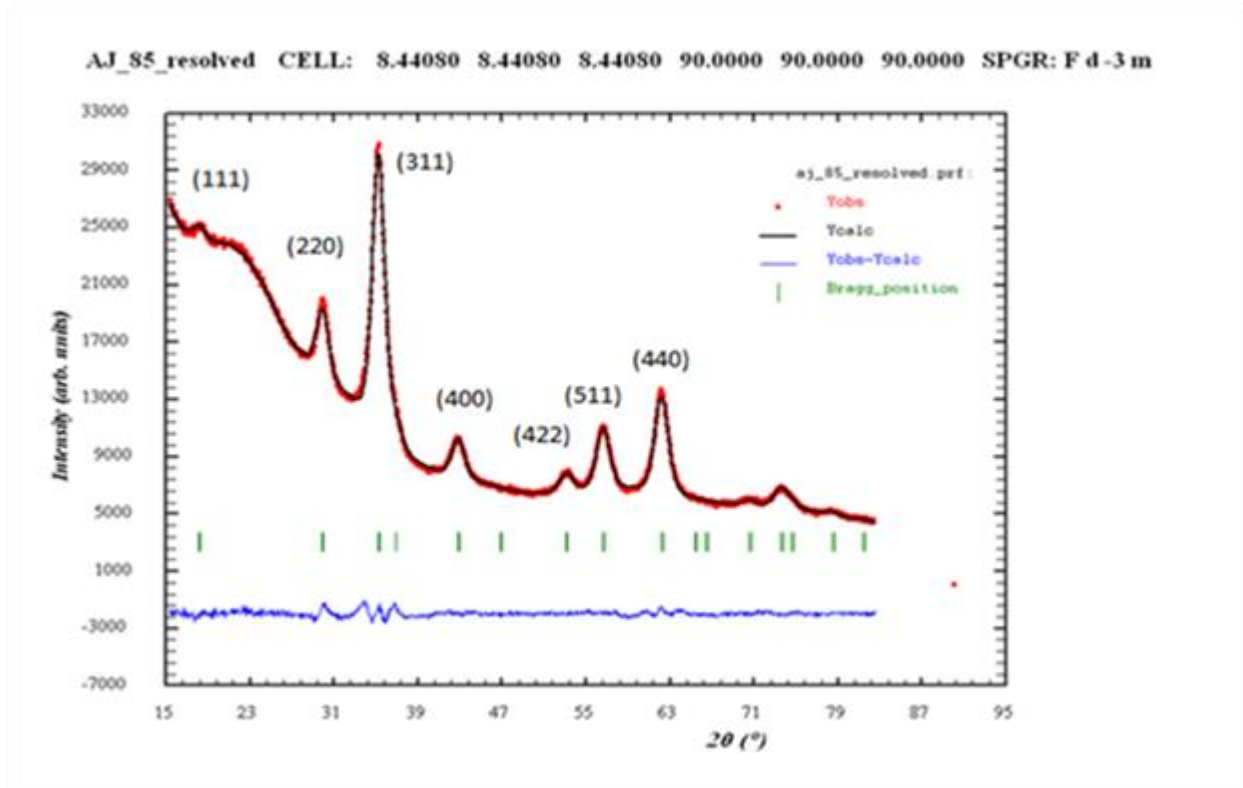


Figure IV.7: Diffractogramme WAXS de l'échantillon Fe Zn/SBA-15-nitrates 2S(3) calciné et calcination à 700°C, modélisé avec le programme Fullprof . En rouge intensités observées, en noir intensités calculées, en bleu différence entre intensités mesurées et calculées et en vert positions exactes des pics de Bragg.

Ces modélisations sont difficiles à faire car les pics de diffraction donnés par des nanoparticules sont toujours très larges. De plus, dans les diffractions que nous avons enregistrées avec un appareil standard, des recouvrements de pics de diffraction nuisent aux interprétations

Le Tableau IV.3 résume les données de diffraction des rayons X

Tableau IV.3: Résumé des données de diffraction des rayons X.

| Phase(s) cristalline(s) principale(s) | Echantillon | Paramètres de maille* (Å) | Taille des nanoparticules** (nm) |
|--|--|---|---|
| ZnFe ₂ O ₄ | Fe Zn/SBA-15', Nitrate 2S (1) Calciné 700°C | 8,459 ± 0,001 | 5,5 |
| | Fe Zn/SBA-15', Nitrate 2S (2) Calciné 700°C | 8,458 | 5,3 |
| | Fe Zn/SBA-15', Nitrate 2S (3) Calciné 700°C | 8,446 | 5,2 |
| ZnFe ₂ O ₄ + Hematite | Fe Zn/SBA-15, Chlorure 2S (1) Calciné 700°C | a=8,446 (ZnFe ₂ O ₄) a=b=5,039 et c=13,761 (Hématite). | ZnFe ₂ O ₄ : 27,4 Hématite: 30 |
| | Fe Zn/SBA-15, Chlorure 2S (2) Calciné 700°C | | |
| | Fe Zn/SBA-15, Chlorure 2S (3) Calciné 700°C | | |
| *Obtenus pour une maille cubique (pour ZnFe ₂ O ₄) ou hexagonale (pour α-Fe ₂ O ₃) | | | |
| **Obtenus en appliquant la formule de Scherrer au pic de diffraction le plus intense de chacune des deux phases, 311 pour ZnFe ₂ O ₄ et 104 proche de 33,21° en 2θ pour hématite | | | |

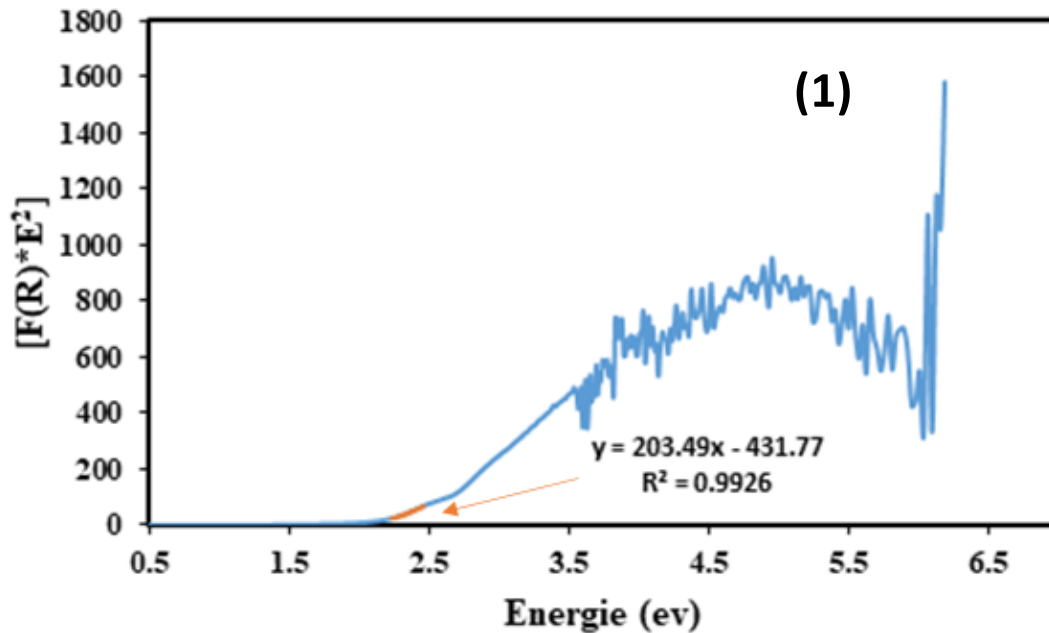
Ces résultats sont à rapprocher de ceux décrits dans la thèse de Nabil Tabaja, en utilisant les mêmes méthodes de synthèse, seule une variété répliquée interne γ -Fe₂O₃ ou Fe₃O₄ était détectée avec des sels précurseurs nitrates et 100% hématite étaient observées avec des sels précurseurs chlorures.

IV.1.5. Propriétés optiques

Les échantillons obtenus à partir de nitrates métalliques contenant essentiellement de la ferrite de zinc qui est un oxyde semi-conducteur direct peuvent être analysées en courbes de Tauc à la puissance 2 (cf. Chapitre III). Les échantillons issus de chlorures sont plus complexes et contiennent à la fois de la ferrite de Zinc de BG directe de l'hématite de BG indirecte. Dans ce cas, des évaluations en courbes de Tauc à la puissance 2 et à la puissance 1/2 ont été nécessaires.

IV.1.5.1 Calculs relatifs aux échantillons Fe Zn/SBA-15 synthétisés à partir de chlorures

Les courbes de Tauc en puissance 2 et en puissance $\frac{1}{2}$ des deux premiers échantillons étudiés (Figure IV.8 et Figure IV.9) obtenus après une première et une deuxième imprégnation avec des sels précurseurs chlorures puis calcination peuvent être linéarisées, ce qui confirme la présence des deux oxydes semi-conducteurs. Les courbes en puissance 2 (Figure IV.8(1) et Figure IV.9(1)) donnent des valeurs de BG de 2,12 et 2,19 eV respectivement. Ces valeurs sont conformes à celles qui sont habituellement publiées pour des NP de ferrite de zinc, entre 2,0 et 2,1 eV (171; 172; 173; 174). Les courbes en puissance $\frac{1}{2}$ (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**(2) et **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**(2)) donnent des valeurs de BG de 1,85 et 1,87 eV, respectivement. Ces valeurs sont un peu plus petites que celles qui sont habituellement publiées pour des NP d'hématite (BG= 2,2 eV) (13).



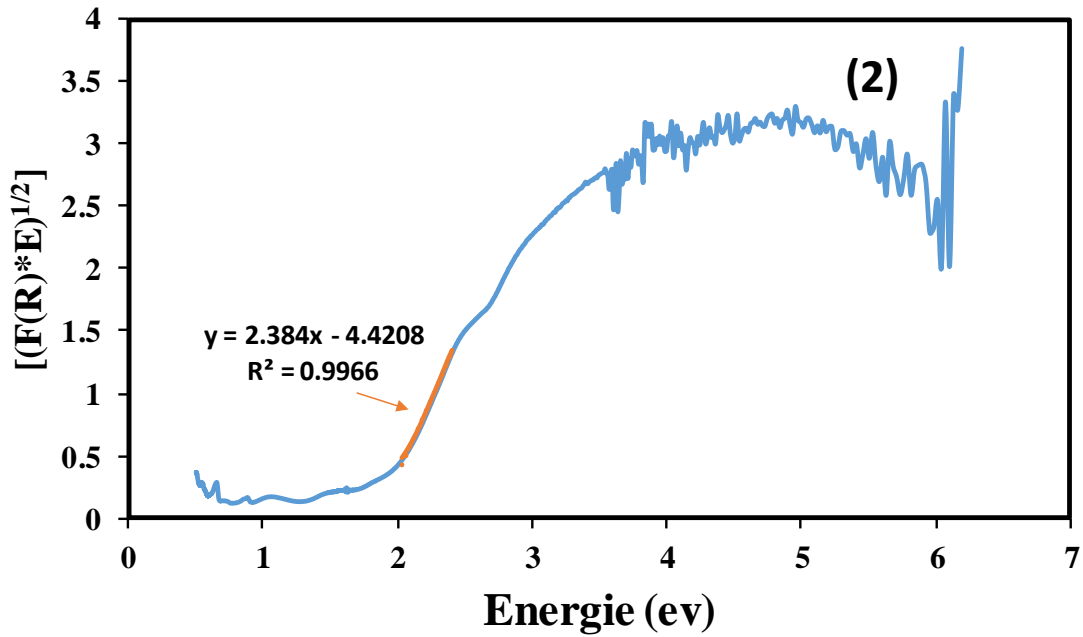
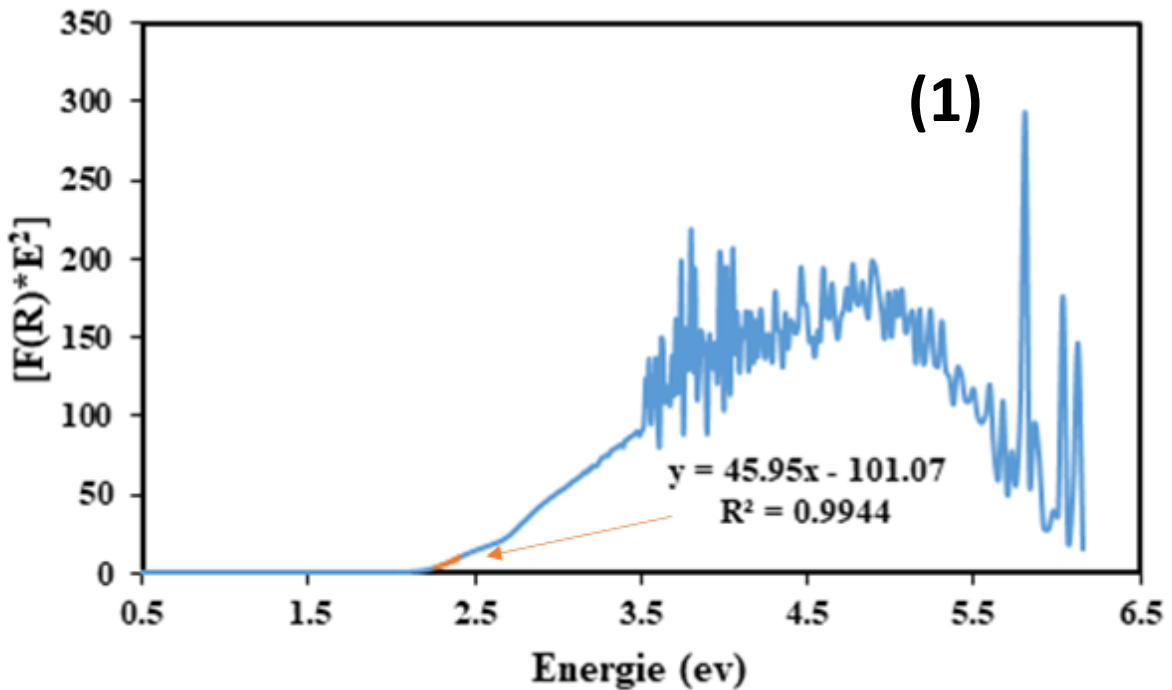


Figure IV.8: Courbes de Tauc pour l'échantillon Fe Zn/SBA-15, Chlorure 2S (1). La première courbe (1) est relative à la mesure du BG sur un oxyde semi-conducteur présentant un BG direct. La seconde courbe (2) est relative à un oxyde semi-conducteur présentant un BG indirect.



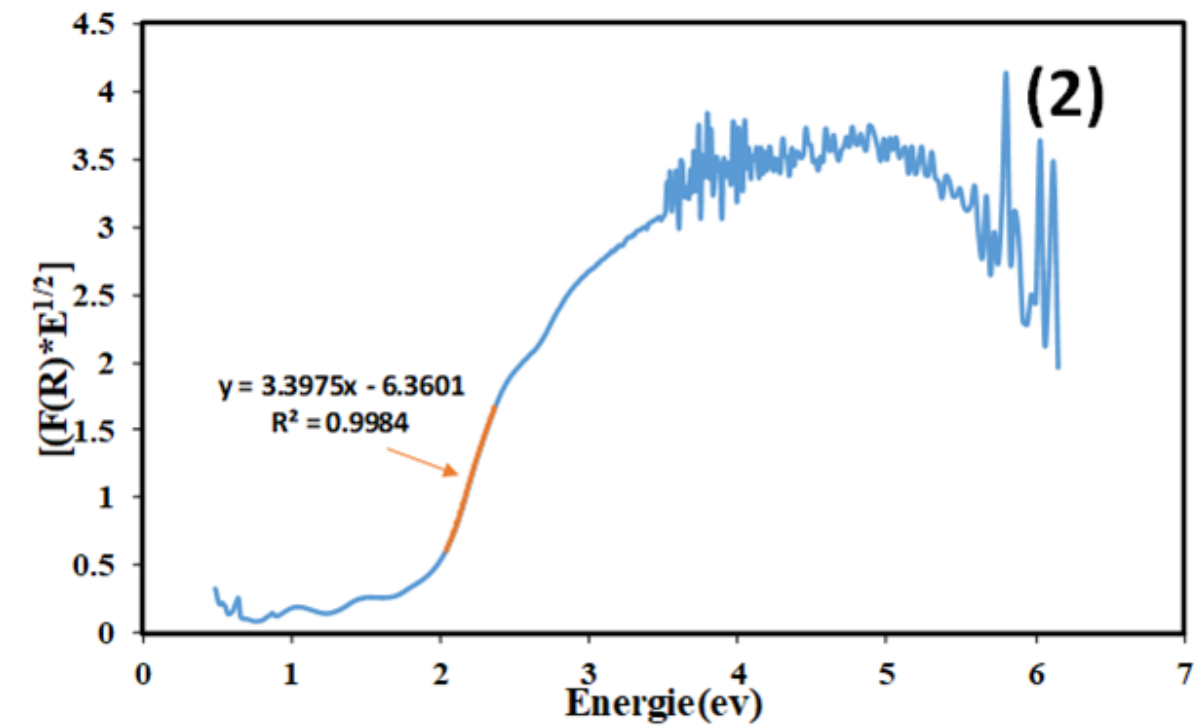


Figure IV.9: Courbes de Tauc pour l'échantillon Fe Zn/SBA-15, Chlorure 2S (2). La première courbe (1) est relative à la mesure du BG sur un oxyde semi-conducteur présentant un BG direct. La seconde courbe (2) est relative à un oxyde semi-conducteur présentant un BG indirect.

IV.1.5.2 Calculs relatifs aux échantillons Fe Zn/SBA-15 synthétisés à partir de nitrates :

Les courbes de Tauc en puissance 2 des troisièmes et quatrièmes échantillons étudiés (Figure IV.10 et Figure IV.11) obtenus après une première et une deuxième imprégnation avec des nitrates puis calcination, peuvent être linéarisées et des valeurs de BG de 2,55 et 2,52 eV sont alors obtenues. Ces valeurs sont plus grandes que celles qui sont habituellement publiées pour la ferrite de zinc (BG entre 2,0 et 2,1 eV), sans qu'ils soit facile de donner une interprétation.

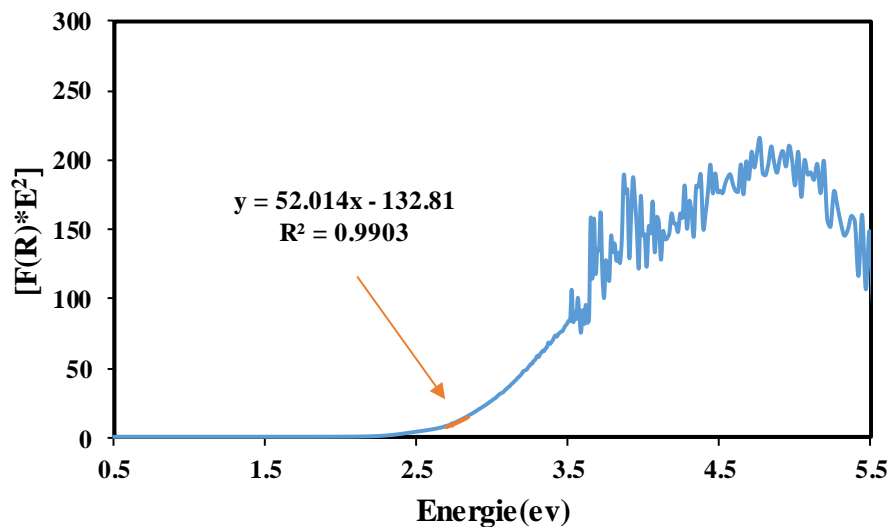


Figure IV.10: Courbe de Tauc pour l'échantillon Fe Zn/SBA-15, Nitrate 2S (1). La courbe est relative à la mesure du BG sur un oxyde semi-conducteur présentant un BG direct.

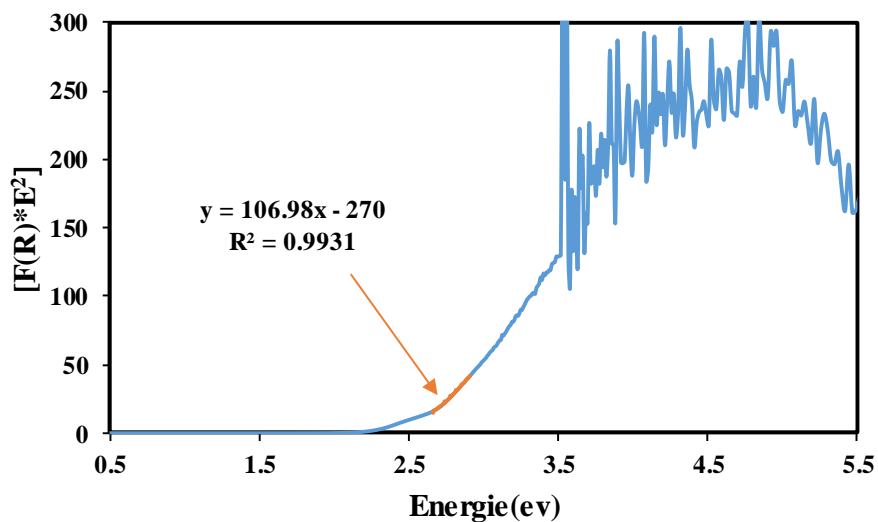


Figure IV.11: Courbe de Tauc pour l'échantillon Fe Zn/SBA-15, Nitrate 2S (2). La courbe est relative à la mesure du BG sur un oxyde semi-conducteur présentant un BG direct.

IV.2. Activité photocatalytique

IV.2.1. Amoxicilline (AMX)

Des tests ont été effectués sur les différents catalyseurs pour évaluer leur activité photocatalytique. Les résultats obtenus sur les tests effectués avec les catalyseurs obtenus après première, deuxième et troisième imprégnations suivis de calcinations à partir des sels nitrates et des sels chlorures sont regroupés sur les figures IV.12 à IV.14.

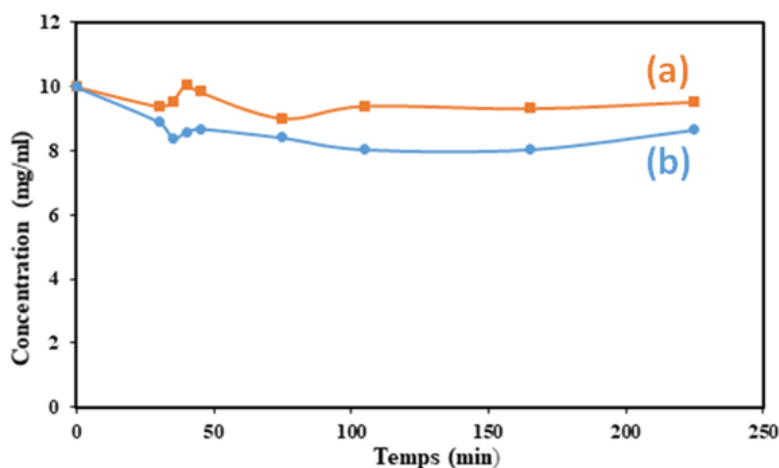


Figure IV.12: Evolution de la concentration en AMX pour des tests photocatalytiques en présence de (a): Fe Zn/SBA-15, Nitrate une imprégnation; (b): Fe Zn/SBA-15, Nitrate trois imprégnations.

La Figure IV.12 montre l'activité catalytique avec une puis avec trois imprégnations avec des sels nitrates et après une calcination à 700°C (sous air, 2°C/min et quenching). Après 30 min à l'obscurité pour atteindre un équilibre d'adsorption-désorption à la surface du catalyseur, la lampe est allumée. Les courbes montrent nettement qu'il n'y a pas de décomposition de l'AMX dans le cas des précurseurs nitrate.

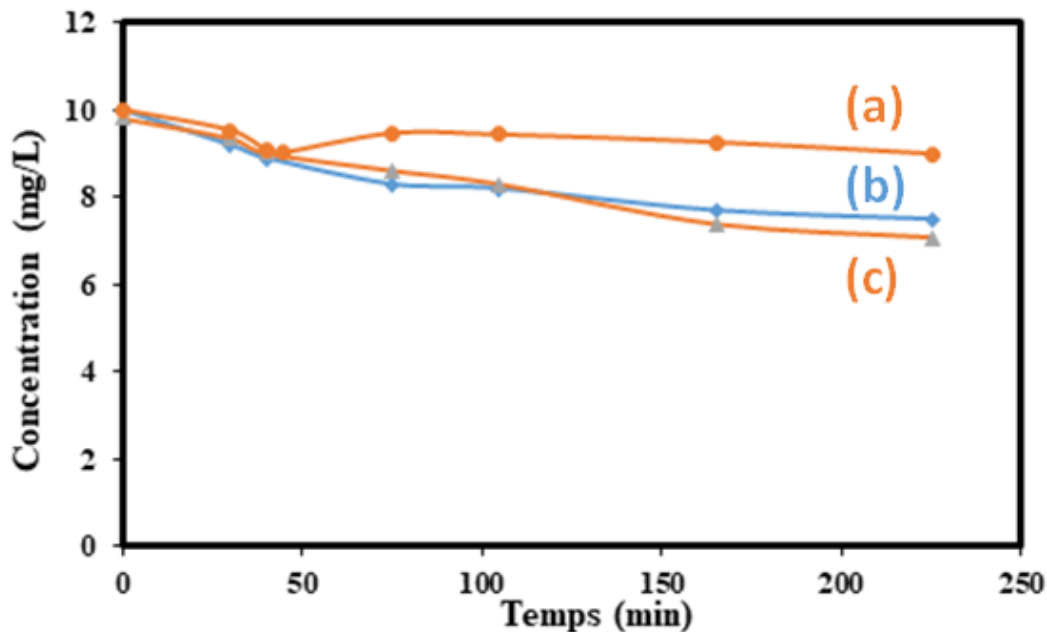


Figure IV.13: (a): Fe Zn/SBA-15, Chlorure Première imprégnation (b): Fe Zn/SBA-15, Chlorure Deux imprégnations (c): Fe Zn/SBA-15, Chlorure Trois imprégnations.

Si on reprend la valeur de la concentration en AMX telle que mesurée après 250 min de test, les trois échantillons obtenus avec des imprégnations successives avec des sels chlorures (chlorure de fer et chlorure de zinc) sont tous un peu plus actifs que les échantillons obtenus avec les sels nitrates. Cela semble logique car dans ces échantillons les nanoparticules sont externes, en surface des grains de silice, et accessibles sur toute leur surface. L'activité augmente lorsque la teneur en espèces métalliques croît et elle passe de 10 à 30% si on passe d'une à trois imprégnations.

Un test de contrôle a été effectué dans le noir avec l'échantillon le plus actif des Chlorures, la troisième imprégnation aux Chlorure métalliques (Figure IV.14). Le catalyseur ne montre pas une activité catalytique dans le noir et la diminution de la concentration de l'AMX est limitée à l'adsorption dans les premiers 30 min (6% d'adsorption de l'AMX sur la surface du catalyseur). Nous n'enregistrons donc pas contrairement aux échantillons non supportés d'activité catalytique dans l'obscurité et l'activité photocatalytique reste très faible.

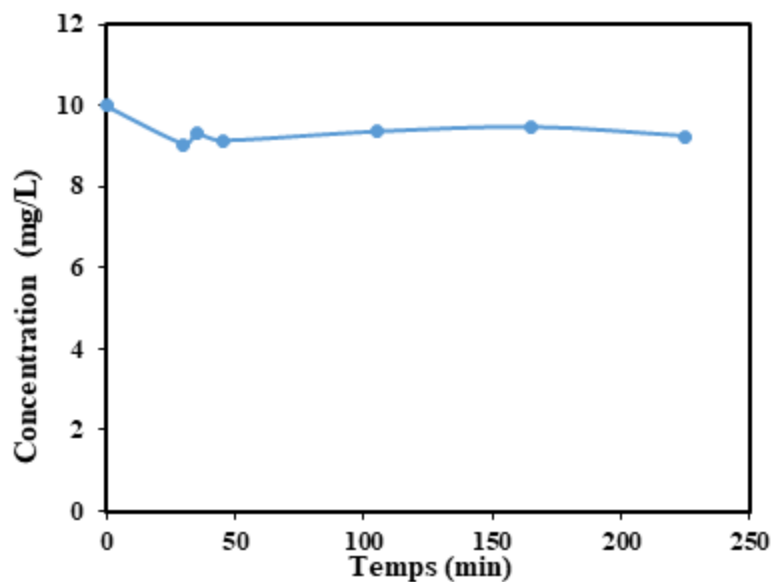


Figure IV.14: contrôle dans le noir pour la troisième imprégnation (Précurseurs Chlorure métalliques).

On peut conclure qu'il n'y a pas une forte activité pour la dégradation de l'amoxicilline pour les échantillons préparés par la méthode double solvant. La présence du support SBA-15 qui empêche l'accessibilité aux NP situées à l'intérieur de sa porosité est donc défavorable. Toutefois, l'utilisation de sel chlorures et l'imprégnation deux et trois fois permet d'améliorer un peu l'activité catalytique, ce qui est lié à la présence de NP sur la surface externe. Un résumé des activités catalytiques est présenté dans le Tableau IV.4.

Tableau IV.4: Activités mesurées en décomposition de l'AMX.

| Echantillon | Préparation | Détail | Phases identifiées | % d'AMX décomposé à 250 min |
|---|-------------------|--------------------|--|-----------------------------|
| FeZn/SBA-15 teneur en métaux de 10% | Issus de nitrates | 2S (1) Internes | ZnFe ₂ O ₄ répliquées | 4,8 |
| | | 2S (3) Internes | ZnFe ₂ O ₄ répliquées | 13,5 |

| | | | | |
|--|--------------------|-----------------|--|------|
| | Issus de Chlorures | 2S (1) Externes | ZnFe ₂ O ₄ α-Fe ₂ O ₃ | 9,9 |
| | | 2S (2) Externes | ZnFe ₂ O ₄ α-Fe ₂ O ₃ | 29,3 |
| | | 2S (3) Externes | ZnFe ₂ O ₄ α-Fe ₂ O ₃ | 25,0 |

IV.2.2. Activité Antibactérienne

IV.2.2.1. Milieu solide

L'activité antibactérienne des oxydes en forme de pastilles a été testée en utilisant une méthode d'inhibition de la croissance des colonies bactériennes en phase solide. Les matériaux à tester sont pastillés (entre 5 et 12 mg) puis déposés sur des boîtes de Petri contenant un milieu gélosé riche (milieu Muller Hinton). Les diamètres d'inhibition correspondent à la région dans laquelle aucune colonie bactérienne n'est observée autour de la pastille. Ces diamètres ont été mesurés après 18 heures à 37°C sous une lampe halogène (Osram, 75W, 650 lumen).

Pour les propriétés antibactériennes, les nanoparticules préparées à partir des nitrates métalliques (Figure IV.15) ont montré une activité faible mais significative, similaire quel que soit la masse de pastille utilisé et le nombre d'imprégnations effectué.

Les particules synthétisées à partir des sels chlorures (Figure IV.16) sont plus efficaces que ceux préparés avec les sels nitrates pour inhiber la croissance bactérienne. En effet, le diamètre de l'inhibition augmentant de 15 à 26 puis à 23 mm pour les imprégnations 1, 2 et 3 respectivement.

Donc, les particules d'oxyde à l'extérieur de silice sont responsables de l'activité antibactérienne.

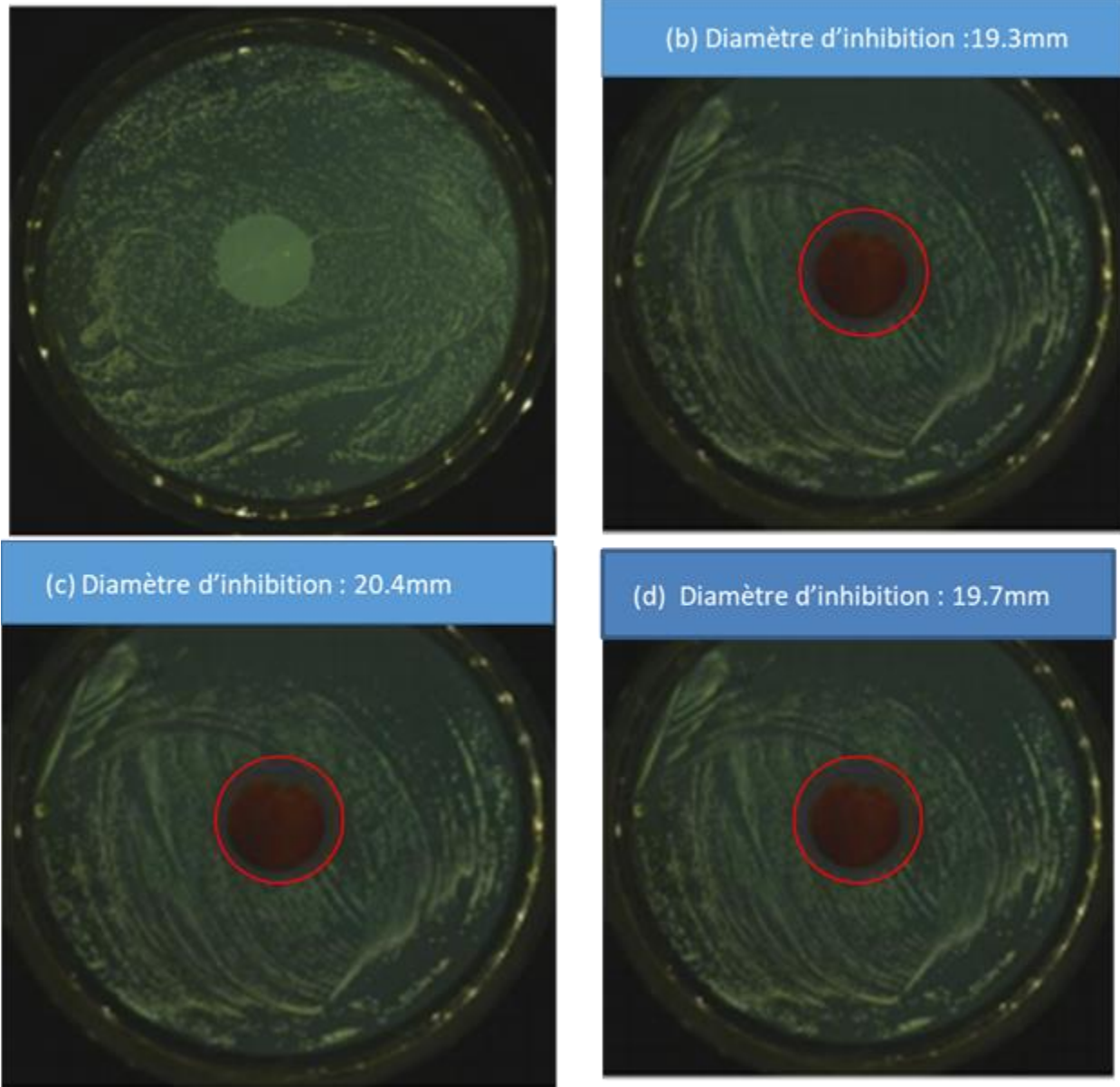


Figure IV.15: (a)SBA-15 (11,9 mg), (b)Fe Zn/SBA-15 Nitrate une imprégnation (5 mg) (c): Fe Zn/SBA-15, Nitrate Deux imprégnations (9,4 mg) (d)Fe Zn/SBA-15, Nitrate Trois imprégnations (10,9 mg).

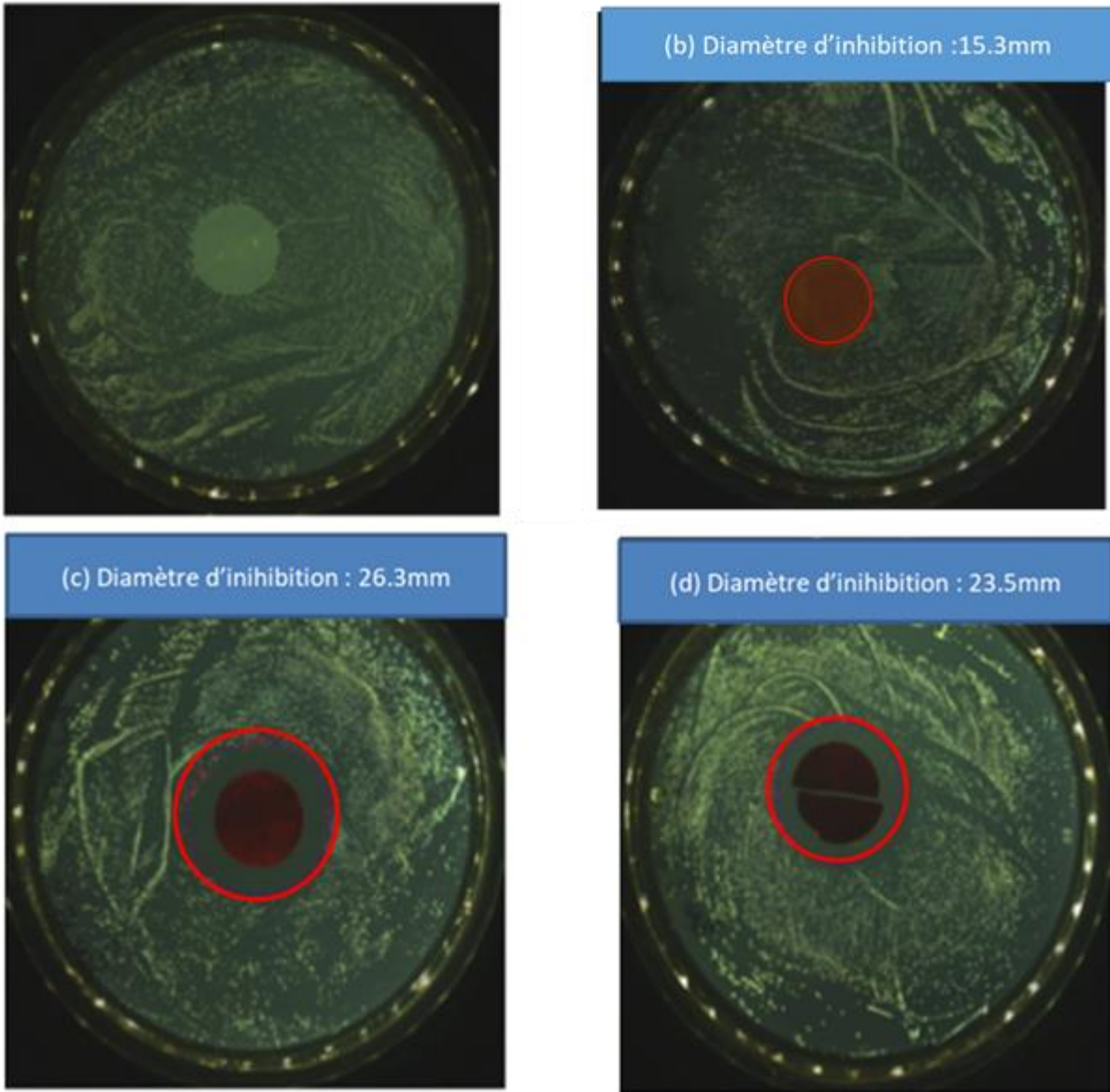


Figure IV.16: (a)SBA-15 (10,4 mg), (b)Fe Zn/SBA-15 (9,5 mg), Chlorure une imprégnation (c): Fe Zn/SBA-15, Chlorure Deux imprégnations (7,9 mg), (d)Fe Zn/SBA-15, Chlorure Trois imprégnations (9,3 mg).

Tableau IV.5: Caractérisation et résultats des solides préparés par double solvant.

| Échantillon | Diamètre d'inhibition (mm) | Phases identifiées |
|---|-------------------------------|--|
| SBA-15 HT 90°C, 24h | 0 | |
| Fe Zn/SBA-15, Chlorure une imprégnation | 15,3 | ZnFe ₂ O ₄ α-Fe ₂ O ₃ |
| Fe Zn/SBA-15, Chlorure Deux imprégnations | 26,3 | ZnFe ₂ O ₄ α-Fe ₂ O ₃ |
| Fe Zn/SBA-15, Chlorure Trois imprégnations | 23,5 | ZnFe ₂ O ₄ α-Fe ₂ O ₃ |
| SBA-15 HT 130°C, 24h | 0 | |
| Fe Zn/SBA-15, Nitrate une imprégnation | 19,3 | 100% ZnFe ₂ O ₄ |
| Fe Zn/SBA-15, Nitrate Deux imprégnations | 20,4 | 100% ZnFe ₂ O ₄ |
| Fe Zn/SBA-15, Nitrate Trois imprégnations | 19,7 | 100% ZnFe ₂ O ₄ |

Conclusions et perspectives

Dans ce chapitre, nous utilisons de la silice SBA-15 pour préparer des nanoparticules d'oxyde de fer et de ferrite de zinc, soit dispersées à la surface de la silice soit répliquées à l'intérieur des pores des grains de la silice, par la méthode de double solvant (2S). Les matériaux préparés ont été testés dans des réactions photocatalytiques pour la décomposition de l'AMX. Les réactions photocatalytiques ont été effectuées à pH 5 pour des solutions aqueuses contenant 10 ppm d'AMX en contact avec l'oxygène de l'air. Ensuite, les activités antimicrobiennes des matériaux préparés ont été évaluées par des tests d'inhibition antibactérienne. Nous avons démontré que pour la dégradation de l'AMX, les échantillons préparés avec les précurseurs chlorures métalliques dispersés sur la surface des grains de silice SBA-15 et qui sont très enrichis en oxyde de fer de structure hématite en plus des structures spinelle de ferrite de zinc. Surtout sur ces échantillons nous avons montré que les nanoparticules sont majoritairement localisées à l'extérieur des grains de silices et ce sont alors les plus actifs. Ces échantillons conduisent à 30% de décomposition de l'AMX en 225 min. Dans ce cas, une première imprégnation conduit à un solide moins actif qu'une

seconde ou une troisième imprégnation, ce qui correspond à l'augmentation des teneurs en Zn et en Fe dans les échantillons. C'est sur ces solides que nous avons vérifié l'incidence de la lumière visible afin de démontrer que nous travaillons en photocatalyse sous lumière visible et vu qu'une absorption d'AMX allant jusqu'à 7% pouvait être mise en évidence en 225 min sans lumière.

Nous pensons que les nanoparticules d'hématite à l'échelle nanométrique sont des semi-conducteurs, si elles sont soumises à la lumière visible des électrons sont promus dans la bande de conduction, BC. Des trous restent dans la bande de valence, BV. Les électrons peuvent interagir avec l'oxygène dilué en solution pour donner des radicaux $O_2^{\cdot-}$, transformés ensuite en H_2O^{\cdot} puis en $^{\cdot}OH$. Les trous interagissent avec les molécules d'eau pour générer des radicaux $^{\cdot}OH$. Ces radicaux sont capables d'oxyder et de décomposer l'AMX et de décomposer la paroi des bactéries.

Les échantillons obtenus à partir de nitrates métalliques sont moins actifs en photocatalyse pour la décomposition de l'amoxicilline et pour l'activité antibactérienne, ces échantillons contiennent des nanoparticules répliquées de ferrite de zinc, avec une propreté voisine de 100%. ..

Le chapitre suivant sera consacré à des catalyseurs plus actifs mais contenant les mêmes phases inorganiques. L'augmentation d'activité est attendue du fait de la dispersion de ces phases sur un support riche en électrons et très conducteur d'électrons.

Chapitre V:

Synthèse de matériaux hybrides

Graphite/oxyde de Fer/Zinc actifs en

photocatalyse

Introduction

L'objectif de ce chapitre est de reprendre les mélanges de NP d'oxydes qui ont été décrits sous une forme non supportée au chapitre 3 puis sous une forme dispersée sur des grains de silice SBA-15 au chapitre 4. Par diffraction des rayons X, nous avons montrés que ces mélanges contiennent principalement des nanoparticules (NP) de ferrite de zinc $ZnFe_2O_4$ et des quantités moins importantes de deux autres oxydes semi-conducteurs, du ZnO et de l'hématite. Nous avons vu dans les chapitres précédents à quel point la nature, les proportions et la dispersion de ces différentes phases pouvaient avoir une importance pour expliquer la photoréactivité de nos mélanges. Nous allons ici disperser ces mélanges sur des supports carbonés afin de comparer leurs activités sous irradiation solaire, à celles qui ont été obtenues sur silice (en remplaçant un support isolant d'un point de vue électronique par un support à priori plus conducteur d'électrons). La première partie de ce chapitre sera consacrée aux caractérisations physico-chimiques des solides qui ont été préparés. Le graphite oxydé, GO, et les graphites partiellement exfoliés GR ont été obtenus par des méthodes classiques, le premier par une méthode chimique appelée méthode de Hummers dans laquelle un graphite commercial est soumis à une attaque acide puis à un traitement oxydant. Les graphites partiellement exfoliés ont été obtenus par des traitements aux ultrasons. Les solides carbonés ont été mis en contact avec des mélanges d'oxydes obtenus par coprécipitation ou par voie hydrothermale. Un solide a également été préparé par un traitement aux ultrasons en présence des précurseurs métalliques et de graphite. Au chapitre 3, les mêmes mélanges d'oxydes non supportés ont été décrits. Dans la deuxième partie, on présentera l'activité photocatalytique des mélanges obtenus avec une irradiation dans le domaine visible pour leurs propriétés en dégradation de l'amoxicilline (à l'air). La troisième partie sera consacrée à des essais d'inhibition de croissances bactériennes et bactéricides.

V.1. Préparation et caractérisations physicochimiques

V.1.1. Comment transformer un graphite commercial en graphène?

Deux méthodes ont été utilisées, la première est chimique et donnant du graphène monocouche, GO, alors que la seconde est physique et donnant du graphite réduit et partiellement exfolié, GR, qui ont été testées à partir d'un même graphite commercial.

Le graphite utilisé est commercialisé par la société Sigma pour une taille des particules carbonées inférieure à 20 μm . Nous avons vérifié que cette taille est bien celle que l'on observe sur les clichés de MET (Figure V.1-a). Nous avons tout d'abord utilisée la transformation du graphite par voie chimique selon la méthode publiée par Xia et al. (183), qui demande deux étapes. La première étape a lieu en milieu aqueux très acide et la seconde en milieu oxydant. Il s'agit en fait d'une méthode dérivant de celle proposée initialement par Hummers et al. (3) La poudre finale est récupérée par filtration sur papier (filtre membrane PVDF 0.22 μm) et a été lavée deux fois avec une solution aqueuse diluée de HCl (concentration=1 mol. L⁻¹) et une fois à l'éthanol puis séchée dans un four sous vide à 30°C pendant 10 h. Sur les images de MET des échantillons obtenus (Figure V.1-b), on constate clairement qu'après le traitement complet, les particules de carbone sont devenues plus fines que celles du graphite brut commercial. Le rendement, exprimé comme le rapport entre la masse finale du matériau et la masse initiale du graphite traitée est bien supérieur à 100% ce qui est attendu si l'oxydation des domaines monocouches a eu lieu.

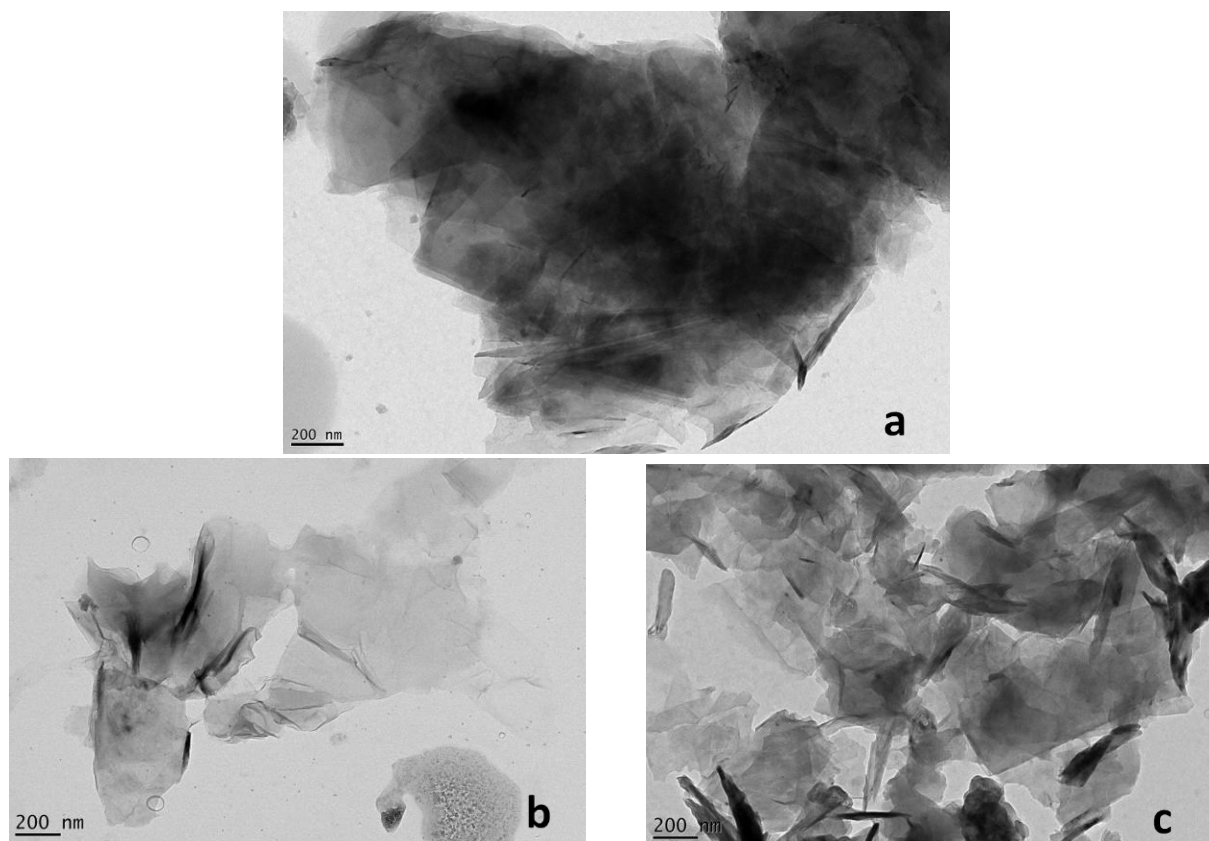


Figure V.1: Clichés MET du (a) graphite brut (b) graphène obtenu par voie chimique (c) graphène obtenu par voie physique.

Cette hypothèse est confirmée par les spectres XPS de ces matériaux .D'après l'analyse XPS globale (non montrée), le graphite commercial ne contient que 3,3 % d'atomes d'oxygène, correspondant à des groupements hydroxyle ou à des acides carboxyliques. Ce pourcentage en oxygène passe à 29,9 % après le traitement chimique. De plus, le spectre XPS du carbone C_{1s} montre que le graphite commercial possède très majoritairement des atomes de carbone de type sp^2 liés entre eux avec un maximum à 284,8 eV (Figure V.2-a), ce qui correspond aux groupements phényle des plans graphènes. Après traitement chimique, le spectre XPS C_{1s} du graphène oxydé (Figure V.2-b) est nettement plus complexe : en plus des carbones sp^2 des groupements phényle à 284,8 eV qui ne représentent plus que 11,8% des atomes en surface, on trouve des atomes de C liés à des atomes d'oxygène dans des fonctions carbonyles C=O (287,9 eV, 51,3%). D'autres

atomes de carbone sont hybridés sp^3 et correspondent aux défauts du type C-OH (285,5 eV, 36,9%). L'échantillon obtenu sera appelé graphène oxydé (GO). Pour cet échantillon nous avons étudié aussi la signature des espèces oxygénées grâce au spectre XPS O_{1s} . Le spectre est représenté dans la Figure V.2-d. Trois pics sont situés à 533,8, 532,4 et 531,3 eV. Le premier pic, de faible intensité (5,7% des atomes de surfaces), est attribué aux atomes d'oxygène liés par une simple liaison à des atomes de carbone carbonylés ($O^*-C=O$). Le second pic majoritaire (71,6% des atomes) correspond aux atomes O liés par une double liaison aux atomes de carbone ($C=O^*$ et $O-C=O^*$), le troisième pic (22,7% des atomes) pourrait correspondre à des oxygènes de groupements carbonyle aromatiques (par exemple des oxygènes de groupements quinoniques) (184).

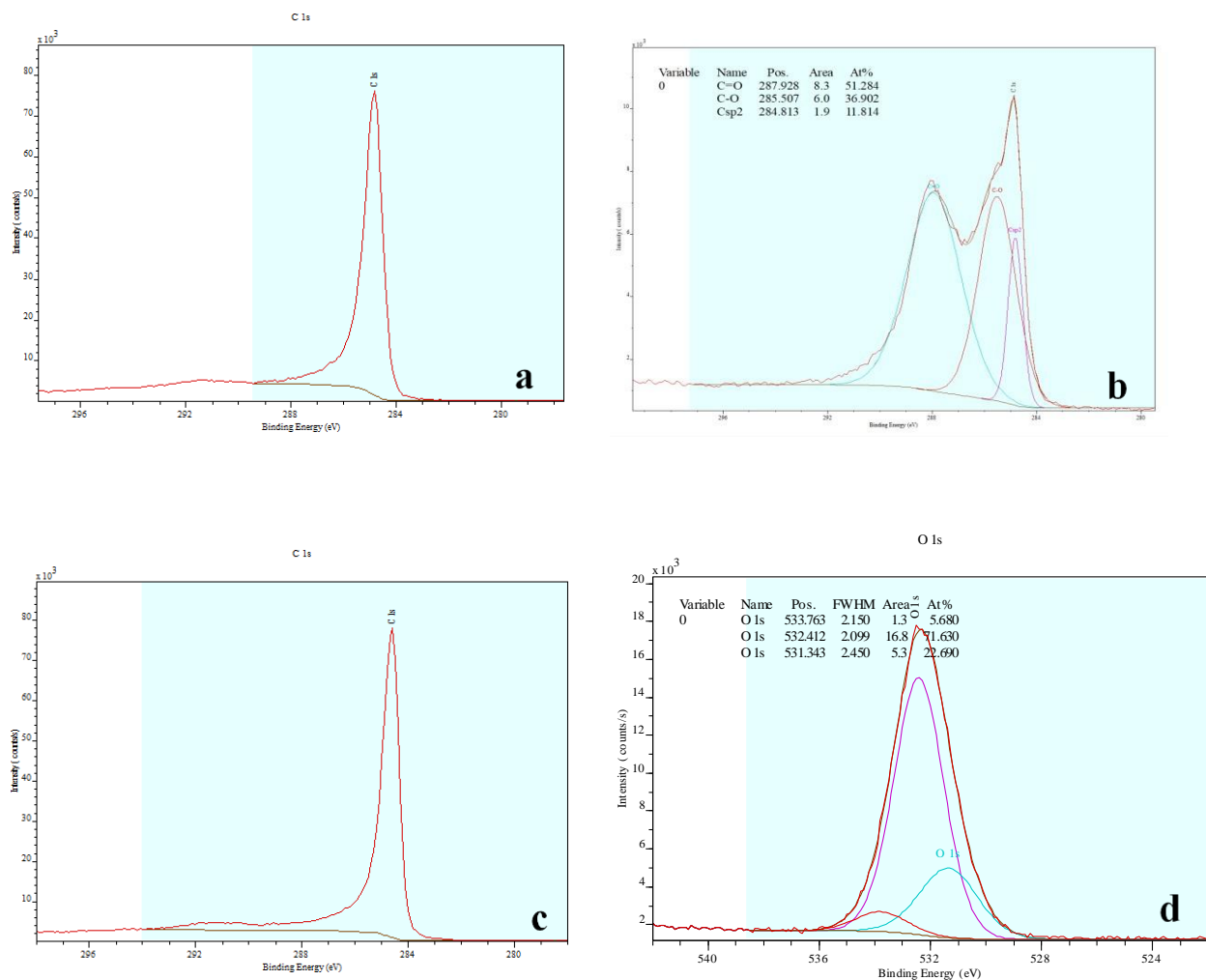


Figure V.2: (a) spectre XPS du C1s du graphite commercial brut, (b) spectre XPS du C1s du graphite partiellement exfolié obtenu par voie chimique, (c) spectre XPS du C1s du graphite partiellement exfolié obtenu par voie physique, (d) spectre XPS du O1s du graphite partiellement exfolié obtenu par voie chimique.

La seconde méthode de synthèse employée est une sonication directe dans l'éthanol absolu qui a l'avantage de permettre de garder le graphite sous une forme réduite. Le produit obtenu sera noté GR. Lors de ce traitement, des bulles de cavitation sont générées et induisent par choc des séparations entre les feuillets du graphite. Pour les premiers essais qui ont été effectués lors de cette thèse, nous avons récupéré l'ensemble des dérivés carbonés par centrifugation à 6000 rotations par minutes (rpm) pendant 10 minutes. La poudre fine récupérée est lavée une fois à l'eau distillée (20-25 mL) et deux fois à l'éthanol (deux fractions liquides de 20-25mL chacune). Finalement, la poudre récupérée a été séchée à 60°C dans une étuve et sous air pendant 12 heures. Après ce traitement, les atomes de carbone de surface semblent peu différents du graphite initial, le spectre XPS C_{1s} du GR (Figure V.2-c) étant quasi identique à celui du graphite. Cependant, la MET montre que les particules de carbone obtenues semblent un peu plus fines que celles du graphite commercial brut, mais leurs couleurs restent plus foncées que celle du GO solide (voir Figure V.1-c). On peut également remarquer une différence entre la taille des particules obtenues après sonication et après une méthode d'exfoliation chimique. Après sonication, il reste encore quelques grands domaines de carbone et beaucoup de plus petites particules (Figure V.1-c).

En fait, il y a moins d'exfoliation (feuillets moins séparés) après une sonication par voie physique qu'après une réaction par voie chimique, ce que nous avons pu confirmer par une mesure de surface spécifique à l'aide de la volumétrie d'adsorption de N₂. La surface de l'échantillon obtenu par voie chimique est au moins cinq fois plus élevée que celle du graphite brut et que du graphène obtenu après la sonication (Tableau V.1). On parlera pour ce dernier échantillon de graphite partiellement exfolié plutôt que de graphène-

Tableau V.1: Comparaison de la surface spécifique des dérivés carbonés obtenus après un traitement par une méthode chimique (acide puis oxydation) et par une méthode physique (sonication), ainsi que la surface du graphite commercial.

| Méthode | Rendement | Surface spécifique m ² /g |
|---------------|-----------|---|
| Graphite brut | | 14 |
| Voie Chimique | >100% | 85 |
| Voie Physique | 98,6% | 17 |

V.1.2. Dépôt des oxydes mixtes

On a utilisé trois méthodes de dépôt des précurseurs de zinc et de fer : 1) une méthode par voie hydrothermale, 2) une méthode par coprécipitation, 3) une méthode par sonication.

V.1.2.1. Par voie hydrothermale

Un premier mélange de nanoparticules d'oxydes de zinc et de fer a été synthétisé par voie hydrothermale (180°C, 20h) et étudié sans calcination comme déjà décrit dans le chapitre 3. D'après les DRX, ce mélange est très enrichi en $ZnFe_2O_4$ de structure cubique mais contient également du ZnO, de structure zincite et de l'hématite, tous les deux sont de structure hexagonale. Le diffractogramme de cet échantillon est représenté dans la Figure V.3. Dans ce chapitre, le mélange d'oxydes qui a été préparé a été mise en présence avec du graphène oxydé obtenu par voie chimique (GO). Les DRX obtenus sur ce nouvel échantillon montrent majoritairement de la ferrite de zinc, $ZnFe_2O_4$ (95%), et des petits pics additionnels attribuables à de l'hématite (5%). Les pics de diffraction principaux de la ferrite de zinc, déjà rencontrés dans les chapitres 3 et 4 sont indexés sur la Figure V.3. La composition exacte des phases cristallines, déterminée avec le programme informatique EVA est présenté dans le Tableau V.2.

Tableau V.2: Comparaison de la composition des phases cristallines des échantillons préparés par voie hydrothermale obtenue par DRX.

| Méthode | Composition des phases |
|---------------|--|
| Sans graphène | $ZnFe_2O_4$ cubique, 86% Hématite hexagonale, 4% ZnO variété zincite, hexagonal, 10% |
| Avec graphène | $ZnFe_2O_4$ cubique, 95% Hématite, hexagonale, 5% |

L'absence de pic DRX attribuable au graphène oxydé lorsqu'il a été ajouté dans le milieu réactionnel est représentative de la faible proportion de GO utilisé : 80 mg pour 808 mg de nitrate de fer et 297 mg de nitrate de zinc. Aucun pic de diffraction typique du graphène oxydé GO (001) ou réduit GR (002) (pic large à 20°) ne sont observés dans la diffraction des rayons X du composite $ZnFe_2O_4$ -graphène.

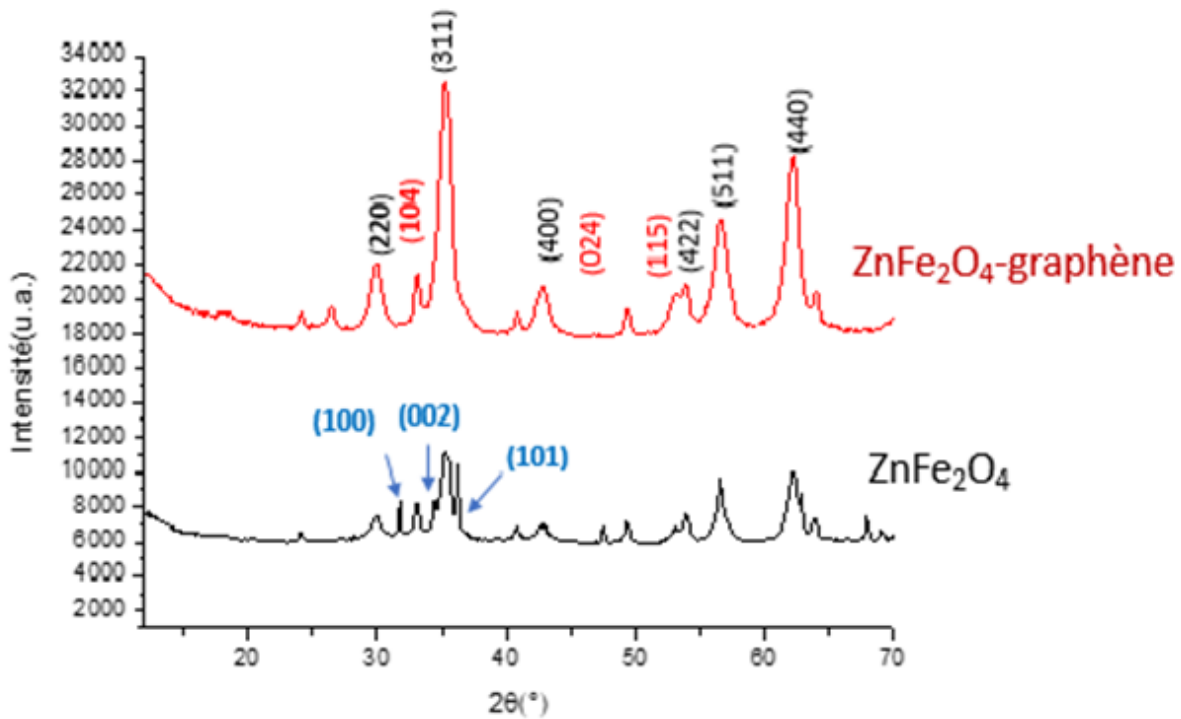


Figure V.3: diffractogrammes de rayons X de ZnFe_2O_4 et composite ZnFe_2O_4 -graphène obtenus par synthèse hydrothermale. Indexation en noir: ZnFe_2O_4 , indexation en bleu: ZnO , indexation en rouge: hématite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

L'analyse élémentaire effectuée par XPS (Tableau V.3) confirme la proportion entre les différents oxydes métalliques : les rapports atomiques Fe/Zn sont de 1,98 et 1,82 en présence et en absence de graphène, respectivement. En présence de graphène, on obtient donc une stœchiométrie plus proche du spinelle. L'analyse XPS révèle aussi que la surface des grains de structure spinelle synthétisés sans graphène contiennent beaucoup plus de carbone et d'oxygène ce qui pourrait révéler la présence de groupements carbonates (CO_3^{2-}). En présence de graphène, la proportion de carbone augmente légèrement, ce qui confirme la présence du support. En considérant une proportion constante en carbonates par rapport à l'oxyde mixte non supporté, le pourcentage atomique de carbone dû au graphène est de 7,6 %, ce qui correspond à un rapport molaire graphène/oxyde mixte d'environ 1,5 (soit un pourcentage en masse de 7,2% pour le support carboné).

La surface spécifique obtenue par physisorption de N₂ (Tableau V.3) est multipliée par deux lorsqu'on passe du matériau non supporté au matériau supporté, ce qui pourrait montrer l'effet de la présence du support graphène de grande surface spécifique (nous avons vu que la surface spécifique du graphène oxydé est de 85 m²/g).

Tableau V.3: Analyse XPS et surface spécifique mesurée par adsorption de N₂ du ZnFe₂O₄ et du composite ZnFe₂O₄-graphène oxydé synthétisés par voie hydrothermale. Le rendement est calculé en considérant que le Zinc apporté est l'élément limitant de la réaction de formation de ZnFe₂O₄ à partir des sels de nitrate.

| Échantillon | Pic | % Atomiques % | Rendement | Surface spécifique m ² /g |
|---|------------------|---------------|-----------|--------------------------------------|
| ZnFe ₂ O ₄ Sans graphène | Zn _{2p} | 6,9 | 90,3% | 54 |
| | Fe _{2p} | 12,5 | | |
| | O _{1s} | 46,5 | | |
| | C _{1s} | 30,2 | | |
| ZnFe ₂ O ₄ -graphène | Zn _{2p} | 4,9 | 91,2% | 100 |
| | Fe _{2p} | 9,7 | | |
| | O _{1s} | 42,3 | | |
| | C _{1s} | 37,8 | | |

D'après le cliché MET ZnFe₂O₄-graphène (Figure V.4) on observe des nanoparticules avec des tailles très variables (quelques nm à plus de 50 nm) déposées sur ou autour des feuillets de graphène. La présence de nanoparticules de spinelle sur le graphène est conforme à l'objectif attendu. Toutefois, d'après les DRX, on a remarqué qu'en plus du spinelle, l'échantillon contient 5% d'hématite. La recherche de la présence d'hétérojonctions entre ces différents oxydes est donc parfaitement légitime. Nous n'avons pas pu, à ce stade, obtenir les images de MET qui auraient été nécessaires.

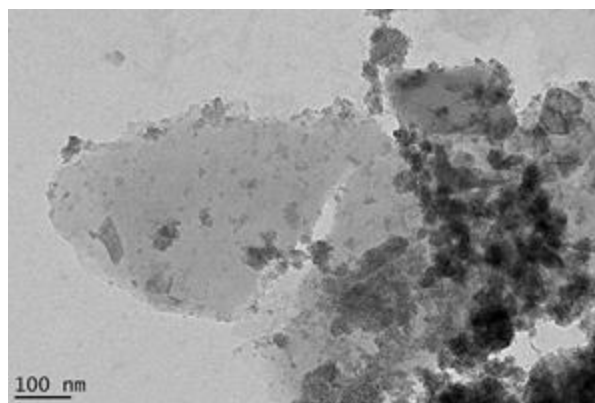


Figure V.4: Clichés MET du composite ZnFe₂O₄-graphène oxydé avec dépôt par voie hydrothermale.

V.1.2.2. Parcoprécipitation avec traitement thermique

Dans le chapitre 3 on a analysé l'échantillon préparé par coprécipitation dans l'éthanol sans graphène. Dans ce paragraphe, on le compare avec les résultats obtenus par la même méthode de coprécipitation (à partir des nitrates, précipitation à la soude) en présence de graphite commercial ou de graphène réduit (GR) obtenu par exfoliation partielle du graphite avec la méthode de sonication. Nous étudions la calcination des échantillons supportés par deux méthodes, une à l'abri de l'air sous argon, et l'autre sous air.

Les diffractogrammes de l'échantillon préparé sans graphène, avec graphite brut, avec graphène exfolié et avec graphène exfolié mais traité thermiquement sous argon à 450°C, sont représentés dans la Figure V.5. Lorsqu'on ajoute soit du graphite commercial brut dans la solution (en noir), soit du graphite précédemment exfolié dans l'éthanol absolu pendant 2 heures, puis filtré et ajouté dans la solution pour faire ensuite la coprécipitation (en bleu), on retrouve les pics caractéristiques de la ferrite de zinc sur les diffractions des rayons X. On reconnaît également les pics de diffraction de la zincite ZnO (PDF 089-1397) avec trois plans caractéristiques (100) (002) (101) donnant des diffractions intenses, comme indiqués sur la Figure V.5. On peut conclure que l'ajout du graphite ou de graphite exfolié a un effet sur du mécanisme de la coprécipitation en elle-même : on remarque que l'ajout de graphite entraîne une diminution importante du rapport atomique entre le $ZnFe_2O_4$ et le ZnO. D'autre part, pour les échantillons en présence de graphite, après calcination (en noir et en bleu), on observe la disparition du pic caractéristique du graphite résiduel (002) attendu à 26,54°. Le graphite exfolié ne résiste pas à la calcination sous air appliquée à 500°C, ce qui est confirmé par la couleur du matériau, noire avant calcination et marron après calcination. Une mesure par ATD-ATG du matériau avant calcination a permis de mettre en évidence une perte de masse de 39,5% entre 430-700°C, avec un maximum centré sur 500°C qui correspond à la température que nous avons choisie pour appliquer les calcinations. Cette perte de masse est due à de l'eau et à du CO₂ formé lors de la combustion du graphite sous air. Un traitement thermique sous argon à 450°C au lieu de la calcination sous air appliquée à 500°C (en rose) permet de conserver le graphite et de favoriser la croissance de la phase ZnO (Figure V.5).

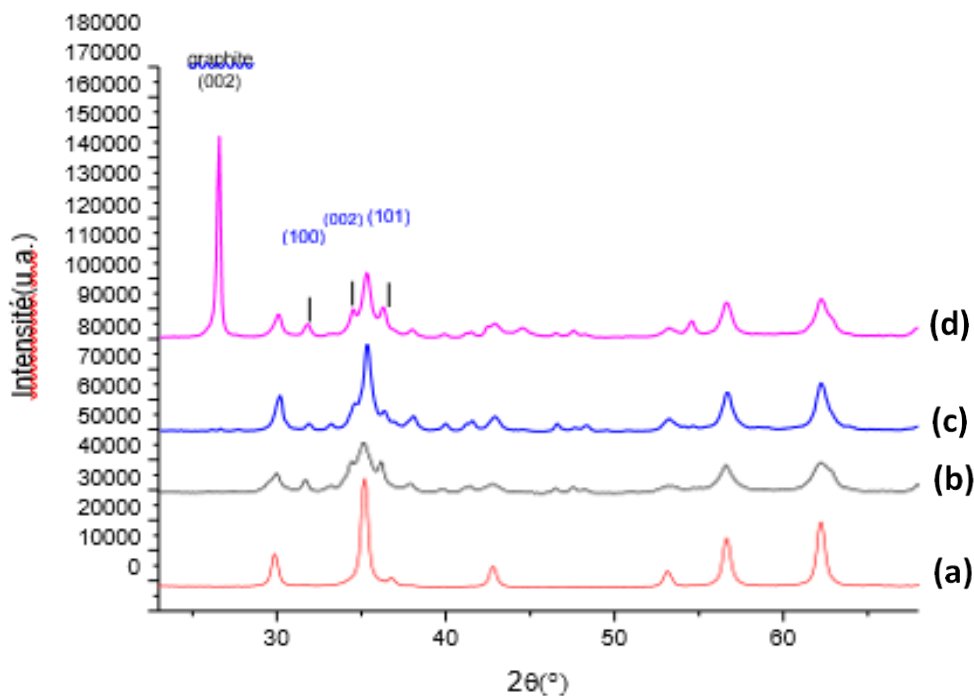


Figure V.5: Diffraction des rayons X des matériaux obtenus par coprécipitation. (a) En rouge oxyde mixte précipité sans support carboné, avec calcination à 500°C sous air, (b) en noir, coprécipitation en présence de graphite brut, avec calcination à 500°C sous air, (c) en bleu, en présence de graphène réduit (exfoliation partielle du graphite par ultrasons), avec calcination à 500°C sous air, (d) en rose, en présence de graphène réduit (exfoliation partielle du graphite par ultrasons), avec traitement thermique sous argon à 450° C. Indexation en bleu : ZnO. Phase majoritaire cristallisée : spinelle ZnFe₂O₄.

Des tests de traitement thermique du mélange graphite préalablement soniqué et coprécipité avec les précurseurs fer/zinc à différentes températures situées entre 300 et 600°C sous argon et 300 et 500°C sous air nous ont permis de comprendre l'influence de la température de calcination. On observe que plus la température de calcination augmente, mieux les phases cristallines sont définies (Figure V.6). Mais dans tous les cas on retrouve un mélange de ferrite de zinc et d'oxyde de zinc. Le pic à 29° observé pour les échantillons non traités thermiquement ou traité à 300°C sous air correspond à du nitrate de sodium. Pour le traitement sous argon (Figure V.6-a), à haute température le graphite est conservé et celui-ci favorise particulièrement la formation de ZnO par rapport à ZnFe₂O₄. Dans le cas de la calcination sous air (Figure V.6-b), l'augmentation de la température favorise la formation

des deux phases cristallines d'oxyde (avec une proportion moindre pour ZnO) et la perte du graphite.

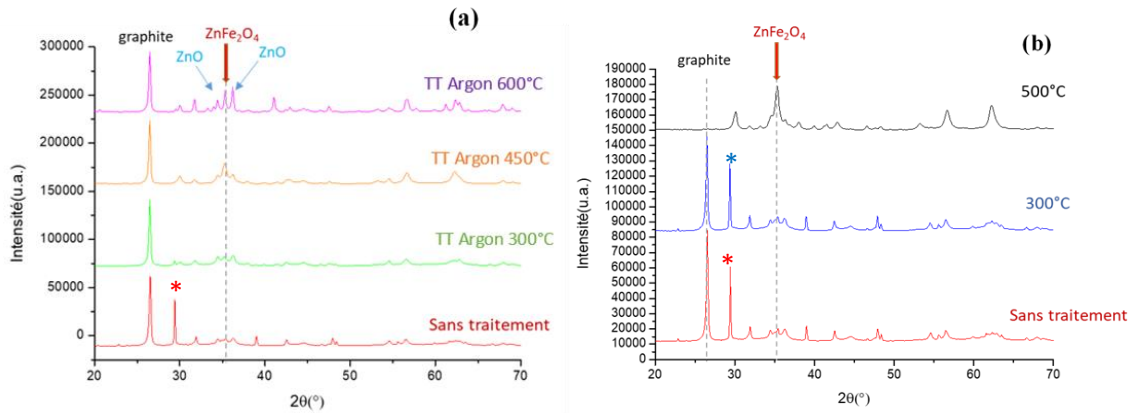


Figure V.6: Diffraction des rayons X de l'échantillon préparé par coprécipitation dans l'éthanol en présence de graphite exfolié par sonication, a) traité thermiquement sous argon, b) traité thermiquement sous air (*=nitrate de sodium)

Le Tableau V.4 regroupe les caractéristiques des échantillons obtenus par coprécipitation dans l'éthanol.

Tableau V.4: Caractéristiques des échantillons synthétisés par coprécipitation dans l'éthanol.

| Échantillon | Identification des phases | Surface spécifique $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ |
|--|---|--|
| Coprécipitation sans graphite calciné sous air à 500°C | 97% ZnFe_2O_4 3% ZnO | 33 |
| Coprécipitation en présence de graphite brut calciné sous air à 500°C | 77% ZnFe_2O_4 23% ZnO | 24 |
| Coprécipitation en présence de graphène réduit calciné sous air à 500°C | 78% ZnFe_2O_4 15% ZnO 7% $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ | |
| Coprécipitation en présence de graphène réduit traité thermiquement sous argon à 450°C | 12% ZnFe_2O_4 8% ZnO 81% Graphite | 17 |

V.1.2.3. Par sonication en présence de graphite

La troisième méthode de synthèse d'un oxyde mixte fer/zinc associé à du graphène a consisté à tester une méthode one-pot qui couple la formation de graphène et d'oxyde mixte par sonication (on mélange le graphite commercial et les nitrates de Zn et Fe qu'on soumet ensuite à la sonication dans l'éthanol de la même manière que pour la préparation du graphène réduit) . La Figure V.7 montre les diffractions des rayons X des matériaux ainsi formés avant (en bleu), et après un traitement thermique à 500°C en présence d'air (C en noir) ou à 450°C sous argon (TT argon en rouge). Avant calcination, le pic largement majoritaire est le pic indexé 002 du graphite résiduel, ce qui est attendu. Après une calcination sous air à 500°C, on observe que l'intensité du pic de graphite diminue largement et les oxydes formés sont majoritairement de structure de type hématite. Un traitement thermique sous argon permet de mieux conserver le carbone (l'intensité du pic d_{200} ne diminue pas), en conservant des nanoparticules de structure hématite majoritaire. Curieusement, on n'observe pas de pic correspondant à une phase d'oxyde contenant le zinc. En l'état, il est difficile de conclure si ce résultat s'explique par le fait qu'une phase amorphe d'oxyde de zinc s'est déposée sur le graphène ou bien parce que le zinc est resté en solution.

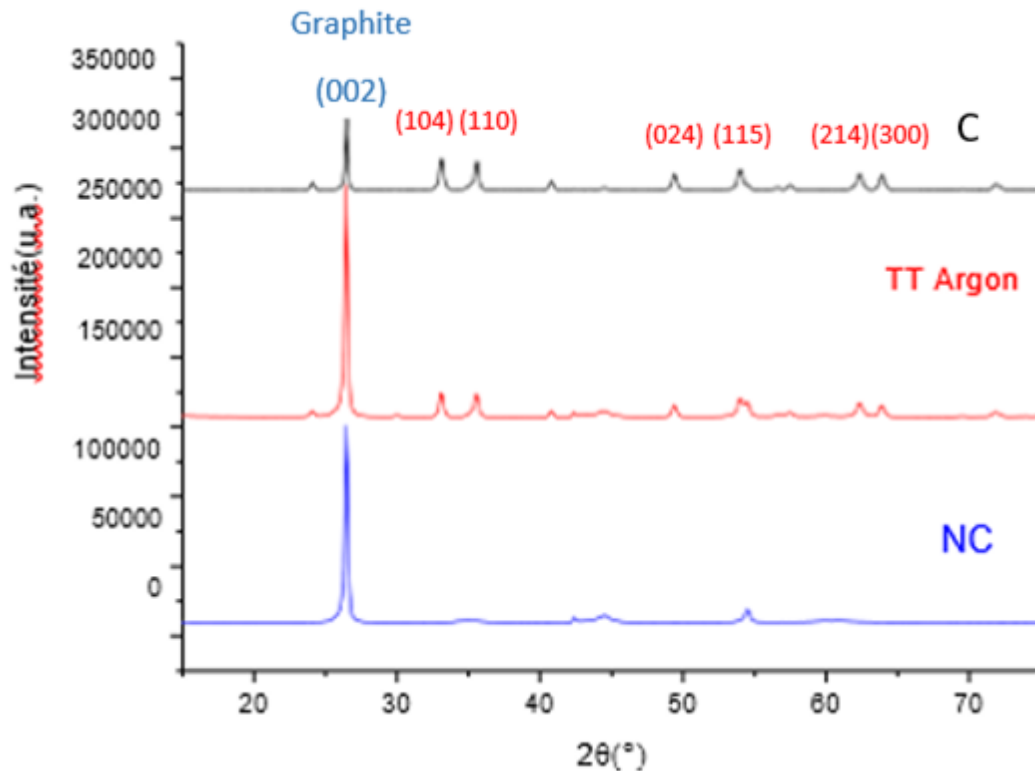


Figure V.7: Diffraction des rayons X des échantillons obtenus par sonication directe de mélanges de graphite et de nitrates de Zinc et de Fer, non calciné NC (en bleu), calciné sous air à 500°C (en noir) et traité thermiquement sous Argon TT (en rouge). Indexation en bleu pic sur le principal de diffraction du graphite résiduel et en rouge, phase cristalline de structure hématite.

Afin d'étudier l'effet de la durée de sonication sur la résistance du graphite exfolié à la calcination, nous avons réalisé des sonications de 1, 2 et 4 h dans des flacons de 120 mL avec le même mélange éthanol, graphite/nitrate de fer et zinc. Après cette synthèse et la récupération de la poudre solide par centrifugation, une calcination a été réalisée sous air dans un premier temps. Les données indiquées dans le Tableau V.5 **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** montrent qu'après cette calcination, la durée de sonication n'a pas d'effet significatif sur la surface spécifique des matériaux formés, alors qu'on aurait pu s'attendre à ce qu'en allongeant la durée de sonication, les feuillets du graphite se soient mieux séparés. Il faut néanmoins noter que dans la méthode qui a été adoptée ici, nous avons utilisé la totalité du matériau carboné soumis à la sonication, alors que les méthodes de formation du graphène rapportées dans la littérature séparent d'abord le graphène (dispersé dans le surnageant) du graphite (solide) après la centrifugation. Un seul problème réel, les méthodes en cours de développement ne donnent que très peu de solide. Autre méthode que nous pourrions envisager d'utiliser, des centrifugations à des vitesses progressives qui permettraient de séparer assez finement des mélanges de moins en moins enrichis en graphite non

exfolié et d'obtenir des fractions partiellement mieux exfoliées. Ce travail est en cours (travail d'apprentissage de Licence, Steve Compère, Janvier 2020). Mais pour l'instant, un pic de diffraction caractéristique indique que du graphite non exfolié reste présent en grande proportion dans la plupart des échantillons que nous avons préparés. C'est pour cette raison que nous préférons parler de « graphite partiellement exfolié » pour parler des échantillons qui sont présentés dans ce paragraphe.

Tableau V.5: Comparaison des produits obtenus après calcination pour différentes durées de sonication.

| Échantillon | Durée de sonication | Surface spécifique $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ |
|-------------|---------------------|--|
| 1 | 1h | 21 |
| 2 | 2h | 19 |
| 3 | 4h | 24 |

En comparant les produits soniqués pendant différentes durées, on observe que dans tous les cas, le matériau obtenu après calcination à l'air est un mélange d'hématite (PDF 033-0664) et de graphite non exfolié résiduel (dont la présence est caractérisée par le pic intense situé à $26,54^\circ$ qui correspond au plan (002) du graphite). On n'observe donc pas d'effet de la durée de la sonication sur le mélange de solides obtenu. Cependant, la sonication du graphite est sans doute influencée par la présence des cations hexaaqua $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ et $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ dans la solution hydroalcoolique et leurs réactions d'olations et d'oxolations progressives. On note tout d'abord une surface spécifique très légèrement supérieure en présence des cations après calcination par rapport au graphène pur obtenu par sonication et non calciné (comparer la dernière ligne du Tableau V.1 avec le Tableau V.5). Surtout, l'incidence des cations, peut être mise en évidence directement sur les clichés de MET des solides Fe-Zn/graphène obtenus par sonification (Figure V.8). Sur la figure de gauche, des morceaux de graphite résiduels (en noir, très denses) sont clairement présents. Avec l'agrandissement qui est présenté à droite, de multiples fragments très fins sont observés, ce qui n'a pas été observé en absence des précurseur de Fe et Zn (cf. image MET de la Figure V.1-c). La présence des précurseurs pourrait donc améliorer l'exfoliation du graphène. L'absence d'effet majeur sur la surface spécifique pourrait être expliqué par une réaggrégation des plaquettes au cours de la calcination.

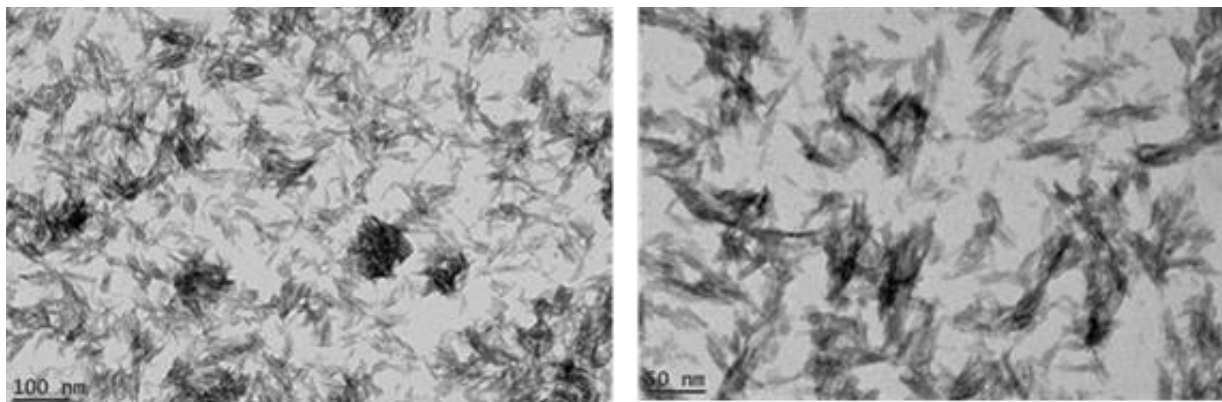


Figure V.8: Clichés MET de l'échantillon graphène/Fe et Zn (sonication dans l'éthanol, 2h) sans calcination.

La calcination sur air entraîne de plus une combustion partielle du support graphène/graphite, comme le montre la diminution de l'intensité de la raie d_{002} du graphite après calcination sous air par rapport à l'échantillon non calciné ou calciné sous argon (Figure V.7). Ceci est confirmé par le fait que nous avons observé une perte de masse élevée d'environ 60% pour les trois échantillons soniqués à des temps différents après une calcination sous air, due au départ de l'eau et de molécules de CO_2 provenant de la combustion du support. Il reste peu de carbone dans les échantillons traités sous air. Un changement de couleur de noir à brun est également observé mais nous n'avons pas enregistré les spectres UV visible correspondants.

Nous avons ensuite traité thermiquement les échantillons soniqués à différents temps sous argon pour préserver le support carboné. En regardant les diffractions des rayons X des échantillons traités sous argon à 450°C (Figure V.9), on identifie une phase de graphite non exfoliée résiduelle dont le pic caractéristique indexé (002) diminue entre 1h et 2h de sonication, ce qui pourrait indiquer une augmentation du taux d'exfoliation. Le pic semble légèrement réaugmenter ensuite entre 2 et 4h, ce qui pourrait être expliqué par une amélioration de l'ordre d'empilement des feuillets carbonés. Les pics de diffraction de l'hématite sont superposés et peu intenses.

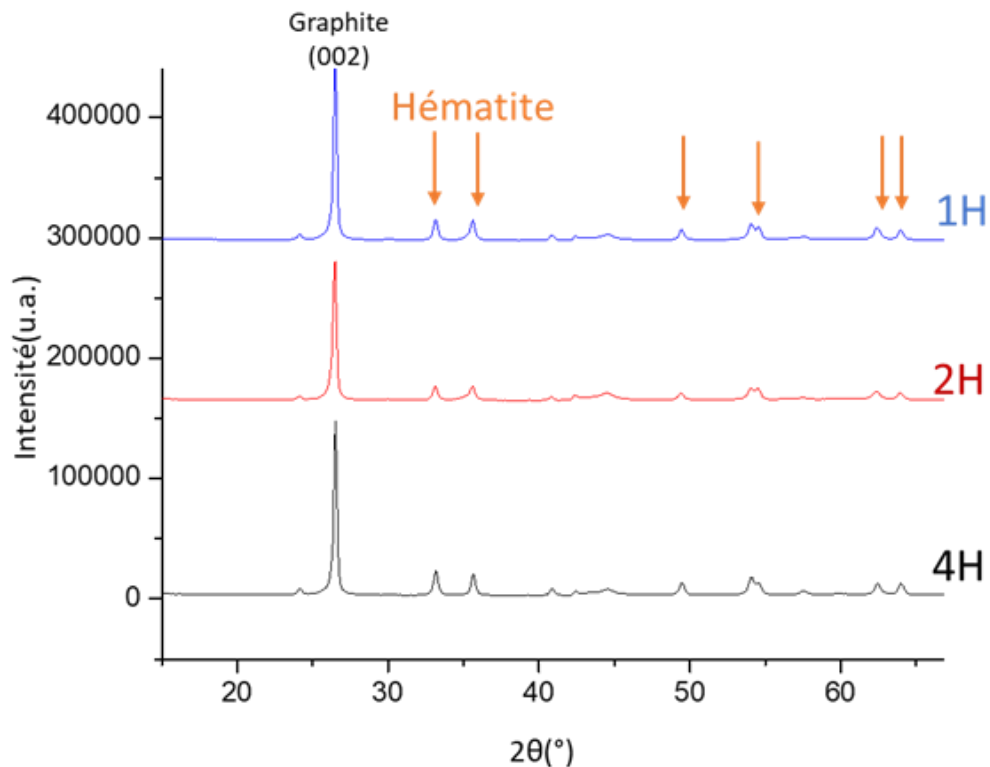


Figure V.9: Diffraction des rayons X des matériaux séparés après des sonications (4h) en noir, (2h) en rouge et (1h) en bleu.

V.2. Tests de réactivité photocatalytique

Les tests ont été effectués sur les échantillons dont les caractéristiques sont résumées dans le Tableau V.6.

Tableau V.6: Caractérisation des échantillons testés pour la dégradation de l'amoxicilline.

| Échantillon | Surface spécifique ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) | Nature du catalyseur |
|--|--|---|
| Coprécipitation en présence de graphite brut calciné sous air à 500°C (Figure V.10) | 24 | 76 % ZnFe_2O_4 23% ZnO |

| | | |
|---|-----|--|
| Coprécipitation en présence de graphite exfolié par sonication traité thermiquement sous argon à 450°C (Figure V.10) | 17 | 11% ZnFe ₂ O ₄ 7% ZnO 80% Graphite |
| Traitement hydrothermale sans graphène (Figure V.11) | 54 | 86% ZnFe ₂ O ₄ 10% ZnO 4% Hématite |
| Traitement hydrothermale avec graphène GO (Figure V.11) | 100 | 93% ZnFe ₂ O ₄ 5% Hématite 2% Graphène |

L'activité catalytique sous lumière visible des matériaux synthétisés par coprécipitation en présence de graphite exfolié par sonication et traité thermiquement sous argon à 450°C, et par coprécipitation en présence de graphite brut suivi de calcination est donnée dans la Figure V.10. On observe une oxydation significative de l'AMX mais pas totale dans le cas du catalyseur préparé avec du graphène exfolié et traité thermiquement sous argon (Figure V.10), (45% d'AMX dégradé au bout de 225 min). Cet échantillon est un mélange à 12 % en ZnFe₂O₄, 8 % en ZnO et 81% en graphite. Pour l'échantillon obtenu par coprécipitation en présence de graphite brut calciné sous air à 500°C (donc qui a perdu son support carboné), on observe une oxydation de 35% au bout de 225 min. cet échantillon est un mélange de 77 % ZnFe₂O₄ et 23 % ZnO. Il semble donc y avoir un effet très légèrement positif du support graphène réduit.

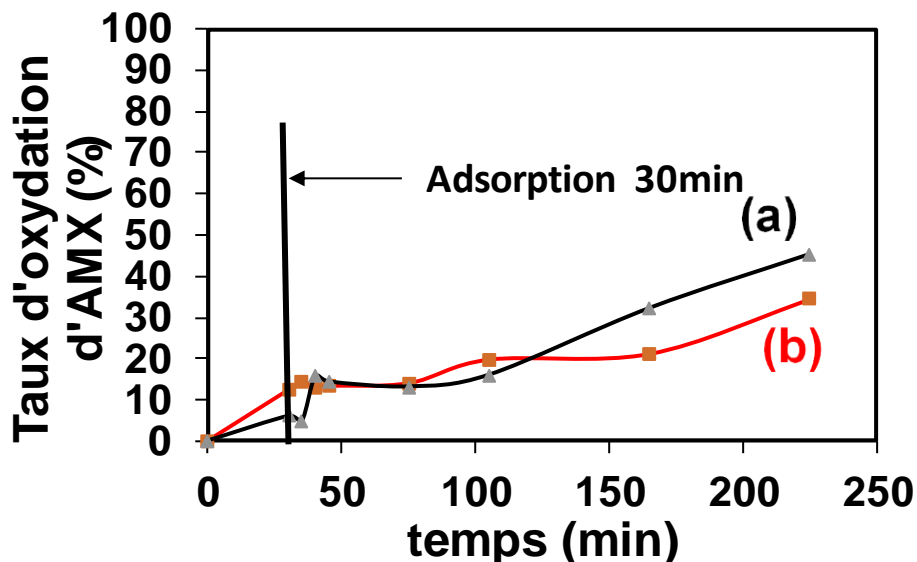


Figure V.10: Dégradation de la solution d'AMX (10 ppm) en présence de catalyseurs obtenus par coprécipitation: (a) en présence de graphite préalablement exfolié par sonication puis calciné sous argon à 450°C, (b) en présence de graphite brut puis calciné sous air à 500°C. Le trait noir indique l'instant où a été allumée la lumière.

Les nanoparticules de spinelle, obtenues par traitement hydrothermal sont particulièrement actives et petites. Leur activité a été associée ou non au graphite exfolié. En regardant les 30 premières minutes du test photocatalytique effectué (Figure V.11), on remarque que le phénomène d'adsorption de l'AMX sur la surface des matériaux est beaucoup plus efficace dans le cas du composite ZnFe₂O₄-graphène, ce qui est cohérent avec le fait qu'il possède une surface spécifique de deux fois plus grande que le ZnFe₂O₄ seul. La lumière est allumée au bout de 30 minutes : on observe alors une oxydation complète de l'AMX, contrairement aux échantillon obtenus avec du graphite/graphène réduit. La dégradation de l'AMX est plus rapide en présence d'un mélange spinelle/ZnO/hématite obtenu par voie hydrothermale sans graphène (une décomposition de 100% de l'AMX est obtenue après 100 min de test), comparé à un mélange similaire d'oxydes avec du graphène (un temps plus long de 150 min est nécessaire pour la disparition complète de l'AMX). Cette baisse d'activité inattendue est associée à la présence des particules carbonées en solution qui, malgré leur faible poids (2% en masse), ralentissent l'arrivée de la lumière sur les NP actives. Les deux catalyseurs ont été également testés en l'absence de lumière (Figure V.11 (2)). Comme pour les catalyseur non supportés, on enregistre une activité non négligeable dans l'obscurité, ce qui pourrait indiquer l'existence d'une oxydation non photochimique catalysée par ces matériaux.

On remarque toutefois que la réaction est plus lente qu'en présence de lumière, ce qui montre l'intérêt de l'irradiation dans le visible.

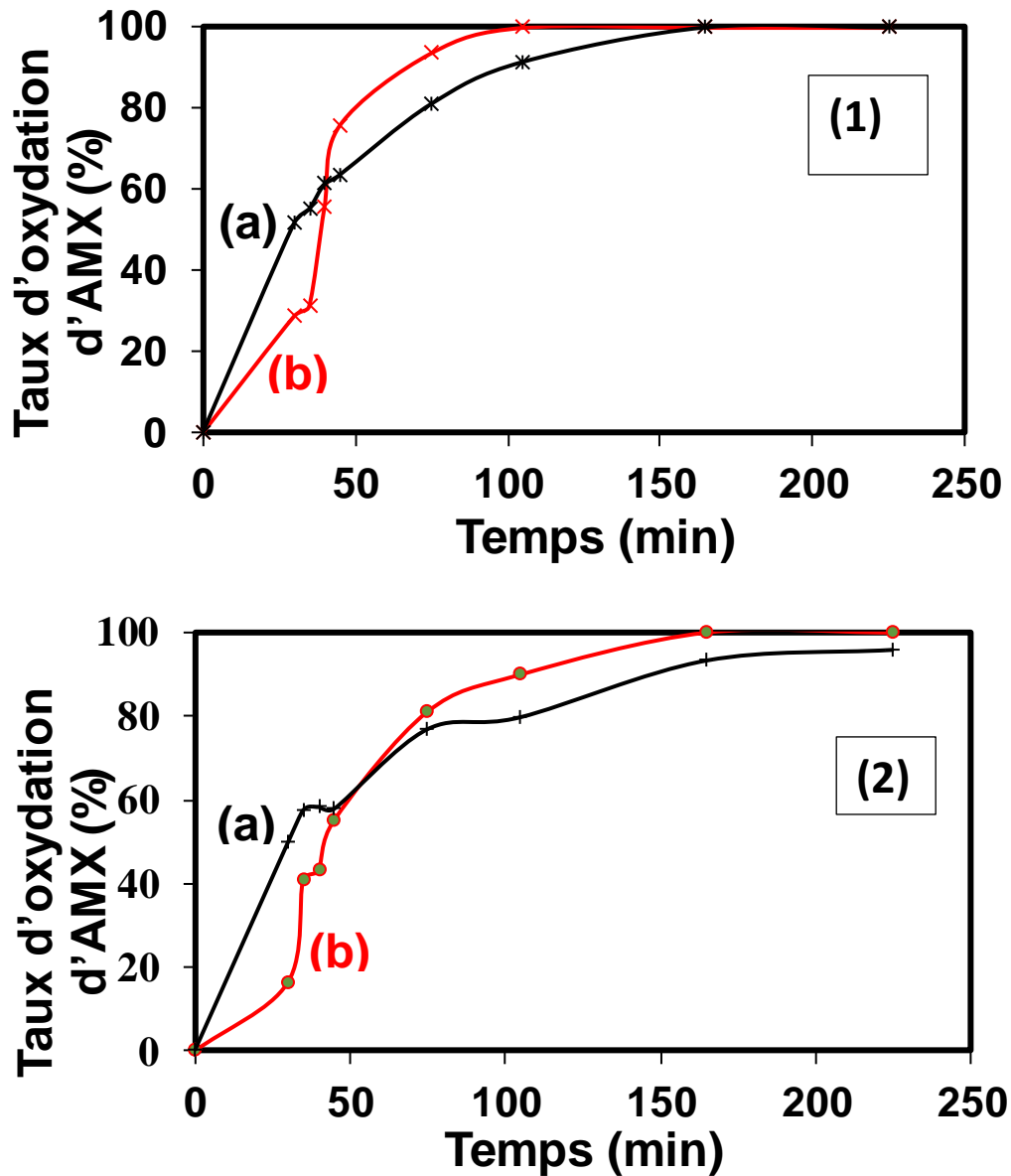


Figure V.11: Activités catalytiques des mélanges contenant de la phase spinelle $ZnFe_2O_4$ obtenu par synthèse hydrothermale (a) :avec graphène oxydé (GO) %.(b) : sans graphène $ZnFe_2O_4$ 86%, ZnO 10%, hémate 4% (1) : Lumière, (2) : Obscurité.

La constante cinétique apparente (k_{app}) de la réaction a été déterminée par régression linéaire de $\ln(C_0/C) = f(t)$ (Figure V.12). La cinétique pour chaque catalyseur peut donc être modélisée par un modèle d'ordre 1. Dans la Figure V.12 qui correspond à un test sous illumination, la constante

cinétique du catalyseur synthétisé par traitement hydrothermal dans l'éthanol, soit $0,075 \text{ min}^{-1}$, est plus grande que celle correspondant au catalyseur synthétisé par la même méthode de synthèse (traitement hydrothermale) en présence de support carboné, soit $0,0287 \text{ min}^{-1}$. Ainsi, la vitesse de dégradation de l'amoxicilline sous lumière visible en présence des catalyseurs suit l'ordre suivant : catalyseur obtenu par traitement hydrothermal sans graphène > catalyseur obtenu par traitement hydrothermal avec graphène

En comparant nos résultats de l'activité photocatalytique sous lumière visible pour la dégradation de l'AMX avec ceux de la littérature, on trouve que le pourcentage de dégradation de l'AMX ainsi que la constante cinétique sont plus grands avec notre échantillon de ferrite de zinc préparé par la méthode de synthèse hydrothermale sans graphène que celui préparé par Cao Yang et al (185) (MOF/graphène oxydé) au même pH=5. Après 120 min, le % de dégradation est de 93% et la constante cinétique est de $0,0187 \text{ min}^{-1}$ pour le MOF/graphène oxydé tandis que pour notre échantillon après 100 min le % de dégradation est de 100% et la constante cinétique est de $0,075 \text{ min}^{-1}$.

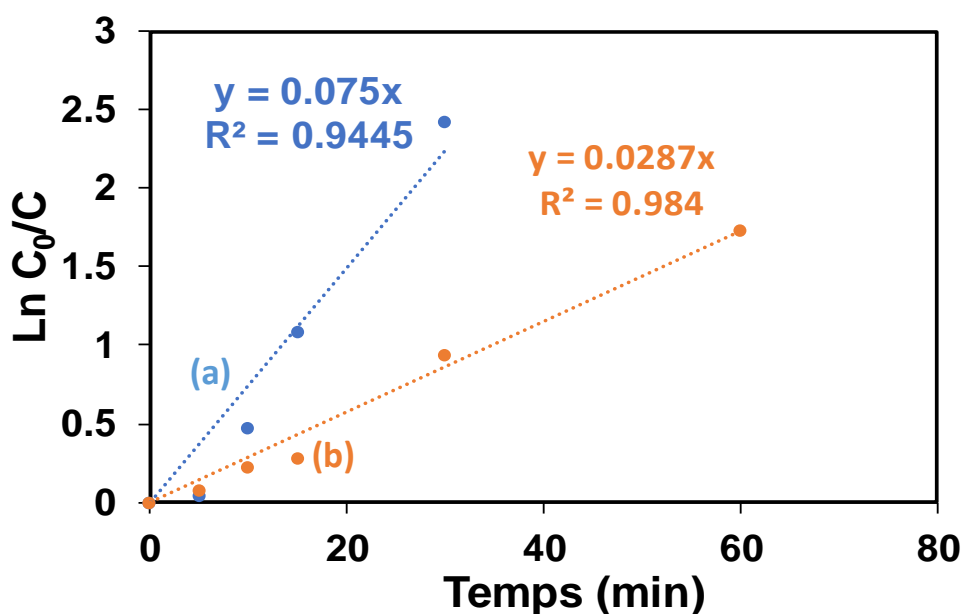


Figure V.12: Evolution de $\text{Ln } C_0/C$ en fonction du temps en présence de différents catalyseurs obtenus par synthèse hydrothermale (a) sans graphène (b) avec graphène utilisés pour la dégradation de l'Amoxicilline (avec la lampe).

V.3. Activité antibactérienne

Pour mesurer l'effet bactéricide des nanoparticules dispersées sur des supports carbonés, des tests ont été effectués en milieu liquide pauvre, c'est-à-dire dans des conditions où les bactéries sont viables pendant la durée de l'expérience mais ne peuvent pas se multiplier afin de comparer leur activité sous irradiation solaire. Les solides préparés par coprécipitation dans l'eau, par traitement hydrothermale des supports carbonés ont été testés en solution pendant 16h sous une lampe LED et comparés à celui synthétisé de la même manière mais sans support (chapitre 3). Les résultats obtenus sont regroupés le Tableau V.7.

Tableau V.7: % de réduction des bactéries après contact des échantillons pendant 16h, sous une lampe LED, à 37 °C, en milieu pauvre (PBS).

| Synthèse | Nature des matériaux | % de réduction des bactéries (16 heures d'incubation) |
|--|--|---|
| Traitement Hydrothermal-GO 2 mg/mL | 93% ZnFe ₂ O ₄ 5 % α-Fe ₂ O ₃ 2 % graphène | 0 |
| Traitement Hydrothermal | 87% ZnFe ₂ O ₄ 9% ZnO 4% α-Fe ₂ O ₃ | |
| 2 mg/mL | | 100 |
| 5 mg/mL | | 100 |
| Cop-H ₂ O+graphite 5 mg/mL | ZnFe ₂ O ₄ 62% ZnO 30% α-Fe ₂ O ₃ 8% | |
| Lumière | | 100 |
| Sans lumière | | 99,99997 |

D'après ces tests antibactériens, le mélange spinelle/graphène et 5% d'hématite n'a pas d'activité bactérienne, (Traitement hydrothermal + graphène oxydé). En comparant ce dernier avec celui préparé avec la même méthode de synthèse (synthèse hydrothermale mais sans graphène) on trouve qu'en présence de ZnO cet échantillon présente une activité antibactérienne (100% de

réduction). Alors on observe une activité antibactérienne en présence de ZnO, mais pas en présence de mélange spinelle/hématite.

Pour le catalyseur contenant un mélange 62% ZnFe₂O₄, 30% ZnO, 8% hématite, on trouve qu'il y a une activité antibactérienne en présence et en absence de la lumière. On observe un effet bactéricide qui ne dépend pas de l'exposition lumineuse. C'est en présence de ZnO que l'on met en évidence l'activité la plus significative.

D'après la littérature, les NP de ZnO présentent de bonnes performances bactéricides sur des bactéries à Gram positif (186). Les NP de ZnO dont le potentiel zeta est faiblement positif (146) seront attirées électrostatiquement par les membranes bactériennes chargées négativement (187), donc les NP de ZnO peuvent s'adsorber fortement sur la membrane bactérienne (188; 146). La dissolution des NPs de ZnO libère des ions Zn²⁺ à proximité immédiate de la bactérie, eux-mêmes à l'origine de la dégradation de la membrane et in fine de la mort cellulaire (189; 190).

Une interaction de type récepteur-ligand a également été proposée comme origine de l'affinité des NP de ZnO sur la membrane bactérienne (146). Cependant, certains travaux antérieurs suggéraient que la toxicité ne provient pas directement de l'adsorption de NP sur la surface cellulaire (191; 187) mais de la formation d'espèces radicalaires catalysée par les NPs (192; 188).

Conclusion et perspectives

Trois méthodes de synthèses ont été utilisées pour préparer des nanoparticules de ZnFe₂O₄ supportées sur du carbone.

Les photocatalyseurs les plus actifs sont ceux synthétisés par la voie hydrothermale déposés sur graphène (2%), qui possèdent une surface spécifique deux fois plus grande que les nanoparticules seules. La présence d'un support permet d'améliorer l'adsorption de l'AMX sur la surface du matériau. La teneur en support carboné ainsi que les conditions de synthèses sont à étudier pour améliorer encore leur activité. Les activités photocatalytiques, telles que mesurées avec ou sans lumière visible sont proches. L'activité catalytique à l'obscurité est expliquée par la catalyse thermique dans des conditions ambiantes sombres (mécanisme de transfert d'électrons de surface).

Pour l'activité antibactérienne on a trouvé que la présence de ZnO dans le catalyseur met en évidence l'activité la plus significative.

En ce qui concerne la méthode de préparation « one pot » par sonication, nous avons noté que la présence des ions Zn^{2+} , Fe^{3+} et NO_3^- dans la solution est importante car l'intercalation de ces ions entre les feuillets semble améliorer l'exfoliation du graphite. Pourtant cette méthode conduit à la formation de l'hématite quelles que soient les conditions du traitement thermique ultérieur. Différents paramètres de réaction seraient maintenant intéressants à étudier : les proportions et la nature chimique des deux précurseurs utilisés, le pH du milieu réactionnel, la durée et la température du traitement thermique.

Conclusion générale et perspectives

Les nanoparticules de ferrites de différents métaux bivalents sont connues pour leur activité en photocatalyse pour la décomposition de la molécule d'eau comme pour des décompositions de polluants organiques, qui sont des contaminants habituels des eaux (193).

Notre travail fait suite à une étude antérieure ayant eu lieu sur les oxydes de fer et le pesticide carbendazim dans le cadre de la thèse de Nabil Tabaja (147; 194). Dans le présent travail, nous avons décidé de remplacer les oxydes de fer, trop sensibles à la corrosion par des ferrites mixtes, en choisissant un seul cation divalent, le Zinc. Il s'agit d'un choix déterminant car les modes de préparation que nous avons testés donnent très rarement de la ferrite de zinc seule et il nous a fallu apprendre à travailler sur des mélanges hématite/ferrite de zinc, zincite/ferrite de zinc, voir même sur des mélanges contenant trois phases cristallines identifiées, de la ferrite de zinc, de la zincite et de l'hématite. Un oxyhydroxyde FeOOH a pu être mis en évidence dans des échantillons non calcinés. Ces phases et les hydroxydes comme $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ont été négligés dans les échantillons qui ont été testés, tous soumis à un traitement thermique à 700°C . Nous sommes bien sûr conscients que ces phases peuvent avoir été reformées lors des tests qui ont été effectués dans de l'eau.

Pour obtenir des nanoparticules de ferrite de zinc, de tailles et de formes différentes, nous avons tout d'abord mis au point différentes méthodes de synthèse, soit par coprécipitation, soit par synthèse hydrothermale qui donnent des nanoparticules non supportées de tailles différentes. Puis des méthodes ont été mises au point afin d'obtenir des NP d'oxydes supportées soit sur des grains de silice SBA-15, soit sur des matériaux carbonés de type graphite ou graphène. Dans tous les cas, les échantillons ont été traités thermiquement sous air. Seuls certains échantillons contenant un support carboné ont été traités thermiquement sous argon. Dans tous les cas, nous avons fait le choix d'obtenir au moins 300 mg de poudre, afin de pouvoir caractériser finement la structure des nanoparticules d'oxydes formées par DRX et par MET. Des mesures spectroscopiques d'XPS et de spectroscopie UV-visible nous ont permis de comprendre la structure de nos échantillons à l'échelle atomique.

Des nanoparticules de petites taille (6 nm) de structure mixte, ZnFe_2O_4 , ZnO et hématite, ont été obtenues par synthèse hydrothermale alors que des plus grandes nanoparticules (entre 8 et 10 nm) de structure ferrite de zinc avec moins de zincite ont été obtenues par coprécipitation dans l'eau et

dans l'éthanol. Par ailleurs, le choix du sel métallique joue un rôle important dans la méthode d'imprégnation à deux solvant (méthode 2S) permettant d'obtenir des nanoparticules supportées sur des silices mésoporeuses (SBA-15). La caractérisation montre que des nanoparticules répliquées à l'intérieur des pores de la silice et de structure plutôt spinelle ont été obtenues dans le cas de nitrate alors que des nanoparticules dispersées à la surface de la silice ont été obtenues lorsque le sel chlorure est utilisé. Enfin de nombreux paramètres ont été étudiés pour la préparation des matériaux à support carbonés. La méthode de dépôt des précurseurs de fer et zinc, la nature du support (graphite commercial, graphite partiellement exfolié par sonication, ou graphène oxydé obtenu par voie chimique), la température et les conditions de calcination ont une importance sur le niveau de dispersions du support et sur la nature et les proportions des phases d'oxyde mixte obtenue.

Une fois synthétisés et caractérisés, nous avons testée l'activité de nos mélanges solides dans des procédés d'oxydation avancée (POA) photocatalytique pour la décomposition d'une molécule organique, intéressante d'un point de vue sociétal. Nous avons choisi de travailler sur la décomposition d'une molécule de médicament, l'amoxicilline AMX qui est un antibiotique de la famille des β -lactames. Nous avons choisi cet antibiotique parce qu'il est particulièrement utilisé en médecine humaine comme vétérinaire. Des traces en milieu naturel et proche de sites d'aquaculture ont également été mises en évidence (195). Les catalyseurs les plus actifs en photocatalyse sont ceux obtenus par synthèse hydrothermale. Ces matériaux contiennent des nanoparticules de plus petites tailles et sont un mixte de ferrite de zinc de structure spinelle et de ZnO. Nous avons montré par HPLC que l'AMX est totalement décomposée (100 %) après 150 min et la constante cinétique de $0,075\text{min}^{-1}$ obtenue est plus grande avec notre échantillon de ferrite de zinc préparé par la méthode de synthèse hydrothermale avec graphène oxydé que celle obtenue avec le catalyseur préparé par Cao Yang et al (185) (MOF/graphène oxydé) au même pH (pH=5). Après 120 min, le % de dégradation est de 93% et la constante cinétique est de $0,0187\text{min}^{-1}$ pour le MOF/graphène oxydé. Nous avons également démontré sur plusieurs autres échantillons qu'une décomposition partielle de l'AMX pouvait avoir lieu, aussi bien à l'obscurité qu'avec une irradiation à la lumière visible. L'analyse HPLC qui a été obtenue nous a conduit à nous poser des questions sur la réaction entre les molécules d'AMX et les molécules d'oxygène diluées en solution aqueuse. Les idées se sont ensuite enchaînées spontanément les unes aux autres. Si les adduits AMX-O₂ existent, y a-t-il un transfert d'électron depuis la molécule d'AMX avec une

création d'ions O_2° radicalaires ? Est-ce que ces radicaux sont stables ou transformés spontanément en groupement $-OH$? Peut-on les mettre en évidence par des spectroscopies comme la Résonance Paramagnétique Electronique, en ajoutant des piègeurs de radicaux, par exemple ? Est-ce que les adduits formés, comme ceux décrits entre certaines enzymes et le dioxygène fluorescent ? D'autre part, les méthodes de traitement étudiées pourraient-elles être utilisées pour éliminer l'AMX dans des eaux résiduaires contenant des traces d'AMX ? Et comment envisager un suivi de la concentration en AMX dans une telle situation ? L'addition de formaldéhyde est connue pour induire une fluorescence et permettre la détection de $\mu g/L$ d'AMX (10^{-3} ppm). Nous n'avons pas encore été confrontés à ce point de dilution puisque nos échantillons ont été préparés à 10 ppm. Ce travail pourra également être élargi à d'autres antibiotiques ou à d'autres médicaments. Il s'agit d'un sujet très actuel car les eaux contaminées par des molécules organiques sont très variées et la mise au point de nouvelles techniques expérimentales fiables et favorisant leur détection à de très faibles concentrations a un intérêt pratique évident. D'autres directions de recherche seraient intéressantes à développer. Il a été démontré que des apports de GO étaient capables de diminuer la fluorescence de molécules organiques fluorescentes. Peut-on utiliser le même principe pour quantifier des molécules organiques présentes dans de l'eau, du sang, des plantes ou des tissus animaux ?

En parallèle, nous nous sommes intéressées aux propriétés antibactériennes de nos solides. Il est aujourd'hui publié que des nanoparticules de métaux, Ag° ou Au° comme de certains oxydes semi-conducteurs parmi lesquels ZnO , CuO , Fe_3O_4 pouvaient avoir une action importante lors de la formation de biofilms bactériens. Nous avons choisi d'utiliser la *Staphylococcus Epidermidis* comme bactérie modèle et nous avons montré que nos matériaux étaient actifs contre cette bactérie. Le mécanisme par lequel nos solides ont une activité antibactérienne efficace est encore mal connu. Cela reste un sujet à développer, en particulier pour doser des traces d'antibiotiques résiduelles (non décomposées) restant dans une solution aqueuse après un test de POA.

Références

1. **R.-F. Egerton.** energy-loss spectroscopy in the electron microscope. *Springer Science & Business Media.* 2011.
2. **T. Bak, J. Nowotny , M. Rekas and C.-C. Sorrell.** Photo-electrochemical hydrogen generation from water using solar energy Materials-related aspects. *International journal of hydrogen energy.* 2002, Vol. 27, pp. 991-1022.
3. **W. Hummers, and R. Offeman.** Preparation of graphitic oxide. *Journal of the american chemical society.* 1958, Vol. 80, 6, pp. 1339-1339.
4. **A.-G. Rincon, and C. Pulgarin.** Comparative evaluation of Fe³⁺and TiO₂ photoassisted processes in solar photocatalytic disinfection of water. *Applied Catalysis B Environmental.* 2006, Vol. 63, pp. 222-231.
5. **W. Wei, C. Jiang, and V. AL Roy.** Recent progress in magnetic iron oxide–semiconductor composite nanomaterials as promising photocatalysts. *Nanoscale.* 2015, Vol. 7, 1, pp. 38-58.
6. **J.-M. Narayanam, and C.-R. Stephenson.** Visible light photoredox catalysis: applications in organic synthesis. *Chemical Society Reviews.* 2011, Vol. 40, 1, pp. 102-113.
7. **D. Dimitrakopoulou, I. Rethemiotaki, Z. Frontistis, N. Xekoukoulotakis, D. Venieri, and D. Mantzavinis.** Degradation, mineralization and antibiotic inactivation of amoxicillin by UV-A/TiO₂ photocatalysis. *Journal of environmental management.* 2012, Vol. 98, pp. 168-174.
8. **X. Pu, Z. Dafeng, Y. Gao, X. Shao, G. Ding, S. Li, and S. Zhao.** One-pot microwave-assisted combustion synthesis of graphene oxide–TiO₂ hybrids for photodegradation of methyl orange. *Journal of Alloys and Compounds.* 2013, Vol. 551, pp. 382-388.
9. **E.-S. Elmolla, and M. Chaudhuri.** Degradation of amoxicillin, ampicillin and cloxacillin antibiotics in aqueous solution by the UV/ZnO photocatalytic process. *Journal of hazardous materials.* 2010, Vol. 173, 1-3, pp. 445-449.
10. **S. Malato, P. Fernández-Ibáñez, M.-I. Maldonado, J. Blanco, and W. Gernjak.** Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: recent overview and trends. *Catalysis today.* 2009, Vol. 147, 1, pp. 1-59.
11. **H. Narayan, H. Alemu, L. Macheli, M. Sekota, M. Thakurdesai, and G. Rao.** Role of particle size in visible light photocatalysis of Congo Red using. *Bulletin of Materials Science.* 2009, Vol. 32, 5, pp. 499–506.
12. **N. Elamin, and A. Elsanousi.** Synthesis of ZnO nanostructures and their photocatalytic activity. *Journal of Applied and Industrial Sciences.* 2013, Vol. 1, 1, pp. 32-35.
13. **Rodríguez, S.-M.** Solar photocatalytic decomposition of pentachlorophenol dissolved in water. 1999.
14. **J. Villaseñor, and H.-D. Mansilla.** Effect of temperature on kraft black liquor degradation by ZnO-photoassisted catalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry.* 1996, Vol. 93, 2-3, pp. 205-209.

15. **S. Lathasree, A. Nageswara Rao, B. SivaSankar, V. Sadasivam, and K. Rengaraj.** Heterogeneous photocatalytic mineralisation of phenols in aqueous solutions . *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2004, Vol. 223, 1-2, pp. 101-105.
16. **M.-A. Behnajady, N. Modirshahla and R. Hamzavi.** Kinetic study on photocatalytic degradation of Cl Acid Yellow 23 by ZnO photocatalyst. *Journal of hazardous materials*. 2006, Vol. 133, 1-3, pp. 226-232.
17. **N. Soltani, S. Elias, M.-Z. Hussein, M.Erfani, A. Abedini, G. Bahmanrokh, M. Navasery, and P. Vaziri.** Visible light-induced degradation of methylene blue in the presence of photocatalytic ZnS and CdS nanoparticles. *International journal of molecular sciences*. 2012, Vol. 13, 10, pp. 12242-12258.
18. **W. Ho, and J.-C. Yu.** Sonochemical synthesis and visible light photocatalytic behavior of CdSe and CdSe/TiO₂ nanoparticles. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2006, Vol. 247, 1-2, pp. 268-274.
19. **S. Laurent, D. Forge , M. port, A. Roch, C. Robic, L. Vander Elst , and R.-N. Muller.** Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, stabilization, vectorization, physicochemical characterizations, and biological applications. *Chemical reviews*. 2008, Vol. 108, 6, pp. 2064-2110.
20. **L. Zhou, Y. Jinying, and Y. Wei.** Core–shell structural iron oxide hybrid nanoparticles: from controlled synthesis to biomedical applications. *Journal of Materials Chemistry*. 2011, Vol. 21, 9, pp. 2823-2840.
21. **R.-M. Cornel, and U. Schwertmann.** The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses. *John Wiley & Sons*. p. 2003.
22. **B. Issa, I. Obaidat, B.-A. Albiss , and Y. Haik.** Magnetic nanoparticles: surface effects and properties related to biomedicine applications International. *journal of molecular sciences*. 2013, Vol. 14, 11, pp. 21266-21305.
23. **D. Makovec, A. Kodre, I. Arčon, and M. Drofenik.** Structure of manganese zinc ferrite spinel nanoparticles prepared with co-precipitation in reversed microemulsions. *Journal of Nanoparticle Research*. 2009, Vol. 11, 5, pp. 1145-1158.
24. **V.-R. de Mendonça, O.-F. Lopes , R.-P. Fregonesi , T.-R. Giraldi , and C. Ribeiro.** TiO₂-SnO₂ heterostructures applied to dye photodegradation: The relationship between variables of synthesis and photocatalytic performance. *Applied surface science*. 2014, Vol. 298, pp. 182-91.
25. **N.-I. Al-Salima, S.-A. Bagshawa, A. Bittara, T. Kemmitt, A. James McQuillanb, A.-N. Millsa , and M.-J. Ryana.** Characterisation and activity of sol–gel-prepared TiO₂ photocatalysts modified with Ca, Sr or Ba ion additive. *Journal of Materials Chemistry*. 2000, Vol. 10, 10, pp. 2358-2363.
26. **G.-g. Liu, X.-Z. Zhang, Y.-J. Xu, X. Niu, L.-q. Zheng, and X.-j. Ding.** Effect of ZnFe₂O₄ doping on the photocatalytic activity of TiO₂. *Chemosphere*. 2004, Vol. 55, 9, pp. 1287-1291.
27. **A. Belhadi, S. Boumaza , and M. Trari.** Photoassisted hydrogen production under visible light over NiO/ZnO hetero-system. *Applied energy*. 2011, Vol. 88, 12, pp. 4490-4495.
28. **Z. Lu, X. Zhao, Z. Zhu, M. Song, N. Gao, Y. Wang, Z. Ma, W. Shi, Y. Yan , and H. Dong.** A novel hollow capsule-like recyclable functional ZnO/C/Fe₃O₄ endowed with three-dimensional oriented recognition ability for selectively photodegrading danofloxacin mesylate. *Catalysis Science & Technology*. 2016, Vol. 6, 17, pp. 6513-6524.

29. **Q. Zhang, K. Zhang, D. Xu, G. Yang, H. Huang, F. Nie, C. Liu , and S. Yang.** CuO nanostructures: synthesis, characterization, growth mechanisms, fundamental properties, and applications. *Progress in Materials Science*. 2014, Vol. 60, pp. 208-337.
30. **E. Mekatel, S. Amokrane, A. Aid, D. Nibou , and M. Trari.** Adsorption of methyl orange on nanoparticles of a synthetic zeolite NaA/CuO. *Comptes Rendus Chimie*. 2015, Vol. 18, 3, pp. 336-344.
31. **M.-G. Méndez-Medrano, E. Kowalska, M. Endo-Kimura , K. Wang , B. Ohtani, D. Bahena Uribe, J.-L. Rodríguez-López , and H. Remita.** Inhibition of Fungal Growth Using Modified TiO₂ with Core@ Shell Structure of Ag@ CuO Clusters. *ACS Applied Bio Materials*. 2019, Vol. 2, 12, pp. 5626-5633.
32. **Y. Belaissa, D. Nibou, A.-A. Assadi, B. Bellal , and M. Trari.** A new hetero-junction p-CuO/n-ZnO for the removal of amoxicillin by photocatalysis under solar irradiation. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2016, Vol. 68, pp. 254-265.
33. **M. Graetzel, and R.-F. Howe.** Electron paramagnetic resonance studies of doped titanium dioxide colloids. *Journal of Physical Chemistry*. 1990, Vol. 94, 6, pp. 2566-2572.
34. **E.-C. Butler, and A.-P. Davis.** Photocatalytic oxidation in aqueous titanium dioxide suspensions : the influence of dissolved transition metals. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 1993, Vol. 70, 3, pp. 273–283.
35. **S.-T. Martin, H. Herrmann, W. Choi , and M. Hoffmann.** Time-resolved microwave conductivity. Part 1.—TiO₂ photoreactivity and size quantization. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*. 1994, Vol. 90, 21, pp. 3315-3322.
36. **C.-M. Teh, and A.-R. Mohamed.** Roles of titanium dioxide and ion-doped titanium dioxide on photocatalytic degradation of organic pollutants (phenolic compounds and dyes) in aqueous solutions: A review. *Journal of Alloys and Compounds*. 2011, Vol. 509, 3, pp. 1648-1660.
37. **M. Fujihira, S. Yoshiharu , and O. Tetsuo.** Heterogeneous photocatalytic reactions on semiconductor materials. III. Effect of pH and Cu²⁺ ions on the photo-Fenton type reaction. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. 1982, Vol. 55, 3, pp. 666-671.
38. **J.-M. Herrmann, J. Disdier , and P. Pichat.** Effect of chromium doping on the electrical and catalytic properties of powder titania under UV and visible illumination. *Chemical Physics Letters*. 1984, Vol. 184, 6, pp. 618-622.
39. **L. Palmisano, V. Augugliaro, A. Sclafani , and M. Schiavello.** Activity of chromium-ion-doped titania for the dinitrogen photoreduction to ammonia and for the phenol photodegradation. *The Journal of Physical Chemistry*. 1988, Vol. 92, 23, pp. 6710-6713.
40. **I.-M. Arabatzi, T. Stergiopoulos, M.-C. Bernard, D. Labou, S.-G. Neophytides, and P. Falaras.** Silver-modified titanium dioxide thin films for efficient photodegradation of methyl orange. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2003, Vol. 42, 2, pp. 187-201.
41. **S. Sarina, E.-R. Waclawik, and H. Zhu.** Photocatalysis on supported gold and silver nanoparticles under ultraviolet and visible light irradiation. *Green Chemistry*. 2013, Vol. 15, 7, pp. 1814-1833.

42. **P.-V. Kamat**. Meeting the clean energy demand: nanostructure architectures for solar energy conversion. *The Journal of Physical Chemistry*. 2007, Vol. 111, 7, pp. 2834-2860.
43. **T. Nogawa, T. Isobe, S. Matsushita, and A. Nakajima**. Preparation and visible-light photocatalytic activity of Au- and Cu-modified TiO₂ powders. *Materials Letters*. 2012, Vol. 82, pp. 174-177.
44. **A. Zielińska-Jurek, and J. Hupka**. Preparation and characterization of Pt/Pd-modified titanium dioxide nanoparticles for visible light irradiation. *Catalysis Today*. 2014, Vol. 230, pp. 181-187.
45. **R. Molinari, C. Lavorato, and P. Argurio**. Photocatalytic reduction of acetophenone in membrane reactors under UV and visible light using TiO₂ and Pd/TiO₂ catalysts. *Chemical Engineering Journal*. 2015, Vol. 274, pp. 307-316.
46. **M.-K. Seery, R. George, P. Floris, and S.-C. Pillai**. Silver doped titanium dioxide nanomaterials for enhanced visible light photocatalysis." *Chemistry. Journal of photochemistry and Photobiology A:*. 2007, Vol. 189, 2-3, pp. 258-263.
47. **K. Thongsuriwong, P. Amornpitoksuk, and S. Suwanboon**. Photocatalytic and antibacterial activities of Ag-doped ZnO thin films prepared by a sol-gel dip-coating method. *Journal of sol-gel science and technology*. 2012, Vol. 62, 3, pp. 304-312.
48. **G. Ertl, H. Knözinger, and J. Weitkamp**. Preparation of solid catalyst. *Wiley-VCH*. 1999.
49. **K.-S. Suslick**. Handbook of heterogeneous catalysis. *Wiley-VCH* 3. 1997, pp. 1350-1357.
50. **A. Rothman, S. Kalabukhov, N. Sverdlov, M.-P. Dariel, and N. Frage**. The Effect of Grain Size on the Mechanical and Optical Properties of Spark Plasma Sintering-Processed Magnesium Aluminate Spinel Mg Al₂O₄. *International Journal*. 2014, Vol. 11, 1, pp. 146-153.
51. **J. Bhattacharya, and C. Wolverton**. Relative stability of normal vs. inverse spinel for 3d transition metal oxides as lithium intercalation cathodes. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2013, Vol. 15, 17, pp. 6486-6498.
52. **W. Kim, G. Villalobos, C. Baker, J. Frantz, B. Shaw, S. Bayya, S. Bowman, B. Sadowski, M. Hunt, B. Rock, I. Aggarwal, and J. Sanghera**. Overview of transparent optical ceramics for high-energy lasers at NR. *Applied optics*. 2015, Vol. 54, 31, pp. F210-F221.
53. **F. Bosi, C. Biagioni, and M. Pasero**. Nomenclature and classification of the spinel supergroup. *European Journal of Mineralogy*. 2019, Vol. 31, 1, pp. 183-192.
54. **M. Atif, S. Hasanain, and M. Nadeem**. Magnetization of sol-gel prepared zinc ferrite nanoparticles: effects of inversion and particle size. *Solid State Communications*. 2006, Vol. 138, 8, pp. 416-421.
55. **M. Mahmoudi, A.-S. Milani, and P. Stroeve**. Synthesis, surface architecture and biological response of superparamagnetic iron oxide nanoparticles for application in drug delivery. *International Journal of Biomedical Nanoscience and Nanotechnology*. 2010, Vol. 1, 2-4, pp. 164-201.
56. **V. Srivastava, D. Gusain, and Y.-C. Sharma**. Synthesis, characterization and application of zinc oxide nanoparticles (n-ZnO). *Ceramics International*. 2013, Vol. 39, 8, pp. 9803-9808.

57. **P.-A. Vinosha, L.-A. Mely, J.-E. Jeronsia, S. Krishnan ,and S.-J. Das.** Synthesis and properties of spinel ZnFe₂O₄ nanoparticles by facile co-precipitation route. *Optik*. 2017, Vol. 134, pp. 99-108.
58. **K. Kamar, J.-J. Vijaya, L.-J. Kennedy, and M. Bououdina.** Optical, magnetic and structural properties of ZnFe₂O₄ nanoparticles synthesized by conventional and microwave assisted combustion method: a comparative investigation *Optik-International. Optik-International Journal for Light and Electron Optics*. Vol. 129, pp. 57-68.
59. **R. Rameshbabu, R. Ramesh, K. Samikannu, A. Karthigeyan , and S. Ponnusamy.** Synthesis of superparamagnetic ZnFe₂O₄ nanoparticle by surfactant assisted hydrothermal method. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2013, Vol. 24, 11, pp. 4279-4283.
60. **M.-M.A. Sinthiya, K. Ramamurthi, S. Mathuri, T. Manimozhi, N. Kumaresan, M.-M.-M. Margoni , and P.-C. Karthika.** Synthesis of zinc ferrite (ZnFe₂O₄) nanoparticles with different capping agents. *Int. J. Chem Tech Res*. 2015, Vol. 7, 5, pp. 2144-2149.
61. **X. Li, Y. Hou, Y. Zhao, and L. Wang.** A general, one-step and template-free synthesis of sphere-like zinc ferrite nanostructures with enhanced photocatalytic activity for dye degradation. *Journal of colloid and interface science*. 2011, Vol. 358, 1, pp. 102-108.
62. **T.-S. Srivatsan.** Nanomaterials: Synthesis, Properties, and Applications. *Institute of Physics, London*. 2012, pp. 1145-1145.
63. **R.-R. Shahraki, M. Ebrahimi, S. Ebrahimi , and S.-S. Masoudpanah.** Structural characterization and magnetic properties of superparamagnetic zinc ferrite nanoparticles synthesized by the coprecipitation method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2012, Vol. 324, 22, pp. 3762-3765.
64. **G. Bergeret, P. Gallezot, G. Ertl, H. Knözinger, and J. Weitkamp.** Handbook of heterogeneous catalysis. VCH, Weinheim. 1997, Vol. 6, p. 2274.
65. **G.L.G. Fierro.** Metal oxides: chemistry and applications. *CRC press*. 2005.
66. **G. Busca, L. Lietti, G. Ramis, and F. Berti.** Chemical and mechanistic aspects of the selective catalytic reduction of NO_x by ammonia over oxide catalysts: a review. *Applied Catalysis B: Environmental*. 1998, Vol. 18, 1-2, pp. 1-36.
67. **J.-C.Mol.** Olefin metathesis over supported rhenium oxide catalysts. *Catalysis Today*. 1999, Vol. 51, 2, pp. 289-299.
68. **O.-M. Bade, and R. Blom.** Polymerisation of ethylene with t-BuLi modified Cr (II)/SiO₂ catalyst." : General. *Applied Catalysis A*. 1997, Vol. 161, 1-2, pp. 249-262.
69. **E. Demirkaya.** Catalytic methanol combustion (Master's thesis, Izmir Institute of Technology). 2015.
70. **L.-B. McCusker, F. Liebau, and G. Engelhardt.** Nomenclature of structural and compositional characteristics of ordered microporous and mesoporous materials with inorganic hosts (IUPAC Recommendations 2001). *Pure and Applied Chemistry*. 2001, Vol. 73, pp. 381-394.
71. **P.-R. Pujado, J. Rabo, G.-J. Antos , and S. Gembicki.** Industrial Catalytic Applications of Acidic Molecular Sieves. *NATO ASI Series C Mathematical and Physical Sciences-Advanced Study Institute*. 1994, Vol. 13, 1, pp. 445-474.

72. **R. Prins, V.-H.-J. De Beer , and G.-A. Somorjai.** Structure and function of the catalyst and the promoter in Co—Mo hydrodesulfurization catalysts. *Catalysis Reviews—Science and Engineering*. 1989, Vol. 31, 1-2, pp. 1-41.
73. **W.-O. Haag.** Catalysis by zeolites—science and technology. *In Studies in Surface Science and Catalysis*. 1994, Vol. 84, pp. 1375-1394.
74. **J. Weitkamp, and L. Puppe.** Catalysis and zeolites: fundamentals and applications. *Heidelberg:Springer*. 1999.
75. **C.-T. Kresge, M.-E. Leonowicz, W.-J. Roth, J.-C. Vartuli, and J.-S. Beck.** Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. *Nature*. 1992, Vol. 359, 6397, pp. 710-712.
76. **J.-S. Beck, J.-C. Vartuli, W.-J. Roth, M.-E. Leonowicz, C.-T. Kresge, K.-D. Schmitt, C.-T. W. Chu ,D.-H. Olson, E.-W. Sheppard, S.-B. McCullen, J.-B. Higgins, and J.-L. Schlenker.** A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. *Journal of the American Chemical Society*. Vol. 114, pp. 10834-10843.
77. **S. Inagaki, Y. Fukushima , and K. Kuroda.** Synthesis of highly ordered mesoporous materials from a layered polysilicate. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*. 1993, Vol. 8, pp. 680-682.
78. **D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B.-F. Chmelka, and G.-D. Stucky.** Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures. *Journal of the American Chemical Society*. 1998, Vol. 120, 24, pp. 6024-6036.
79. **M. Kruk, M. Jaroniec, S.-H. Joo, and R. Ryoo.** Characterization of regular and plugged SBA-15 silicas by using adsorption and inverse carbon replication and explanation of the plug formation mechanism. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2003, Vol. 107, 10, pp. 2205-2213.
80. **T. Benamor, L. Vidal, B. Lebeau, and C. Marichal.** Influence of synthesis parameters on the physico-chemical characteristics of SBA-15 type ordered mesoporous silica. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2012, Vol. 153, pp. 100-114.
81. **R.-M. Frazier., W.-L. Hough, N. Chopra , and K. Hathcock.** Advances in graphene-related technologies: synthesis, devices and outlook. *Recent patents on nanotechnology*. 2012, Vol. 6, 2, pp. 79-98.
82. **M. Cai, D. Thorpe, D.-H. Adamson, and H.-C. Schniepp.** Methods of graphite exfoliation. *Journal of Materials Chemistry*. 2012, Vol. 22, 48, pp. 24992-25002.
83. **J. Chen, B. Yao, C. Li, and G. Shi.** An improved Hummers method for eco-friendly synthesis of graphene oxide. *Carbon*. 2013, Vol. 64, pp. 225-229.
84. **S. Bonakala, A. Lalitha, J. Shin, F. Moghadam, R. Semino, H. Park, and G. Maurin.** Understanding of the Graphene Oxide/Metal-Organic Framework Interface at the Atomistic Scale. *ACS applied materials & interfaces*. 2018, Vol. 10, 39, pp. 33619-33629.

85. **Y. Zhang, N. Zhang, Z.-R. Tang, and Y.-J. Xu.** Graphene transforms wide band gap ZnS to a visible light photocatalyst. *ACS nano*. 2012, Vol. 6, 11, pp. 9777-9789.
86. **S.-B. Gawande, and S.-R.Thakare.** Graphene wrapped BiVO₄ photocatalyst and its enhanced performance under visible light irradiation. *International Nano Letters*. 2012, Vol. 2, 1, pp. 1-7.
87. **Y. Fang, R. Wang, G. Jiang, H. Jin, Y. Wang, X. Sun, S. Wang, and T. Wang.** CuO/TiO₂ nanocrystals grown on graphene as visible-light responsive photocatalytic hybrid materials. *Bulletin of Materials Science*. 2012, Vol. 35, 4, pp. 495-499.
88. **S. Ghosh, Y. Holade, H. Remita, K. Servat, P. Beaunier, A. Hagège, K. Kokoh and T. Napporn.** Napporn TW. One-pot synthesis of reduced graphene oxide supported gold-based nanomaterials as robust nanocatalysts for glucose electrooxidation. *Electrochimica Acta* 212. 2016, Vol. 212, pp. 864-875.
89. **D. Lu, Y. Zhang, S. Lin, L. Wang, and C. Wang.** Synthesis of magnetic ZnFe₂O₄/graphene composite and its application in photocatalytic degradation of dyes. *Journal of Alloys and Compounds*. 2013, Vol. 579, pp. 336-342.
90. <http://www.societechimiquedefrance.fr/Penicillines>.
91. **J.-M Ghuysen .** Paroi bactérienne, membrane cytoplasmique et pénicilline. *Microbia*. 1975, Vol. 2.
92. **M. Horie, H. Oka, H. Nakazawa, K.-I. Harada and J.-D. MacNeil.** Chemical analysis for antibiotics used in agriculture. 1995.
93. **S.-C. Chuo, S.-H. Mohd-Setapar, S.-N. Mohamad-Aziz, and V.-M. Starov.** A new method of extraction of amoxicillin using mixed reverse micelles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2014, Vol. 460, pp. 137-144.
94. **J.-H. Pereira, A.-C. Reis, O.-C. Nunes, M.-T. Borges, V.-J. Vilar , and R.-A. Boaventura.** Assessment of solar driven TiO₂-assisted photocatalysis efficiency on amoxicillin degradation. 2014, Vol. 21, 2, pp. 1292-1303.
95. **K. Kümmerer.** Antibiotics in the aquatic environment—a review—part II. 2009, Vol. 75, 4, pp. 435-441.
96. **A.-K. Sarmah, M.-T. Meyer, and A.-B. Boxall.** A global perspective on the use, sales, exposure pathways, occurrence, fate and effects of veterinary antibiotics (VAs) in the environment. *Chemosphere*. Vol. 65, 5, pp. 725-759.
97. **C. Kim, H.-D. Ryu, E.-G. Chung , and Y. Kim.** Determination of 18 veterinary antibiotics in environmental water using high-performance liquid chromatography-q-orbitrap combined with on-line solid-phase extraction. *Journal of Chromatography B*. 2018, Vol. 1048, pp. 158-165.
98. **A. Lamm, I. Gozlan, A. Rotstein, and D. Avisar.** Detection of amoxicillin-diketopiperazine-2', 5' in wastewater samples. 2009, Vol. 44, 14, pp. 1512-1517.
99. **A. Pérez-Parada, A. Agüera, M.-D.-M. Gómez-Ramos, J.-F. García-Reyes, H. Heinzen, and A.-R. Fernández-Alba.** Behavior of amoxicillin in wastewater and river water: identification of its main transformation products by liquid chromatography/electrospray quadrupole time-of-flight mass spectrometry. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*. 2011, Vol. 25, 6, pp. 731-742.

100. [Online], INSERM. La résistance aux antibiotiques. <http://www.inserm.fr/thematiques/microbiologie-et-maladies>.
101. **M. del Mar Gómez-Ramos, A. Pérez-Parada, J.-F. García-Reyes, A.-R. Fernández-Alba, and A. Agüera.** Use of an accurate-mass database for the systematic identification of transformation products of organic contaminants in wastewater effluents. *Journal of Chromatography A*. 2011, Vol. 1218, 44, pp. 8002-8012.
102. **D. Klauson, J. Babkina, K. Stepanova, M. Krichevskaya and S. Preis.** Aqueous photocatalytic oxidation of amoxicillin. 2012, Vol. 151, 1-2, pp. 39-45.
103. **A.-G. Trovó, S.-A.-S. Melo, and R.-F.-P. Nogueira.** Photodegradation of the pharmaceuticals amoxicillin, bezafibrate and paracetamol by the photo-Fenton process—application to sewage treatment plant effluent. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2008, Vol. 198, 2-3, pp. 215-220.
104. **W.-P. Kwan, and B.-M. Voelker.** Decomposition of hydrogen peroxide and organic compounds in the presence of dissolved iron and ferrihydrite. *Environmental science & technology*. 2002, Vol. 36, 7, pp. 1467-1476.
105. **A. Safarzadeh-Amiri, J.-R. Bolton, and S.-R. Cater.** Ferrioxalate-mediated solar degradation of organic contaminants in water. *Solar Energy*. 1996, Vol. 56, 5, pp. 439-443.
106. **F.-A. Velichkova.** Vers un procédé Fenton hétérogène pour le traitement en continu d'eau polluée par des polluants pharmaceutiques. *PhD diss.* 2014.
107. **J.-J. Pignatello.** Dark and photoassisted iron (3+)-catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide. *Environmental Science & Technology*. 1992, Vol. 26, 5, pp. 944-951.
108. **A. Akyol, H. C. Yatmaz and M. Bayramoglu.** Photocatalytic decolorization of Remazol Red RR in aqueous ZnO suspensions. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2004, Vol. 54, 1, pp. 19-24.
109. **E.-S. Elmolla, and M. Chaudhuri.** Optimization of Fenton process for treatment of amoxicillin, ampicillin and cloxacillin antibiotics in aqueous solution. *Journal of hazardous materials*. 2009, Vol. 170, 1-2, pp. 666-672.
110. **E.-S. Elmolla, and M. Chaudhuri.** Photocatalytic degradation of amoxicillin, ampicillin and cloxacillin antibiotics in aqueous solution using UV/TiO₂ and UV/H₂O₂/TiO₂ photocatalysis. *Desalination*. 2012, Vol. 252, 1-3, pp. 46-52.
111. **C.G. Aba-Guevara, I.E. Medina-Ramírez, A. Hernández-Ramírez, J. Jáuregui-Rincón, J.A. Lozano-Álvarez, and J.L. Rodríguez-López.** Comparison of two synthesis methods on the preparation of Fe, N-Co-doped TiO₂ materials for degradation of pharmaceutical compounds under visible light. *Ceramics International*. 2017, Vol. 43, 6, pp. 5068-5079.
112. **C. Yang, X. You, J. Cheng, H. Zheng, and Y. Chen.** A novel visible-light-driven In-based MOF/graphene oxide composite photocatalyst with enhanced photocatalytic activity toward the degradation of amoxicillin. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2017, Vol. 200, pp. 673-680.

113. **K.-H. Leong, H.-Y. Chu, S. Ibrahim, and P. Saravanan.** Palladium nanoparticles anchored to anatase TiO₂ for enhanced surface plasmon resonance-stimulated, visible-light-driven photocatalytic activity. *Beilstein Journal of Nanotechnology*. 2015, Vol. 6, 1, pp. 428-437.
114. **X.-Q. Liu, W.-J. Chen, and H. Jiang.** Facile synthesis of Ag/Ag₃PO₄/AMB composite with improved photocatalytic performance. *Chemical Engineering Journal*. 2017, Vol. 308, pp. 889-896.
115. **A. Fakhri, and R. Khakpour.** Synthesis and characterization of carbon or/and boron-doped CdS nanoparticles and investigation of optical and photoluminescence properties. *Journal of Luminescence*. 2015, Vol. 160, pp. 233-237.
116. **T. Reyns, M. Cherlet, S. De Baere, P. De Backer, and S. Croubels.** Rapid method for the quantification of amoxicillin and its major metabolites in pig tissues by liquid chromatography-tandem mass spectrometry with emphasis on stability issues. *Journal of Chromatography B*. 2008, Vol. 861, 1, pp. 108-116.
117. **E. Nägele, and R. Moritz.** Structure elucidation of degradation products of the antibiotic amoxicillin with ion trap MS n and accurate mass determination by ESI TOF. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*. 2005, Vol. 16, 10, pp. 1670-1676.
118. **J.-B. Arsand, R.-B. Hoff, L. Jank, L.-N. Meirelles, M. Silvia Díaz-Cruz, T.-M. Pizzolato, and D. Barceló.** Transformation products of amoxicillin and ampicillin after photolysis in aqueous matrices: Identification and kinetics. *Science of the total environment*. 2018, Vol. 642, pp. 954-967.
119. **A.-G. Trovó, R.-F.-P Nogueira, A. Agüera, A.-R. Fernandez-Alba, and S. Malato.** Degradation of the antibiotic amoxicillin by photo-Fenton process—chemical and toxicological assessment. *Water research*. 2011, Vol. 45, 3, pp. 1394-1402.
120. **T. Matsunaga, R. Tomoda, N. Nakajima, and H. Wake.** Photoelectrochemical sterilization of microbial cells by semiconductor powders. *FEMS Microbiology letters*. 1985, Vol. 29, 1-2, pp. 211-214.
121. **X. Fang, S. Xiong, T. Zhai, Y. Bando, M. Liao, U.-K. Gautam, Y. Koide, X. Zhang, Y. Qian, and D. Golberg.** High-performance blue/ultraviolet-light-sensitive ZnSe-nanobelt photodetectors. *Advanced Materials*. 2009, Vol. 48, 21, pp. 5016-5021.
122. **S.-H. Yu, and M. Yoshimura.** Shape and Phase Control of ZnS Nanocrystals: Template Fabrication of Wurtzite ZnS Single-Crystal Nanosheets and ZnO Flake-like Dendrites from a Lamellar Molecular Precursor ZnS-(NH₂CH₂CH₂NH₂) 0.5. *Advanced Materials*. 2002, Vol. 14, 4, pp. 296-300.
123. **C. Hu, Y. Lan, J. Qu, X. Hu, and A. Wang.** Ag/AgBr/TiO₂ visible light photocatalyst for destruction of azodyes and bacteria. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2006, Vol. 110, 9, pp. 4066-4072.
124. **Y. Wada, H. Yin, and S. Yanagida.** Environmental remediation using catalysis driven under electromagnetic irradiation. *Catalysis surveys from Japan*. 2002, Vol. 5, 2, pp. 127-138.
125. **D.-W. Synnott, M.-K. Seery, S.-J. Hinder, G. Michlits, and S.-C. Pillai.** Anti-bacterial activity of indoor-light activated photocatalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2013, Vol. 130, pp. 106-111.
126. **A. Fujishima, K. Hashimoto, and T. Watanabe.** *TiO₂ Photocatalysis Fundamentals and Applications*. BKC Inc., Tokyo. 1999.

127. **C.-W. Dunnill, Z. Ansari, A. Kafizas, S. Perni, D.-G. Morgan, M. Wilson and I. Parkin.** Visible light photocatalysts—N-doped TiO₂ by sol–gel, enhanced with surface bound silver nanoparticle islands. *Journal of Materials Chemistry*. 2011, Vol. 21, 32, pp. 11854-11861.
128. **P. Wu, R. Xie, K. Imlay, and J.-K. Shang.** Visible-light-induced bactericidal activity of titanium dioxide codoped with nitrogen and silver." *Environmental science & technology. Environmental science & technology*. 2010, Vol. 44, 18, pp. 6992-6997.
129. **A.-A. Ashkarran, H. Hamidinezhad, H. Haddadi, and M. Mahmoudi.** Double-doped TiO₂ nanoparticles as an efficient visible-light-active photocatalyst and antibacterial agent under solar simulated light. *Applied Surface Science*. 2014, Vol. 301, pp. 338-345.
130. **M.-B. Fisher, D.-A. Keane, P. Fernandez-Ibanez, J. Colreavy, S.-J. Hinder, K. G. McGuigan, and S. C. Pillai.** Nitrogen and copper doped solar light active TiO₂ photocatalysts for water decontamination. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2013, Vol. 130, pp. 8-13.
131. **J. Yu, W. Ho, J. Yu, H. Yip, P. Wong, and J. Zhao.** Efficient visible-light-induced photocatalytic disinfection on sulfur-doped nanocrystalline titania. *Environmental science & technology*. 2005, Vol. 39, 4, pp. 1175-1179.
132. **A. Zielińska-Jurek, and J. Hupka.** Preparation and characterization of Pt/Pd-modified titanium dioxide nanoparticles for visible light irradiation. *Catalysis Today*. 2014, Vol. 230, pp. 181-187.
133. **V. Etacheri, G. Michlits, M.-K. Seery, S.-J. Hinder, and S.-C. Pillai.** A highly efficient TiO₂-x C x nano-heterojunction photocatalyst for visible light induced antibacterial applications. *ACS applied materials & interfaces*. 2013, Vol. 5, 5, pp. 1663-1672.
134. **H.-M. Yadav, S.-V. Otari, V.-B. Koli, S.-S. Mali, C.-K. Hong, S.-H. Pawar, and S.-D. Delekar.** Preparation and characterization of copper-doped anatase TiO₂ nanoparticles with visible light photocatalytic antibacterial activity. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2014, Vol. 280, pp. 32-38.
135. **B. Cao, S. Cao, P. Dong, J. Gao, and J. Wang.** High antibacterial activity of ultrafine TiO₂/graphene sheets nanocomposites under visible light irradiation. *Materials Letters*. 2013, Vol. 93, pp. 349-352.
136. **R. Fagan, D.-E. McCormack, D.-D. Dionysiou, and S.-C. Pillai.** A review of solar and visible light active TiO₂ photocatalysis for treating bacteria, cyanotoxins and contaminants of emerging concern. *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2016, Vol. 42, pp. 2-14.
137. **J.-A. Rengifo-Herrera, E. Mielczarski, J. Mielczarski, N.-C. Castillo, J. Kiwi, and C. Pulgarin.** Escherichia coli inactivation by N, S co-doped commercial TiO₂ powders under UV and visible light. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2008, Vol. 84, 3-4, pp. 448-456.
138. **J.-A. Rengifo-Herrera, J. Kiwi, and C. Pulgarin.** N, S co-doped and N-doped Degussa P-25 powders with visible light response prepared by mechanical mixing of thiourea and urea. Reactivity towards E. coli inactivation and phenol oxidation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2009, Vol. 208, 2-3, pp. 109-115.

139. **V. Etacheri, G. Michlits, M.-K. Seery, S.-J. Hinder, and S.-C. Pillai.** A highly efficient TiO_2-xC_x nano-heterojunction photocatalyst for visible light induced antibacterial applications. *ACS applied materials & interfaces*. 2013, Vol. 5, 5, pp. 1663-72.
140. **E. Rokhsat, and O. Akhavan.** Improving the photocatalytic activity of graphene oxide/ZnO nanorod films by UV irradiation. *Applied Surface Science*. 2016, Vol. 371, pp. 590-595.
141. **B. Weng, M. Yang, N. Zhang, and Y. Xu.** Toward the enhanced photoactivity and photostability of ZnO nanospheres via intimate surface coating with reduced graphene oxide. *Journal of Materials Chemistry A*. Vol. 2, 24, pp. 9380-9389.
142. **A. Awad, A. Abou-Kandil, I. Elsabbagh, M. Elfass, M. Gaafar, and M. Mwafy.** Polymer nanocomposites part 1: Structural characterization of zinc oxide nanoparticles synthesized via novel calcination method. *Journal of thermoplastic composite materials*. 2015, Vol. 28, 9, pp. 1343-1358.
143. **K. Li, Y. Chen, W. Zhang, Z. Pu, L. Jiang, and Y. Chen.** Surface interactions affect the toxicity of engineered metal oxide nanoparticles toward Paramecium. *Chemical research in toxicology*. 2012, Vol. 25, 8, pp. 1675-1681.
144. **K.-H. Tam, A.-B. Djurišić, C.-M.-N. Chan, Y.-Y. Xi, C.-W. Tse, Y.-H. Leung, W.-K. Chan, F.-C.-C. Leung, and D.-W.-T. Au.** Antibacterial activity of ZnO nanorods prepared by a hydrothermal method. *Thin solid films*. 2008, Vol. 516, 18, pp. 6167-6174.
145. **Y.-W. Wang, A. Cao, Y. Jiang, X. Zhang, J.-H. Liu, Y. Liu, and H. Wang.** Superior antibacterial activity of zinc oxide/graphene oxide composites originating from high zinc concentration localized around bacteria. *ACS applied materials & interfaces*. 2014, Vol. 6, 4, pp. 2791-2798.
146. **W. Jiang, H. Mashayekhi, and B. Xing.** Bacterial toxicity comparison between nano- and micro-scaled oxide particles. *Environmental pollution*. 2009, Vol. 157, 5, pp. 1619-1625.
147. **N. Tabaja, S. Casale, D. Brouri, A. Davidson, H. Obeid, J. Toufaily and T. Hamieh.** Quantum-dots containing Fe/SBA-15 silica as "green" catalysts for the selective photocatalytic oxidation of alcohol (methanol, under visible light). *Comptes Rendus Chimie*. 2015, Vol. 18, 3, pp. 358-367.
148. **H. Zia.** KINETICS OF AMOXYCILLIN DEGRADATION IN AQUEOUS SOLUTIONS. 1977.
149. **A. Sayari, B.-H. Han and Y. Yang.** Simple synthesis route to monodispersed SBA-15 silica rods. *Journal of the American Chemical Society*. 2004, Vol. 126, 44, pp. 14348-14349.
150. **M.-M.-A. Sinthia, K. Ramamurthi, S. Mathuri, T. Manimozhi, N. Kumaresan, M.-M. Margoni and P.-C. Karthika.** Synthesis of zinc ferrite (ZnFe_2O_4) nanoparticles with different capping agents. *Int. J. Chem Tech Res*. 2015, Vol. 7, pp. 2144-2149.
151. **H. Xia, Y. Qian, Y. Fu and X. Wang.** Graphene anchored with ZnFe_2O_4 nanoparticles as a high-capacity anode material for lithium-ion batteries. *Solid State Sciences*. 2013, Vol. 17, pp. 67-71.
152. **G.-A. Olah, A. Goeppert, M. Czaun, and G. K. Surya Prakash.** Bi-reforming of methane from any source with steam and carbon dioxide exclusively to metgas ($\text{CO}-2\text{H}_2$) for methanol and hydrocarbon synthesis. *Journal of the American Chemical Society*. 2012, Vol. 135, 2, pp. 648-650.

153. **B. Coasne, F.-R. Hung, R.-J.-M. Pellenq, F. R. Siperstein, and K.-E. Gubbins.** Adsorption of simple gases in MCM-41 materials: the role of surface roughness. *Langmuir*. 2006, Vol. 22, pp. 194-202.
154. **B. Coasne, A. Galarneau, F. Di Renzo, and R.-J.- M. Pellenq.** Gas adsorption in mesoporous micelle-templated silicas: MCM-41, MCM-48, and SBA-15. *Langmuir*. 2006, Vol. 22, 26, pp. 11097-11105.
155. **K. Sing, D. Everett, R. Haul, L. Moscou, R. Pierotti, J. Rouquerol, and T. Siemieniowska.** Physical and biophysical chemistry division commission on colloid and surface chemistry including catalysis. *Pure Appl. Chem*. 1985, Vol. 57, 4, pp. 603-619.
156. **E.-P. Barrett, L.-G. Joyner, and P.-P. Halenda.** The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. *Journal of the American Chemical Society*. 1951, Vol. 73, 1, pp. 373-380.
157. **K. Michal, and M. Jaroniec.** Gas adsorption characterization of ordered organic- inorganic nanocomposite materials. *Chemistry of materials*. 2001, Vol. 13, 10, pp. 3169-3183.
158. **C. Binan.** Application de la microspectroscopie de réflexion diffuse à l'analyse de pigments rouges organiques. *CNRS*. 2002.
159. **A.-R. Zanatta.** Revisiting the optical bandgap of semiconductors and the proposal of a unified methodology to its determination. *Scientific reports*. 2019, Vol. 9, 1, pp. 1-2.
160. **J. Tauc, R. Grigorovici, and A. Vancu.** Optical properties and electronic structure of amorphous germanium. *physica status solidi*. 1966, Vol. 15, pp. 627-637.
161. **X. Teng, and H. Yang.** Effects of surfactants and synthetic conditions on the sizes and self-assembly of monodisperse iron oxide nanoparticles. *Journal of Materials Chemistry*. 2004, Vol. 14, 4, pp. 774-779.
162. **Al-Kuhaili M. F., M. Saleem and S. M. A. Durrani.** Optical properties of iron oxide (α -Fe₂O₃) thin films deposited by the reactive evaporation of iron. *Journal of alloys and compounds*. 2012, Vol. 521, pp. 178-182.
163. **H. Xia, Y. Qian, Y. Fu, and X. Wang.** Graphene anchored with ZnFe₂O₄ nanoparticles as a high-capacity anode material for lithium-ion batteries. *Solid State Sciences*. 2013, Vol. 17, pp. 67-71.
164. **W.-C. Huang, L.-M. Lyu, Y.-C. Yang, M.-H. Huang.** Synthesis of Cu₂O nanocrystals from cubic to rhombic dodecahedral structures and their comparative photocatalytic activity. *Journal of the American Chemical Society*. Vol. 134, 2, pp. 1261-1267.
165. **Dhiman M., Sharma R., Kumar V., Singhal. S.** Morphology Controlled Hydrothermal Synthesis and Photocatalytic Properties of ZnFe₂O₄ Nanostructures. *Ceramics International*. Vol. 42, 11, pp. 12594–12605.
166. **B. Dragoi, G. Laurent , S. Casale, T. Benamor, B. Lebeau, C. Boissière, F. Ribot, M. Selmane, P. Schmidt, D. Krehe, and A. Davidson.** Stability and degradation of PEO 20 PPO 70 PEO 20 triblock copolymers in mesostructured silica. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 2019, Vol. 91, 3, pp. 552-566.

167. **E.- P. Barrett, L.- G. Joyner, and P.- P. Halenda.** The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. *Journal of the American Chemical society*. 1951, Vol. 73, 1, pp. 373-380.
168. **G.-K. Williamson, and W.-H. Hall.** X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram. *Acta metallurgica* . 1953, Vol. 1, 1, pp. 22-31.
169. **livre-gravereau2012-site_biblio.pdf.**
170. **S.-M., Rodríguez.** Solar photocatalytic decomposition of pentachlorophenol dissolved in water. *Madrid: CIEMAT*. 1999.
171. **X. Li, Y. Hou, Q. Zhao, W. Teng, X. Hu, G.chen.** Capability of novel ZnFe₂O₄ nanotube arrays for visible-light induced degradation of 4-chlorophenol. *Chemosphere*. 2011, Vol. 82, 4, pp. 581-586.
172. **J. Zhang, J.-M Song, H.-L Niu, C.-J. Mao, S.-Y. Zhang, Y.-H. Shen.** ZnFe₂O₄ nanoparticles: Synthesis, characterization, and enhanced gas sensing property for acetone. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2015, Vol. 221, pp. 55-62.
173. **A.-L.-S. Coelho, A.-F. Almeida Neto, F.-F. Ivashita, G.-G. Lenzi, L.-M. Jorge, O.-A. dos Santos.** CHARACTERIZATION-PERFORMANCE OF ZnO AND ZnO/ZnFe₂O₄ CATALYST USING ARTIFICIAL AND SOLAR LIGHT FOR MERCURY (II) REDUCTION. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*. 2019, Vol. 36, 2, pp. 797-810.
174. **S.-M. Hoque, M.-S. Hossain, S. Choudhury, S. Akhter, F. Hyder.** Synthesis and characterization of ZnFe₂O₄ nanoparticles and its biomedical applications. *Materials letters*. 2016, Vol. 162, pp. 60-63.
175. **F. Donat.** Microréacteurs photocatalytiques utilisant des oxydes métalliques semi-conducteurs sensibilisés par des Quantum Dots CuInS₂/ZnS. 2017.
176. **C. Di Valentin, G. Pacchioni, and A. Selloni.** Origin of the different photoactivity of N-doped anatase and rutile TiO₂. *Physical review B*. 2004, Vol. 70, 8, p. 085116.
177. **R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, and Y. Taga.** Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides. *science*. 2001, Vol. 293, 5528, pp. 269-271.
178. **Y. Mishra, and R. Adelung.** ZnO tetrapod materials for functional applications. *Materials Today*. 2018, Vol. 21, 6, pp. 631-651.
179. **D. Tainoff.** Influence des défauts sur les propriétés optiques et électroniques des nanoparticules de ZnO. *L'université Claude Bernard - Lyon 1*. 2009.
180. **H. Chen, J. Ku, and L. Wang.** Thermal catalysis under dark ambient conditions in environmental remediation: Fundamental principles, development, and challenges. *Chinese Journal of Catalysis*. 2019, Vol. 40, 8, pp. 1117-1134.
181. **F. Rouquerol, J. Rouquerol, and K. Sing.** Adsorption by Powders and porous solids. *Academic Press*. 1999, pp. 93-115.

182. **M. Kruk, M. Jaroniec, S. Joo, and R. Ryoo.** Characterization of regular and plugged SBA-15 silicas by using adsorption and inverse carbon replication and explanation of the plug formation mechanism. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2003, Vol. 107, 10, pp. 2205-2213.
183. **H. Xia, Y. Qian, Y. Fu, and X. Wang.** Graphene anchored with ZnFe₂O₄ nanoparticles as a high-capacity anode material for lithium-ion batteries. *Solid State Sciences*. 2013, Vol. 17, pp. 67-71.
184. www.xpsfitting.com/search/label/Oxygen.
185. **C. Yang, X. You, J. Cheng, H. Zheng, and Y. Chen.** A novel visible-light-driven In-based MOF/graphene oxide composite photocatalyst with enhanced photocatalytic activity toward the degradation of amoxicillin. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2017, Vol. 200, pp. 673-680.
186. **A. Azam, A.-S. Ahmed, M. Oves, M.-S. Khan, S.-S. Habib, and A. Memic.** Antimicrobial activity of metal oxide nanoparticles against Gram-positive and Gram-negative bacteria: a comparative study. *International journal of nanomedicine*. 2012, Vol. 7, pp. 3003-3009.
187. **K. Li, Y. Chen, W. Zhang, Z. Pu, L. Jiang, and Y. Chen.** Surface interactions affect the toxicity of engineered metal oxide nanoparticles toward Paramecium. *Chemical research in toxicology*. 2012, Vol. 25, 8, pp. 1675-1681.
188. **G. Applerot, A. Lipovsky, R. Dror, N. Perka, Y. Nitzan, R. Lubart, and A. Gedanken.** Enhanced antibacterial activity of nanocrystalline ZnO due to increased ROS-mediated cell injury. *Advanced Functional Materials*. 6, 2009, Vol. 19, pp. 842-852.
189. **K. Tam, A. Djurišić, C. Chan, Y. Xi, C. Tse, Y. Leung, W. Chan, F. Leung, and D. Au.** Antibacterial activity of ZnO nanorods prepared by a hydrothermal method. *Thin solid films*. 2008, Vol. 516, 18, pp. 6167-6174.
190. **Y. Wang, A. Cao, Y. Jiang, X. Zhang, J. Liu, Y. Liu, and H. Wang.** Superior antibacterial activity of zinc oxide/graphene oxide composites originating from high zinc concentration localized around bacteria. *ACS applied materials & interfaces*. 2014, Vol. 6, 4, pp. 2791-2798.
191. **S. Kim, Y. An.** Effect of ZnO and TiO₂ nanoparticles preilluminated with UVA and UVB light on Escherichia coli and Bacillus subtilis. *Applied microbiology and biotechnology*. 2012, Vol. 95, 1, pp. 243-253.
192. **Y. Kikuchi, K. Sunada, T. Iyoda, K. Hashimoto, and A. Fujishima.** Photocatalytic bactericidal effect of TiO₂ thin films: dynamic view of the active oxygen species responsible for the effect. *Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry*. 1997, Vol. 106, 1-3, pp. 51-56.
193. **V. Sharma.** Ferrites and ferrates: Chemistry and Applications for a Sustainable Energy and Environmental Remediation ACS Symposium Series. 2016.
194. **N. Tabaja, D. Brouri, S. Casale, S. Zein, M. Jaafar, M. Selmane, J. Toufaily, A. Davidson, and T. Hamieh.** Use of SBA-15 silica grains for engineering mixtures of oxides CoFe and NiFe for Advanced Oxidation Reactions under visible and NIR. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2019, Vol. 253, pp. 369-378.

195. **A. Elizalde-Velázquez, H. Martínez-Rodríguez, M. Galar-Martínez, O. Dublán-García, H. Islas-Flores, J. Rodríguez-Flores, G. Castañeda-Peñalvo, I. Lizcano-Sanz, L.-M. Gómez-Oliván.** Effect of amoxicillin exposure on brain, gill, liver, and kidney of common carp (*Cyprinus carpio*): The role of amoxicilloic acid. *Environmental toxicology*. Vol. 32, 4, pp. 1102-1120.