



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
People's Democratic republic of Algeria
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministry of Higher Education and Scientific Research
جامعة عبد الحميد بن باديس - مستغانم
Abdel Hamid Ibn Badis University - Mostaganem
كلية العلوم والتكنولوجيا
Faculty of Sciences and Technology
قسم هندسة الطرائق
Department of Process Engineering



N° d'ordre : M2/GC/2021

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES DE MASTER ACADEMIQUE

Filière : Génie des procédés

Option : Génie Chimique

Thème

**Utilisation de procédés de traitement à base de nanoparticules.
Application à un colorant anionique**

Présenté par

ABAKAR YAYA

Soutenu le 12./07./ 2021 devant le jury composé de :

Présidente :	S. BENDENIA	Professeur	Université de Mostaganem
Examinatrice :	S. TERKHI	MCB	Université de Mostaganem
Examinatrice :	S. SLAMANI	MAB	Université de Mostaganem
Examinatrice :	Z. MEKIBES	MAA	Université de Mostaganem
Encadreur :	A. ADDOU	Professeur	Université de Mostaganem

Année universitaire 2020 - 2021

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire des Sciences et Techniques de l'environnement et de la Valorisation (STEVA) de l'Université de Mostaganem dirigé par Professeur **Fatiha ABDELMALEK**.

Je voudrais remercier tout particulièrement mon encadrant Mr **Ahmed ADDOU**, Professeur à l'Université de Mostaganem de m'avoir proposé ce sujet, pour sa disponibilité, son soutien, ses nombreux conseils, ainsi que pour le temps qu'il m'a consacré.

Je tiens à affirmer ma profonde gratitude au Professeur **Fatiha ABDELMALEK**, pour sa disponibilité et avoir mis à ma disposition, toute sa compétence et ses connaissances scientifiques, tout particulièrement pour les nombreux conseils scientifiques qu'elle m'a prodigués. Un grand merci pour tous ces contributions pour bien mener mes recherches.

J'adresse mes remerciements les plus sincères à Madame **S. BENDENIA**, Professeur à l'Université de Mostaganem pour l'intérêt qu'elle accorde à mon travail et pour avoir accepté de le juger en présidant le jury.

Je tiens à remercier Madame **S. TERKHI**, MCB à l'Université de Mostaganem d'avoir accepté de participer à ce jury. Qu'il trouve ici l'expression de ma respectueuse gratitude.

Je remercie également Madame **S. SLAMANI**, MAB à l'Université de Mostaganem et Madame **Z. MEKIBES**, MAA à l'Université de Mostaganem de m'avoir honoré par leur présence dans ce jury. Je tiens à leurs exprimer mes sincères remerciements

Je remercie particulièrement Melle **F. DAMEN**, technicienne du laboratoire STEVA. Je ne saurais oublier tous les membres du laboratoire STEVA, Mr **Belhaine**, Madame **Slamani** pour leurs encouragements et leur soutien.

Une mention spéciale à tous mes amis du laboratoire STEVA : **Amina, Sofi, Bilel, Sendid, Chayma, Sara, Abir, Fatima**, je vous dis merci pour tout ce très bon moment passé ensemble.

DEDICACES

Je dédie ce travail :

A Ma mère BATOUL ABDALLAH

A Mon père YAHYA ABAKAR

A ma tante AICHA ABDALLAH

A mon oncle HAROUN ABDALLAH

A mes frères et sœurs,

A la famille toute entière

Résumé

Les rejets chargés en colorants déversés dans l'environnement par diverses industries nécessitent un traitement efficace. Ces colorants engendrent plusieurs effets tant sur la nature que sur la santé humaine. Les industries textiles libèrent une énorme quantité d'eaux usées contenant des colorants toxiques, cancérigènes. Face à cette problématique, nous proposons un traitement utilisant des nanoparticules. La dégradation du colorant Acide Vert (AG 25) qui a fait l'objet de cette étude a été menée sous plusieurs systèmes de traitement. En présence de nanoferrite de cobalt avec et sans photocatalyseurs TiO_2 -P25 et ZnO, avec et sans irradiation ultraviolette et également avec des couplages impliquant le plasma-Glidarc. Tous ces procédés de traitement appartiennent aux Procédés d'Oxydation Avancée (POA) : la photocatalyse et le traitement par plasma-Glidarc. Ces deux POA génèrent des espèces oxydantes très réactives dont les radicaux hydroxyles dotés d'un puissant pouvoir oxydant.

Une étude comparative entre les différents procédés de traitement de l'AG25 a mis en évidence le système de traitement le plus performant.

Mots-clés : Acide Vert, AG25, dégradation photocatalytique, nanoferrite, adsorption, photocatalyse, semi-conducteurs, plasma-Glidarc.

تلخيص

تتطلب الإطلاقات المحملة بالصبغة التي يتم إطلاقها في البيئة من مختلف الصناعات معالجة فعالة. هذه الأصباغ لها تأثيرات عديدة على كل من الطبيعة وصحة الإنسان. تطلق صناعات النسيج كمية كبيرة من مياه الصرف التي تحتوي على أصباغ سامة ومسرطنة. في مواجهة هذه المشكلة، نقترح علاجًا باستخدام الجسيمات النانوية. تم إجراء تحليل صبغة الأحماض الخضراء (AG 25) التي كانت موضوع هذه الدراسة تحت عدة أنظمة معالجة. في وجود الفريت النانوي الكوبالت مع محفزات TiO_2 -P25 و ZnO وبدونها، مع أو بدون تشيع فوق بنفسجي وأيضًا مع أدوات التوصيل التي تشتمل على البلازما-Glidarc. تنتمي جميع عمليات المعالجة هذه إلى عمليات الأكسدة المتقدمة (POA): التحفيز الضوئي وعلاج البلازما-Glidarc. تولد هاتان العمليتان أنواعًا مؤكسدة شديدة التفاعل، بما في ذلك جذور الهيدروكسيل ذات القدرة المؤكسدة القوية. كشفت دراسة مقارنة بين عمليات معالجة AG25 المختلفة عن نظام المعالجة الأكثر كفاءة.

الكلمات المفتاحية: الأحماض الخضراء، AG25، التحلل الضوئي، الفريت النانوي، الامتزاز، التحفيز الضوئي، أشباه الموصلات، البلازما-Glidarc

Abstract

Dye-laden releases released into the environment from various industries require effective treatment. These dyes have several effects on both nature and human health. Textile industries release a huge amount of wastewater containing toxic, carcinogenic dyes. Faced with this problem, we propose a treatment using nanoparticles. The degradation of the Green Acid dye (AG 25) which was the subject of this study was carried out under several treatment systems. In the presence of cobalt nanoferrite with and without TiO₂-P25 and ZnO photocatalysts, with and without ultraviolet irradiation and also with couplings involving plasma-Glidarc. All of these treatment processes belong to the Advanced Oxidation Processes (POA): photocatalysis and plasma-Glidarc treatment. These two POAs generate highly reactive oxidizing species, including hydroxyl radicals with powerful oxidizing power. A comparative study between the different AG25 treatment processes revealed the most efficient treatment system.

Keywords: Green Acid, AG25, photocatalytic degradation, nanoferrite, adsorption, photocatalysis, semiconductors, plasma-Glidarc.

SOMMAIRE

Table des matières

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I	2
ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	2
I.1. DEFINITION DE NANOPARTICULE	3
I.2. NANOFERRITE	3
I.2.1. GENERALITE SUR LES NANOFERRITES	3
I.2.2. STRUCTURE DE NANOFERRITE	4
I.2.3. PROPRIETES DES NANOFERRITES SPINELLES	5
I.2.4. NANOFERRITE DE COBALT	5
I.2.5. DIFFERENTES PLACES D'APPLICATION DES NANOFERRITES [9]	5
I.2.6. ÉLABORATION DE FERRITE [10]	6
I.3. TECHNIQUES DE CARACTERISATION	7
I.3.1. SPECTROSCOPIE INFRAROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER	7
I.3.2. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE	7
I.3.3. DIFFRACTION DES RAYONS X (DRX)	7
I.3.4. ANALYSE THERMIQUE	7
I.4. L'ADSORPTION	8
I.4.1 DESCRIPTION DES INTERACTIONS ADSORBATS-ADSORBANTS [11]	8
I.5. LES COLORANTS	9
I.5.1 LES COLORANTS TEXTILES : DEFINITIONS ET STRUCTURES [12]	9
I.6. LES PROCEDES D'OXYDATION AVANCEE (POA) [11]	10
I.6.1 PROCEDES PLASMAS (PLASMA-GLIDARC) [15]	11
I.7. PHOTOCATALYSE	12
I.7.1. AVANTAGES ET INCONVENIENTS DE PHOTOCATALYSE	14
I.7.2. APPLICATION DE NANOFERRITE DE COBALT DANS LA PHOTOCATALYSE	14
CHAPITRE II	16
MATERIEL ET METHODES	16
II.1 MATERIEL ET METHODES	17
II.1.1 POLLUANT : ACIDE VERT (OU ACID GREEN 25 : AG 25)	17
II.1.2 : LA COURBE D'ETALONNAGE DU COLORANT	17
II.1.3 ÉLABORATION DE NANOFERRITE DE COBALT	18
II.1.4 ÉLABORATION DE L'OXYDE DE ZINC PAR LA METHODE DE COPRECIPITATION	21
II.1.5 ÉLABORATION DE NANOFERRITE DE COBALT DOPE AVEC L'OXYDE DE ZINC	21
II.2 DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX	22
II.2.1 LE REACTEUR PLASMA	22
II.2.2 LA PHOTOCATALYSE	23
II.3 PROTOCOLES EXPERIMENTAUX	23
II.3.1 ÉTUDE D'ADSORPTION	23

II.3.2 ÉTUDE D'ÉQUILIBRE D'ADSORPTION.....	23
II.3.3 ÉTUDE PHOTOCATALYTIQUE.....	24
II.3.4 REACTEUR GAD.....	24
II.4 TECHNIQUES D'ANALYSE.....	24
II.4.1 SPECTROPHOTOMETRE UV OPTIZEN 2120 [29].....	24
II.4.2 MESURE DU PH.....	26
II.5 EFFET DE PH SUR L'AG25.....	26
II.5.1. EFFET DE PH SUR LA SOLUTION D'AG25 NON TRAITEE.....	26
II.5.2. DETERMINATION DU POINT DE CHARGE ZERO.....	26
CHAPITRE III.....	28
RESULTATS ET DISCUSSIONS.....	28
III.1 ÉTUDE DE L'ADSORPTION DU COLORANT AG25 EN PRESENCE DE NANOFERRITE DE COBALT SEUL ET EN SYSTEMES COMBINES.....	29
III.2 DETERMINATION DU TEMPS D'ÉQUILIBRE D'ADSORPTION EN PRESENCE DE NANOFERRITE DE COBALT.....	31
III.3 ETUDE PHOTOCATALYTIQUE DE L'AG 25 SUR NANOFERRITE DE COBALT.....	32
III.3.1 OPTIMISATION DE LA QUANTITE DE NANO-COBALT SUR L'AG 25 (EFFET DE LA DOSE).....	32
III.3.2 INFLUENCE DU PH SUR LA DECOLORATION DE L'AG 25.....	33
III.3.3 ÉVOLUTION DE LA CONCENTRATION RESIDUELLE DE L'AG 25 EN PRESENCE DE NANOFERRITE DE COBALT.....	34
III.4 TRAITEMENT PHOTOCATALYTIQUE DU COLORANT AG 25 PAR LES NANOPARTICULES.....	35
III.4.1 EFFET DE LA CONCENTRATION DE ZNO SYNTHETISEE ET COMMERCIAL SUR L'AG25 EN PRESENCE D'UNE QUANTITE FIXE DE NANO-CoFe ₂ O ₄	35
III.4.2 EFFET DE LA CONCENTRATION DE NANO-CoFe ₂ O ₄ EN PRESENCE D'UNE QUANTITE FIXE DE ZNO SYNTHETISEE ET COMMERCIAL SUR L'AG25.....	36
III.4.3 EFFET DE LA CONCENTRATION DE TiO ₂ SUR L'AG25 EN PRESENCE D'UNE QUANTITE FIXE DE NANO-CoFe ₂ O ₄	37
III.4.4 EFFET DE LA CONCENTRATION DE NANO-CoFe ₂ O ₄ SUR L'AG25 EN PRESENCE D'UNE QUANTITE FIXE DE TiO ₂	37
III.5 TRAITEMENT PLASMAGENE DU COLORANT AG 25.....	38
III.5.1 L'AG 25 TRAITÉ PAR PLASMA-GLIDARC SANS PHOTOCATALYSEUR.....	38
III.5.2 TRAITEMENT DE L'AG25 PAR TiO ₂ /GAD.....	39
III.5.3 TRAITEMENT DE L'AG25 PAR ZNO/GAD.....	41
III.5.4 TRAITEMENT DE L'AG25 PAR NANO-CoFeO ₄ /GAD SANS ET AVEC UV.....	42
III.5.5 TRAITEMENT DE L'AG25 PAR NANO-CoFe ₂ O/GAD/TiO ₂ SANS ET AVEC UV.....	42
III.5.6 TRAITEMENT DE L'AG25 PAR NANO-CoFe ₂ O ₄ /GAD/ZNO SANS ET AVEC UV.....	44
III.6 EFFET CONCENTRATION DE L'AG 25.....	44
III.7 RECAPITULATIF DES RESULTATS DE TRAITEMENT DE L'AG25 PAR ADSORPTION ET PAR POA.....	45
CONCLUSION GENERALE.....	48
REFERENCES.....	50

LISTES DES ABREVIATIONS

STEVA : laboratoire des sciences et techniques de l'environnement et de la valorisation

POA : procédé d'oxydation avancé

AG 25 : acide green 25

ZnO : Oxyde de zinc

TiO₂ : dioxyde de titane

MEB : Microscopie électronique à balayage

DRX : diffractions des rayons X

ATG : analyse thermique gravimétrique

ATD : analyse thermique différentielle

GAD : réacteur Glidarc

UV : ultraviolet

BV : bande de Valence

BC : bande de conduction

PZC : point de charge zéro

PAW : plasma activated water

TPDR : traitement par post-décharge

ENH : électrode normale d'hydrogène

LISTES DES TABLEAUX

TABLEAU I. 1. QUELQUES EXEMPLES D'APPLICABILITE	6
TABLEAU I. 2. LES REACTIFS POUR LA SYNTHÈSE D'UNE FERRITE DE COBALT	6
TABLEAU I. 3. PRINCIPAUX GROUPES CHROMOPHORES ET AUXOCHROMES CLASSES PAR INTENSITE CROISSANTE.	10
TABLEAU I. 4. QUELQUES EXEMPLES DES PHOTOCATALYSEURS	13
TABLEAU III. 1. RECAPITULATIF DES RESULTATS DE TOUTES LES EXPERIENCES	46

LISTES DES FIGURES

Chapitre I

FIGURE I. 1. FERRITE HEXAGONALE DE TYPE M ET Y.....	4
FIGURE I. 2. FERRITE SPINELLE [4]	5
FIGURE I. 3. SCHEMA D'ATG ET ATD COUPLEES.....	8
FIGURE I. 4. EXEMPLE DES GROUPES CHROMOPHORES ET AUXOCHROMES DES COLORANTS DE TYPES ANTHRAQUINONES.....	10
FIGURE I. 5. PRINCIPAUX PROCEDES DE PRODUCTION DES RADICAUX HYDROXYLES.	11
FIGURE I. 6. LE PROCESSUS PHOTOCATALYTIQUE ADOPTE PAR LA LITTERATURE [22]	13

Chapitre II

FIGURE II. 1. STRUCTURE CHIMIQUE DE COLORANT ACIDE VERT 25 [27]	17
FIGURE II. 2. SPECTRES D'ABSORPTION UV-VIS. [28]	18
FIGURE II. 3. LA COURBE D'ETALONNAGE D'AG 25 A $\lambda=643\text{NM}$, $[\text{AG}25]_0=75\mu\text{MOL.L}^{-1}$	18
FIGURE II. 4. ÉLABORATION DE NANOFERRITE DE COBALT PAR COPRECIPITATION	19
FIGURE II. 5. PHOTOGRAPHIES DU PROCESSUS DE DECLENCHEMENT DE L'AUTO-COMBUSTION	20
FIGURE II. 6. PROCEDES D'ELABORATION DE NANOFERRITE DE COBALT PAR LA METHODE D'AUTO-COMBUSTION.....	21
FIGURE II. 7. SCHEMA ET PHOTOGRAPHIE DU REACTEUR GLIDARC FERME.....	22
FIGURE II. 8. LE REACTEUR PHOTOCATALYTIQUE DOTE DE SA LAMPE UV	23
FIGURE II. 9. EVOLUTION DU PH FINAL DE NAACL AVEC NANOFERRITE DE COBALT EN FONCTION DU PH INITIAL	27

Chapitre III

FIGURE III. 1. HISTOGRAMMES DE L'EFFET DE LA DOSE EN NANO-COFE2O4, ZNO ET TIO2 SUR L'AG 25 ; $[\text{AG}25]_0=75\mu\text{M}$; TEMPSCONTACT=30 MN ; PHNATUREL=7,88	30
FIGURE III. 2. COURBE D'EQUILIBRE D'ADSORPTION $[\text{AG}25]_0=75\mu\text{MOL/L}$, $[\text{NANO-COFE}2\text{O}4]=1,5\text{G.L}^{-1}$	32
FIGURE III. 3. HISTOGRAMME DE L'OPTIMISATION DE LA QUANTITE DE NANO-COFE2O4 SUR L'AG 25 ; $[\text{AG}25]_0=75\mu\text{M}$; TEMPSCONTACT=30 MN ; PHNATUREL=7,88	33
FIGURE III. 4. ÉVOLUTION DE LA DECOLORATION DE L'AG 25 EN FONCTION DU PH ; $[\text{AG}25]_0=75\mu\text{M}$; $[\text{COFE}2\text{O}4]=3\text{G.L}^{-1}$	34
FIGURE III. 5. EVOLUTION DE L'EFFET CINETIQUE SUR LA DECOLORATION DE L'AG 25 PAR PHOTOCATALYSE ; $[\text{AG}25]_0=75\mu\text{MOL}$; $[\text{COFE}2\text{O}4]=3\text{G.L}^{-1}$; PH=2,42	35
FIGURE III. 6. EFFET DE LA CONCENTRATION DE ZNO NANO ET COMMERCIAL SUR LA DECOLORATION DE L'AG 25 ; $[\text{AG}25]_0=75\mu\text{M}$; $[\text{COFE}_2\text{O}_4]=3\text{G.L}^{-1}$; TEMPSIRRADIATION=30 MN ; PHNATUREL=5,43.....	36
FIGURE III. 7. EFFET DE LA VARIATION DE COFE2O4 SUR LA DECOLORATION DE L'AG 25 ; $[\text{AG}25]_0=75\mu\text{M}$; $[\text{ZNO}]_{\text{SYNT/COM}}=3,33\text{G.L}^{-1}$; TEMPSIRRADIATION=30 MN ; PHNATUREL=6,71	36

FIGURE III. 8. EFFET DE LA VARIATION DE TiO_2 SUR LA DECOLORATION DE L'AG 25 ; $[\text{AG25}]_0 = 75 \mu\text{M}$; $[\text{COFE}_2\text{O}_4]=3,33\text{G.L}^{-1}$ TEMPS _{IRRADIATION} = 30 MN ; $\text{PH}_{\text{NATUREL}}=6,74$	37
FIGURE III. 9. EFFET DE LA VARIATION DE NANO- COFE_2O_4 SUR LA DECOLORATION DE L'AG 25 ; $[\text{AG25}]_0 = 75 \mu\text{M}$; $[\text{TiO}_2]=3,33\text{G.L}^{-1}$ TEMPS _{IRRADIATION}=30 MN ; $\text{PH}_{\text{NATUREL}}=6,74$.....}	38
FIGURE III. 10. ÉVOLUTION DE LA DECOLORATION DE L'AG 25 TRAITÉ PAR PLASMA ET POST DECHARGE EN FONCTION DU TEMPS ; $[\text{AG25}]_0 = 75 \mu\text{M}$; $\text{PH}_{\text{NATUREL}}$; (PAW), EAU DISTILLÉE + 30 S GAD + POUDRE AG 25+ TPDR (PAW) SANS UV ; (GAD), AG25 + 30 S GAD +TPDR SANS UV ET (GAD/UV) AVEC UV (45MN)+ TPDR.....	39
FIGURE III. 11. ÉVOLUTION DE LA DECOLORATION DE L'AG 25 TRAITÉ PAR PLASMA ET POST DECHARGE EN FONCTION DU TEMPS ; $[\text{AG25}]_0 = 75 \mu\text{M}$; $\text{PH}_{\text{NATUREL}}$; 30 S GAD + TPDR ($[\text{TiO}_2] = 3\text{G.L}^{-1}$) SANS UV.....	40
FIGURE III. 12. ÉVOLUTION DE LA DECOLORATION DE L'AG 25 TRAITÉ PAR PLASMA ET POST DECHARGE EN FONCTION DU TEMPS ; $[\text{AG25}]_0 = 75 \mu\text{M}$; $\text{PH}_{\text{NATUREL}}$; 30 S GAD + TPDR ($[\text{TiO}_2] = 1,5 \text{G.L}^{-1}$) SANS ET AVEC UV(45 MN)	41
FIGURE III. 13. ÉVOLUTION DE LA DECOLORATION DE L'AG 25 EN FONCTION DU TTPDR TRAITÉ PAR PLASMA ET POST DECHARGE ; $[\text{AG25}]_0=75 \mu\text{M}$; $\text{PH}_{\text{NATUREL}}$; 30S GAD ; $[\text{ZNO}]=1,5\text{G.L}^{-1}$ SANS UV ET AVEC UV (45MN)	41
FIGURE III. 14. ÉVOLUTION DE LA DECOLORATION DE L'AG 25 TTPDR TRAITÉ PAR PLASMA ET POST DECHARGE EN FONCTION DU TEMPS, AVEC ET SANS UV ; $[\text{AG25}]_0=75 \mu\text{M}$; $\text{PH}_{\text{NATUREL}}$; $M_{\text{COFE}_2\text{O}_4}=3\text{G}$	42
FIGURE III. 15. ÉVOLUTION DE LA DECOLORATION DE L'AG 25 TRAITÉ PAR PLASMA ET POST DECHARGE EN FONCTION DU TEMPS, SANS ET AVEC UV; $[\text{AG25}]_0=75 \mu\text{M}$; $\text{PH}_{\text{NATUREL}}$; $M_{\text{COFE}_2\text{O}_4}=1,5\text{G}$; $M_{\text{TiO}_2}=1,5\text{G}$	43
FIGURE III. 16. ÉVOLUTION DE LA DECOLORATION DE L'AG 25 TRAITÉ PAR PLASMA ET POST DECHARGE, SANS UV SUR EN FONCTION DU TEMPS ; $[\text{AG25}]_0=75 \mu\text{M}$; $\text{PH}_{\text{NATUREL}}$; $M_{\text{COFE}_2\text{O}_4}=0,045\text{G}$; $M_{\text{TiO}_2}=0,045\text{G}$	43
FIGURE III. 17. ÉVOLUTION DE LA DECOLORATION DE L'AG 25 TRAITÉ PAR PLASMA ET POST DECHARGE, AVEC ET SANS UV EN FONCTION DU TEMPS ; $[\text{AG25}]_0 = 75 \mu\text{M}$; $\text{PH}_{\text{NATUREL}}$; $M_{\text{COFE}_2\text{O}_4}=1,5\text{G}$; $M_{\text{ZNO}}=1,5\text{G}$	44
FIGURE III. 18. ÉTUDE DE L'INFLUENCE DE LA CONCENTRATION DE L'AG25 PAR PHOTOCATALYSE, $M_{\text{COFE}_2\text{O}_4}=0,1\text{G}$; $M_{\text{ZNO}}=0,3\text{G}$; $M_{\text{TiO}_2}=0,3\text{G}$	45

Introduction générale

La nécessité d'utilisation des colorants dans plusieurs secteurs (cosmétique, produits alimentaire, les industries textiles, pharmaceutique) pour améliorer la vie de l'être humain cause une pollution dans notre environnement et plus particulièrement de l'eau. La pollution des eaux est un problème majeur qui est à prendre au sérieux. Les colorants sont subdivisés en plusieurs classes (colorants azoïques, colorants anthraquinoniques, colorants diphenylméthane et triphenylméthane, colorants indigoïdes, colorants nitrés et nitrosés). Le colorant de notre étude fait partie des colorants anthraquinoniques, c'est l'Acide Green (AG 25 ou acide vert).

Avec le temps plusieurs techniques de traitement des eaux usées sont apparues à savoir, les méthodes biologiques, les méthodes physiques (adsorption sur les phases solides ; coagulation-floculation ; techniques membranaires), les méthodes chimiques, l'oxydation classique et les Procédés d'oxydation avancée (POA) basés sur la génération d'un radical $\cdot\text{OH}$ capables de dégrader et minéraliser les molécules polluantes.

Les POA choisis pour notre travail sont la photocatalyse et le plasma-Glidarc, ainsi que le couplage de ces deux procédés. Parmi, les photocatalyseurs étudiés, il y a les nanoparticules de type nanoferrites et les semi-conducteur (ZnO et TiO_2).

Les recherches menées dans le laboratoire des sciences et techniques de l'environnement et de la valorisation (STEVA) où s'est déroulé mon stage de fin d'études s'orientent vers l'élaboration de nanoferrites et leurs applications dans le traitement des eaux. Les traitements visent de nombreux polluants (colorants, lixiviat, phénol, BPA, etc.).

Le mémoire est structuré en une introduction, trois chapitres, une conclusion et des références. Le chapitre I consacré à une étude bibliographique sur les nanoparticules, les nanoferrite, la photocatalyse, les colorants ainsi que leurs domaines d'applications.

Le chapitre II présente le matériel et les méthodes d'élaboration de nanoferrite de cobalt et les différents photocatalyseurs, la technique d'analyse, le dispositif photocatalytique et le réacteur Glidarc.

La chapitre III renferme les résultats et les discussions sur la décoloration de l'Acide vert (AG 25) en présence de nanoferrite de cobalt ($\text{nano-CoFe}_2\text{O}_4$) et des photocatalyseurs (ZnO et TiO_2) employés séparément ou en systèmes combinés. Les traitements ont également concerné les couplages procédé photocatalytique/plasma-Glidarc.

Chapitre I

Etude bibliographique

L'état de l'art, ci-après, concerne, les nanoparticules, plus particulièrement les nanoferrites dont la structure, les propriétés, la synthèse et les applications ont été abordées. Nous avons également donné quelques généralités sur l'adsorption, les colorants, les procédés d'oxydation avancée (POA). Parmi les POA, nous avons présenté le plasma-Glidarc, la photocatalyse et les deux semi-conducteurs dioxyde de titane (TiO_2) et Dioxyde de zinc (ZnO) qui ont été utilisés dans notre travail.

I.1. Définition de nanoparticule

La nanoparticule est une particule de très petite taille à l'ordre de nanomètre. Elle est comprise entre 1 à 100nm de diamètre. La miniaturisation de ces particules à un effet positif très remarquables sur les propriétés physico-chimiques. Plus le matériau est sous forme nanométrique plus ses propriétés (réactivité chimique, fluorescence) sont largement efficaces. C'est une nouvelle technologie qui date de 1990, très utilisée de nos jours dans divers domaines à savoir : la médecine, l'alimentation, la cosmétique, l'énergie, transport terrestre, etc.

La diversité de nanoparticule se situe selon leur nature chimique :

- Les semi-conducteurs ;
- Les métaux ;
- Les polymères ;

Les nanoparticules sont mises en place par plusieurs procédés, par voie physique (l'irradiation ionique ou électronique, la décomposition catalytique), par voie chimique (technique sol-gel, coprécipitation chimique) et par voie mécanique (le broyage à haute énergie).

I.2. Nanoferrite

I.2.1. Généralité sur les nanoferrites

Les ferrites sont formées à base d'oxyde. Ils sont constitués de fer et de l'oxygène.

D'après Roger VAUTIER [1], Les ferrites sont des matériaux magnétiques très utilisés dans les techniques de télécommunications, tant pour le matériel destiné au grand public (radio, télévision) que pour le matériel professionnel (faisceaux hertziens, radar). Ce sont des céramiques à base d'oxydes, ce qui les différencie nettement des métaux ou des alliages magnétiques. Ils ont des compositions chimiques diverses, qui permettent d'obtenir des propriétés magnétiques fort différentes, depuis celles des matériaux très doux, jusqu'à celles des aimants permanents, en passant par celles des matériaux qui furent utilisés pour les mémoires des premiers ordinateurs. Les ferrites ont avantageusement remplacé les alliages métalliques dans un certain nombre d'applications, mais ils ont aussi conduit à des réalisations entièrement nouvelles.

Parmi ces nanoferrites, on trouve des nanoferrites de Mg, Zn, Co, Al, etc. on distingue deux classes de ferrite, dur et doux. Les ferrites douces mises en place au laboratoire ont une propriété supérieure.

I.2.2. Structure de nanoferrite

On dénombre 3 structures de nanoferrite :

- a. La structure grenat ($M_3Fe_5O_{12}$) ; [2]

Il existe une autre classe de ferrites appelés ferrites grenat, qui ont la formule générale $3M_2O_3 \cdot 5Fe_2O_3$ ou deux unités de $Me_3Fe_2(FeO_4)_3$ où Me représente la terre rare trivalente ou une terre rare magnétique comme l'ytterbium. Dans la structure cristalline orthorhombique des grenats, les cations trivalents (y compris les terres rares et Fe^{3+}) occupent les sites tétraédriques, octaédriques ou dodécaédriques.

- b. La structure hexagonale ($MFe_{12}O_{19}$) ; [3]

Encore appelé hexa-ferrite est constitué de 6 types de ferrite : M, Z, Y, W, X, U

- M- $BaFe_{12}O_{19}$, $SrFe_{12}O_{19}$;
- Z- $Ba_2Co_2Fe_{24}O_{41}$;
- Y- $Ba_2Co_2Fe_{12}O_{22}$;
- W- $BaCo_2Fe_{16}O_{27}$;
- X- $Ba_2Co_2Fe_{28}O_{46}$;
- U- $Ba_2Co_4Fe_{36}O_{60}$;

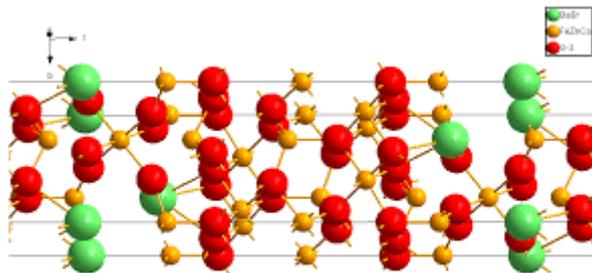


Figure I. 1. Ferrite hexagonale de type M et Y

- c. La structure spinelle

Elle était découverte par Bragg et Nishikawa. Avec une formule chimique MFe_2O_4 , où M peut être Co^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} . On distingue 2 sites dont : tétraédriques et octaédriques désigné respectivement par A et B.

Il existe 3 catégories des spinelles : Les spinelles alumineux, les spinelles ferrites et les spinelles chromites ;

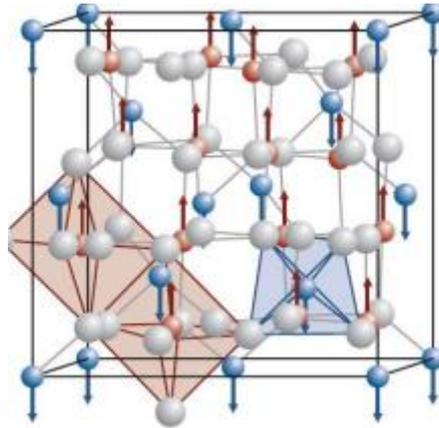


Figure I. 2. Ferrite spinelle [4]

I.2.3. Propriétés des nanoferrites spinelles

Les spinelles sont composés de plusieurs propriétés : magnétiques, optiques, électroniques et optoélectroniques.

I.2.4. Nanoferrite de cobalt

La nanoferrite de cobalt fait partie des nanoferrites de forme spinelles. Une des première nanoferrite efficace et avec un rendement considérable. Les ferrites de cobalt ont attiré l'attention de nombreux groupes de recherche du fait de leur sensibilité à différents gaz, de leur activité catalytique intéressante pour différentes réactions, alliées à un faible coût de production et une excellente stabilité chimique et une faible toxicité [5][6][7];

Les spinelles contenant des ions divalents et trivalents sont classés par rapport au spinelle $MgAl_2O_4$ selon que le cation divalent occupe les sites A ou les sites B. lorsque le cation divalent occupe les sites A, le spinelle est dit « normale » ou encore « direct » exemple $ZnFe_2O_4$ ($(Zn^{2+})_A[Fe_2^{3+}]_BO_4$). Lorsque le cation divalent occupe les sites B, le spinelle est dit « inverse ».

Barth et Posnjak [8] ont montré que la distribution d'ions peut se faire d'une autre façon, c'est-à-dire que les cations M^{2+} occupent la moitié des sites octaédriques tandis que les ions Fe^{3+} se répartissent pour moitié dans les sites A et pour l'autre moitié dans les sites B. Les spinelles tels que les ferrites de cobalt $CoFe_2O_4$ possèdent une distribution ionique de cette nature, sont appelées spinelles inverses et la représentation de la ferrite de cobalt avec la distribution des cations peut s'écrire $(Fe^{3+})_A(Fe^{3+}Co^{2+})_BO_4^{2-}$;

I.2.5. Différentes places d'application des nanoferrites [9]

Un aperçu sur l'utilisation de nanoparticule est montré dans le tableau suivant.

Tableau I. 1. Quelques exemples d'applicabilité

Cosmétique	Pâtes à dentifrices, les différents crèmes
Agro-alimentaire	Les additifs
Défense	Système de surveillance miniaturisé, DéTECTEURS d'agents chimiques et biologiques
Aéronautique	Allègement des matériaux, détecteurs de glace sur les ailes d'avion
Chimie et matériaux	Inhibiteurs de corrosion
Environnement et écologie	Production d'eau ultrapure à partir d'eau de mer
Caoutchouc et matières plastiques	Diminution des effets sonores
Traitement des eaux	Adsorption, photocatalyse

I.2.6. Élaboration de ferrite [10]

L'élaboration d'une ferrite peut se faire par plusieurs méthodes, et qui se diffère par leurs réactifs. Chaque méthode peut avoir une spécificité plus remarquable que l'autre, soit le coût ou le moins de perte de produits à récupérer. Ces méthodes sont :

- Méthode de Combustion,
- Méthode Coprécipitation,
- Méthode Sol-gel,
- Méthode Mécanosynthèse
- Méthode Précipitation
- Méthode Hydrothermale

Les réactifs utilisés dans certaines méthodes d'élaboration de nanoferrite de cobalt sont comme suit :

Tableau I. 2. Les réactifs pour la synthèse d'une ferrite de cobalt

Les méthodes	Les réactifs
Co précipitation	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Combustion	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
Précipitation	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

	CoCl ₂ .4H ₂ O
Sol-gel	Co(NO ₃) ₂ .6H ₂ O Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O

Dans notre étude, les nanoferrites de cobalt ont été synthétisés par la méthode de coprécipitation et de combustion. Et qui seront détaillée dans le chapitre suivant.

I.3. Techniques de caractérisation

I.3.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans l'échantillon.

I.3.2. Microscopie électronique

a) Microscopie électronique à transmission

La microscopie électronique en transmission est un outil indispensable dans l'étude des matériaux. L'utilisation des électrons par rapport aux photons permet d'améliorer la résolution. Son principe repose sur l'utilisation d'un faisceau d'électrons accélérés à une grande vitesse et focalisé sur l'échantillon étudié par des bobines créant un champ magnétique de l'ordre du tesla.

b) Microscopie électronique à balayage

Le microscope électronique à balayage (MEB) est un appareil d'analyses, pouvant fournir rapidement des informations sur la morphologie et la composition chimique d'un objet solide.

I.3.3. Diffraction des Rayons X (DRX)

C'est une technique qui permet de déterminer la forme cristalline et la taille des matériaux. Ces matériaux peuvent être des métaux, des céramiques ou des alliages. Ainsi, la DRX enregistre les données sous forme d'une diffractogramme et qui présente des types des pics. Ces pics sont différenciés par : leur position, largeur et intensité.

- Largeur de pic : la taille et forme du cristallite ;
- Position du pic : analyse qualitative (découverte de la phase cristalline) ;
- Intensité du pic : analyse quantitative (découvrir le placement des atomes dans la maille cristalline).

I.3.4. Analyse Thermique

a) L'Analyse Thermique Gravimétrique :

C'est une technique qui nous permettra de déterminer la variation de la masse du matériau en fonction de la température et du temps.

b) L'Analyse Thermique Différentielle :

C'est la variation de la température qui se déroule entre l'échantillon et une indication fixée. Cette analyse nous fait savoir s'il y aura une cristallisation ou oxydation.

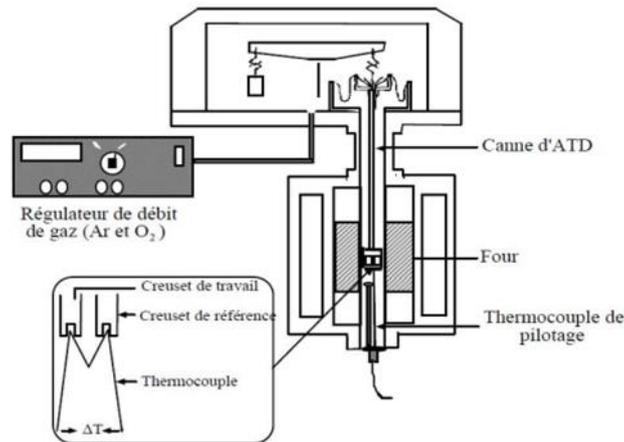


Figure I. 3. Schéma d'ATG et ATD couplées

I.4. L'adsorption

Elle est définie comme une fixation à la surface d'un solide, des atomes, d'un gaz ou d'une substance liquide. Les matières fixées à la surface sont appelées des adsorbats et le solide adsorbant.

I.4.1 Description des interactions adsorbats-adsorbants [11]

Le phénomène d'adsorption est lié à la surface des solides sur lesquelles existent des forces de nature physique et/ou chimique, impliquant diverses formes d'interactions entre l'adsorbat et l'adsorbant. Ceci explique la différence entre la physisorption, la chimisorption et la complexation de surface.

a. L'adsorption physique ou physisorption

L'adsorption physique consiste à fixer l'adsorbat par des forces intermoléculaires, telles les forces de Van der Waals et les interactions électrostatiques, pour les adsorbants ayant une structure ionique. Elle se produit sans modification significative de la structure moléculaire de l'adsorbat et est réversible. C'est pourquoi les procédés d'adsorption industriels utilisent des matériaux faisant intervenir généralement des phénomènes d'adsorption physique.

b. L'adsorption chimique ou chimisorption

L'adsorption chimique résulte d'une réaction chimique avec formation de liaisons covalentes entre les molécules d'adsorbat et la surface de l'adsorbant. Par la surface de l'adsorbant, il faut entendre les surfaces externe et interne engendrées par le réseau de pores et cavités à l'intérieur de l'adsorbant. L'énergie de liaison est beaucoup plus forte que dans le cas de l'adsorption physique et le processus est beaucoup moins réversible et même parfois irréversible.

I.5. Les colorants

L'utilisation massive des colorants et leurs rejets dans la nature, provoquent la pollution de l'environnement. Pour minimiser leur effet sur l'environnement, on est contraint de les traiter avec efficacité. Les colorants sont utilisés dans plusieurs domaines : préparation d'encre, cosmétique, textile, denrée alimentaire, etc.

On distingue plusieurs familles des colorants qui sont : azoïques, anthraquinoniques, indigoïdes...ils peuvent être naturels (extraits de matières minérales ou organiques) ou issus de la synthèse chimique.

Les colorants de synthèse ont progressivement supplanté les colorants naturels. Les recherches, menées depuis le milieu du XIXe siècle, ont débouché sur la fabrication de très nombreuses familles de colorants, où l'on trouve souvent des imitations de la structure chimique des colorants naturels.

I.5.1 Les colorants textiles : définitions et structures [12]

Un colorant doit posséder, outre sa couleur propre, la propriété de teindre. Cette propriété résultant d'une affinité particulière entre le colorant et la fibre est à l'origine des principales difficultés rencontrées lors des traitements. En effet, selon le type d'application et d'utilisation, les colorants synthétiques doivent répondre à un certain nombre de critères afin de prolonger la durée de vie des produits textiles sur lesquels ils sont appliqués : résistance à l'abrasion, stabilité photolytique des couleurs, résistance à l'oxydation chimique (notamment les détergents) et aux attaques microbiennes.

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophores, la molécule colorante étant le chromogène (Figure I.4). Plus la facilité du groupe chromophore à donner un électron est grande, plus la couleur sera intense (groupes chromophores classés par intensité décroissante dans le tableau I.3).

Tableau I. 3. Principaux groupes chromophores et auxochromes classés par intensité croissante.

Groupes chromophores	Groupes auxochromes Groupes donneurs d'électrons
Azo (-N=N-)	Amino (-NH ₂)
Nitroso (-N=O)	Méthylamino (-NHCH ₃)
Carbonyle (>C=O)	Diméthylamino (-N(CH ₃) ₂)
Vinyle (-C=CH ₂) ou méthine (>C=)	Hydroxyle (-OH)
Nitro (-NO ₂)	Alkoxy (-OR)
Thiocarbonyle (>C=S)	

D'autres groupes d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur dû au chromophore : ce sont les groupes auxochromes (Figure I.4).

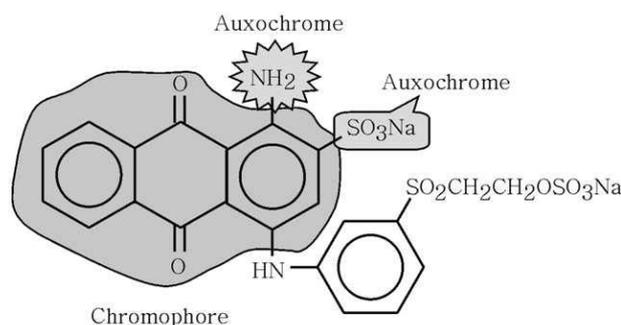


Figure I. 4. Exemple des groupes chromophores et auxochromes des colorants de types anthraquinones.

Les chromophores sont des groupes aromatiques (électrons π délocalisés), conjugués (liaisons π), comportant des doublets non liants (électrons n) ou des complexes de métaux de transition. De manière générale, les colorants consistent en un assemblage de groupes chromophores, auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, pérylène, etc.). Lorsque le nombre de noyaux aromatiques augmente, la conjugaison des doubles liaisons s'accroît et le système conjugué s'élargit. [13] [14]

I.6. Les procédés d'oxydation avancée (POA) [11]

Les POA regroupent des méthodes chimiques, photochimiques ou électrochimiques. Le développement de ces méthodes est en plein essor depuis environ trois décennies. Ces méthodes de traitement consistent à dégrader les molécules de colorants en CO₂ et H₂O au moyen du rayonnement UV en présence d'hydrogène peroxyde. Ainsi, les POA sont tous basés sur la production et l'utilisation in situ d'un puissant oxydant (figure I.5), le radical hydroxyle (\cdot OH), pouvant être produit par quatre procédés :

- la photolyse de l'eau, qui comporte la photolyse directe et la photolyse indirecte. La photolyse directe consiste en l'irradiation de l'effluent par un rayonnement UV ou visible de longueur d'onde appropriée ;
 - la photolyse indirecte consiste à irradier l'eau à traiter en présence de peroxyde d'hydrogène ;
 - le procédé Fenton H_2O_2/Fe^{2+} ;
 - la photocatalyse, qui regroupe la photocatalyse homogène et la photocatalyse hétérogène.
- Nous allons présenter la photocatalyse hétérogène qui a été utilisée dans notre étude.

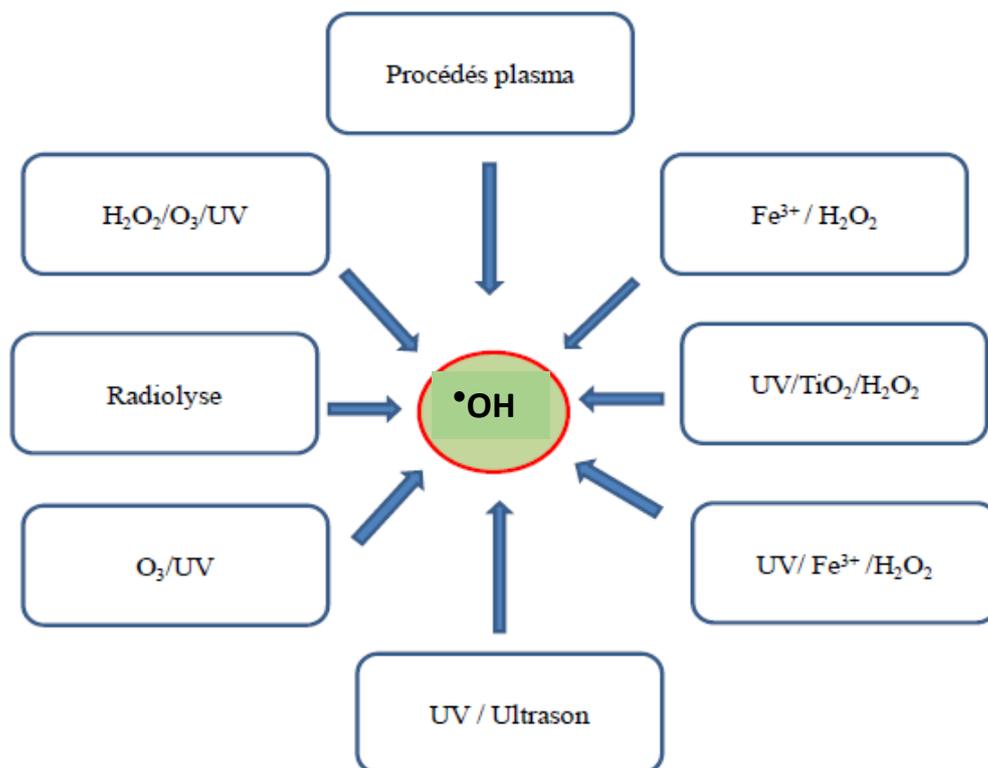
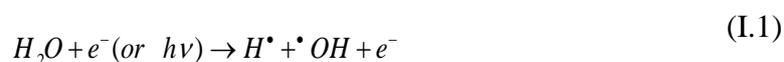


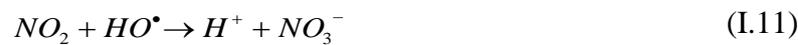
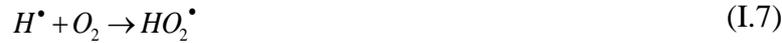
Figure I. 5. Principaux procédés de production des radicaux hydroxyles.

I.6.1 Procédés plasmas (plasma-Glidarc) [15]

Le plasma se définit comme un milieu ionisé qui s'obtient en faisant circuler un gaz (neutre) entre deux électrodes reliées à une source haute tension. Ce procédé permet de générer en fonction du gaz vecteur, une large gamme d'oxydants très réactifs.

La réactivité du plasma type Glidarc (GAD) est due à la formation d'espèces chimiques très oxydantes telles que $\cdot OH$, $\cdot NO$, NO_2 , $HO_2\cdot$, H_2O_2 , $O\cdot$, NO_2^- , NO_3^- générées comme suit:





Les espèces les plus réactives sont les radicaux hydroxyles $\bullet OH$ en raison de leur potentiel d'oxydation élevé $E^\circ(\bullet OH / H_2O) = 2,8V / SHE$ qui compte parmi les potentiels oxydants les plus forts dans l'eau [16].

L'oxydation des molécules polluantes par plasma peut s'opérer en phase gazeuse, en phase liquide, en phase solide ou en milieu diphasique. Cette souplesse permet donc de traiter des cibles variées (air, liquide et sol). En ce qui concerne le traitement des liquides par le procédé plasma, sa non sélectivité vis à vis des polluants, fait qu'on l'utilise pour des polluants organiques de natures variées.

Parmi les décharges électriques à pression atmosphérique, on trouve la décharge couronne, la Décharge à Barrière Diélectrique et la décharge Glidarc etc.

- La décharge « Glidarc »

Développé par Czertnichwski [17] et Lesieur et al [18], le Glidarc s'obtient en appliquant une ddp (différence de potentiel) alternative ou continue, généralement élevée, entre deux électrodes de profils continûment divergents et disposées systématiquement autour d'un jet de gaz.

I.7. Photocatalyse

Elle est définie comme étant une accélération de la vitesse d'une réaction chimique sous l'action de la lumière en présence d'un semi-conducteur appelé photocatalyseur [19][20][21].

Elle présente une forte activité dégradante et la minéralisation des organiques. Parmi ses inconvénients on peut faire part de, pas d'activité photocatalytique sans l'ultraviolet (UV). La performance d'un catalyseur se résume sur : sa sélectivité (orientation), l'activité (vitesse) et sa stabilité.

La photocatalyse c'est l'irradiation d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction en passant par la bande interdite, en créant un trou appelé h^+ dans la BV et un électron e^- dans la bande de conduction (figure I.6).

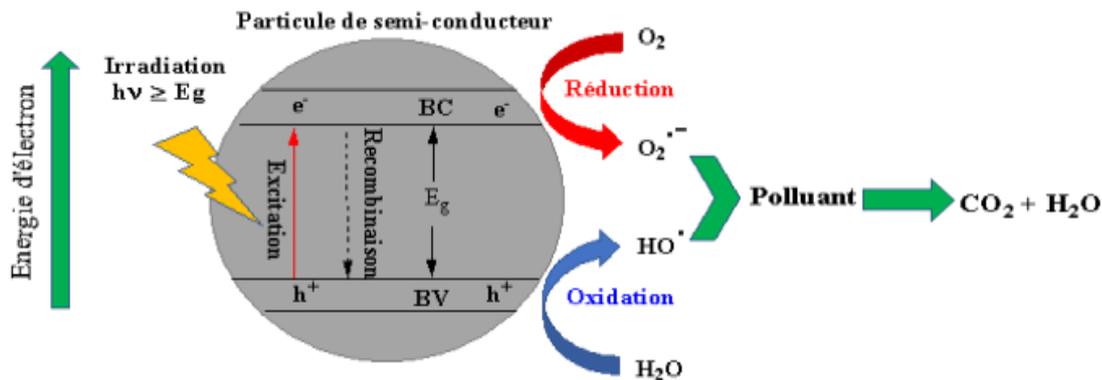


Figure I. 6. Le processus photocatalytique adopté par la littérature [22]

La photocatalyse est une méthode d'excitation des photons d'un semi-conducteurs. Et se déroule selon 5 étapes [23] :

- Transfert des réactifs de la phase fluide à la surface du solide activé par la lumière ;
- Adsorption du réactif à la surface du photocatalyseur : elle peut être classée en deux familles ;
- Réaction de la molécule adsorbée ;
- Désorption des produits de réaction ;
- Transfert des produits vers la phase fluide

On dénombre plusieurs types de photocatalyseurs qui sont entre autres :

Tableau I. 4. Quelques exemples des photocatalyseurs

Dioxyde de cérium	CeO ₂
Dioxyde de zirconium	ZrO ₂
Oxyde de zinc	ZnO
Dioxyde de titanium	TiO ₂
Dioxyde d'étain	SnO ₂

Sulfure de cadmium	CdS
Oxyde de vanadium (V)	V ₂ O ₅

Les paramètres qui peuvent influencer sur la photocatalyse hétérogènes sont nombreux et qui sont entre autres : la température, la longueur d'onde, le pH, le flux photonique, la concentration du polluant et la concentration du catalyseur.

I.7.1. Avantages et Inconvénients de photocatalyse

a) Avantage :

- Une faible consommation d'énergie ;
- Fonctionnement à température et pression ambiante ;
- Elle présente une minéralisation totale (formation de H₂O et CO₂).

b) Inconvénients :

- L'efficacité et la durée de vie de la lampe limitée ;
- Pas d'activé photocatalytique sans l'ultraviolet.

I.7.2. Application de nanoferrite de cobalt dans la photocatalyse

Parmi tous ces photocatalyseurs, le TiO₂ et le ZnO ont une grande efficacité photocatalytique qui leur donne une place de choix parmi les techniques de traitement des eaux.

Étant donné que le processus photocatalytique est basé sur la génération de paires d'électron /trou au moyen d'un rayonnement à bande interdite, le couplage de différents oxydes semi-conducteurs semble utile pour obtenir une séparation plus efficace des paires d'électron / trou sous irradiation et, par conséquent, une activité photocatalytique plus élevée [24][25].

Dans notre étude, nous avons étudié le procédé de traitement adsorption-dégradation photocatalytique des nanoferrites de cobalt avec et sans les photocatalyseurs ZnO et TiO₂

a) Le dioxyde de titane (TiO₂)

Le TiO₂ est un semi-conducteur qui est caractérisé par son faible coût, son efficacité photocatalytique et non corrodable est le plus utilisé. D'où son applicabilité dans plusieurs domaines qui sont : traitement de l'air, traitement de l'eau, surface antibactérienne, surface auto-nettoyant. Le nanoferrite de cobalt est dopé au titanate. La synthèse de TiO₂ s'effectue par un processus hydrothermal. Le TiO₂ est divisé en trois polymorphes différentes : anatase (quadratique), rutile (tétragonale) et métastable brookite (orthorhombique). Le TiO₂ utilisé dans notre étude est le DEGUSSA P25 qui est composé de 80% d'Anatase et 20% de Rutile. Sa taille de cristallite est estimée à 30nm et sa surface spécifique de 50 m²/g.

b) L'oxyde de Zinc (ZnO)

L'oxyde de zinc présente les mêmes caractéristiques que le TiO_2 , mais il est plus corrodable. Son utilisation réside dans le fait qu'il absorbe une fraction importante du spectre solaire, plus de quanta de lumière que le TiO_2 [26]. Le ZnO a été utilisé comme un transducteur dans les récepteurs de radio sans fil dans les années 1920, avant de subir un essor considérable dans les années 1970 dans les domaines de l'industrie chimique et pharmaceutique (peinture, crèmes solaires). Nous avons utilisé pour notre travail deux types de ZnO l'un commercial et l'autre synthétisé. Il existe plusieurs méthodes pour la synthèse de l'oxyde de zinc, dans notre étude nous avons opté pour la méthode de coprécipitation présentée dans le chapitre suivant.

Chapitre II

Matériel et méthodes

Dans ce chapitre, nous avons présenté les synthèses d'élaboration de nanoferrite de cobalt par la méthode de combustion et la méthode de coprécipitation, les techniques analytiques et les différentes méthodologies adoptées pour les traitements photocatalytique et plasmagènes et leur couplage.

II.1 Matériel et méthodes

II.1.1 Polluant : acide vert (ou Acid Green 25 : AG 25)

Encore appelé acide vert ou AG 25, c'est un colorant très utilisé dans le monde industriel. Il fait partie des colorants anthraquinoniques, utilisé dans les industries textiles, pharmaceutiques. C'est une poudre vert foncé, soluble dans l'eau et inodore. Avec sa formule chimique ($C_{28}H_{20}N_2Na_2O_8S_2$) et une masse molaire de 622,58g/mol. Les colorants ont plusieurs impacts dans notre société, lié à leurs toxicités, leur effet polluant. La structure chimique de ce polluant est représentée comme suit dans la figure (II.1) :

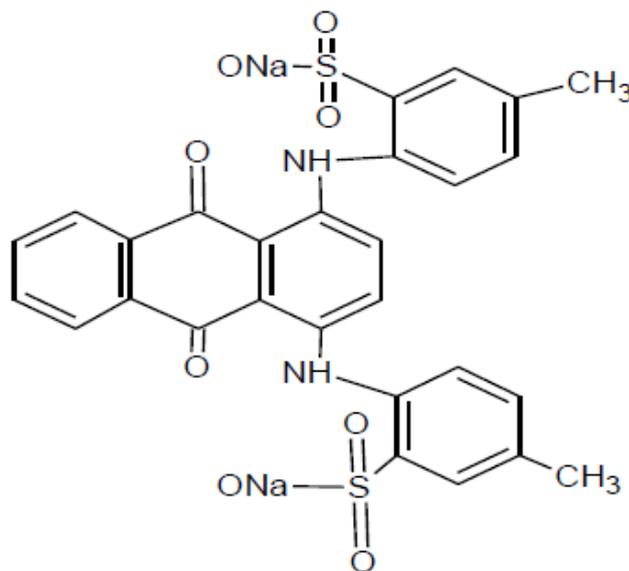


Figure II. 1. Structure chimique de colorant acide vert 25 [27]

II.1.2 : la courbe d'étalonnage du colorant

Un balayage a été effectué dans un spectrophotomètre UV/Visible afin de déterminer la longueur d'onde maximale d'absorption d'AG 25.

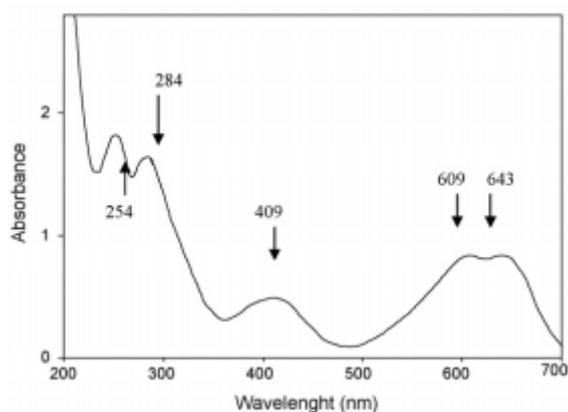


Figure II. 2. Spectres d'absorption UV-vis. [28]

Pour établir la courbe d'étalonnage, une solution mère d'AG 25 de $100\mu\text{mol.L}^{-1}$ a été préparé. Ensuite on prépare 6 solutions diluées de 5 ; 10 ; 20 ; 40 ; 80 ; 100 μM . L'analyse de ces différentes solutions est effectuée dans un spectrophotomètre UV/Visible.

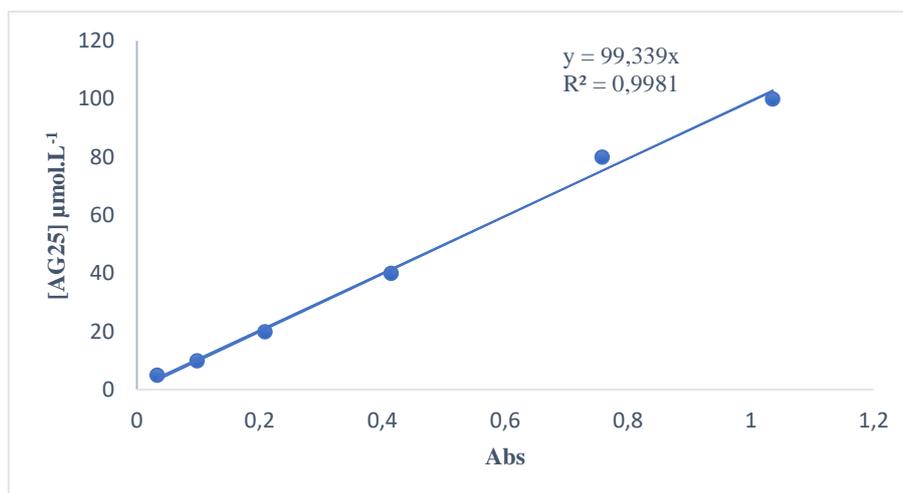


Figure II. 3. La courbe d'étalonnage d'AG 25 à $\lambda=643\text{nm}$, $[\text{AG}25]_0 = 75\mu\text{mol.L}^{-1}$

Ce coefficient de régression $R^2=0,9981$ explique le bon ajustement linéaire. Cette courbe nous permettra de déterminer les concentrations de différents tableaux ci-dessous par l'équation de la droite $Y=99,339x$. avec Y comme concentration et (x) est remplacé par l'absorbance.

II.1.3 Elaboration de nanoferrite de Cobalt

a. Méthode de coprécipitation

On dissout la masse appropriée de nitrate de cobalt et du chlorure de Fer dans 100 mL de l'eau distillée, ensuite la solution est agitée par un agitateur mécanique à une température de 62°C . Puis on ajuste le pH du mélange par la soude caustique (NaOH), pour avoir un pH qui se situe entre 9-13. Après avoir ajusté le pH, nous avons procédé à un chauffage pendant 30 minutes à une température de 72°C pour obtenir le CoFe_2O_4 en cristaux. La suspension obtenue est ensuite

filtrée et lavée par l'eau distillée à l'aide d'une pompe jouant le rôle d'aspirateur, jusqu'à obtention d'un pH neutre. Le précipité ainsi obtenu est séché dans une étuve durant toute une nuit à 100°C et calciné pendant 5h à une température de 400°C pour avoir le CoFe_2O_4 nanocristallin. Le CoFe_2O_4 nanocristallin est ensuite broyé pour donner une poudre appelée nanoferrite de Cobalt. L'illustration de ce procédé est donnée dans une figure II.4.

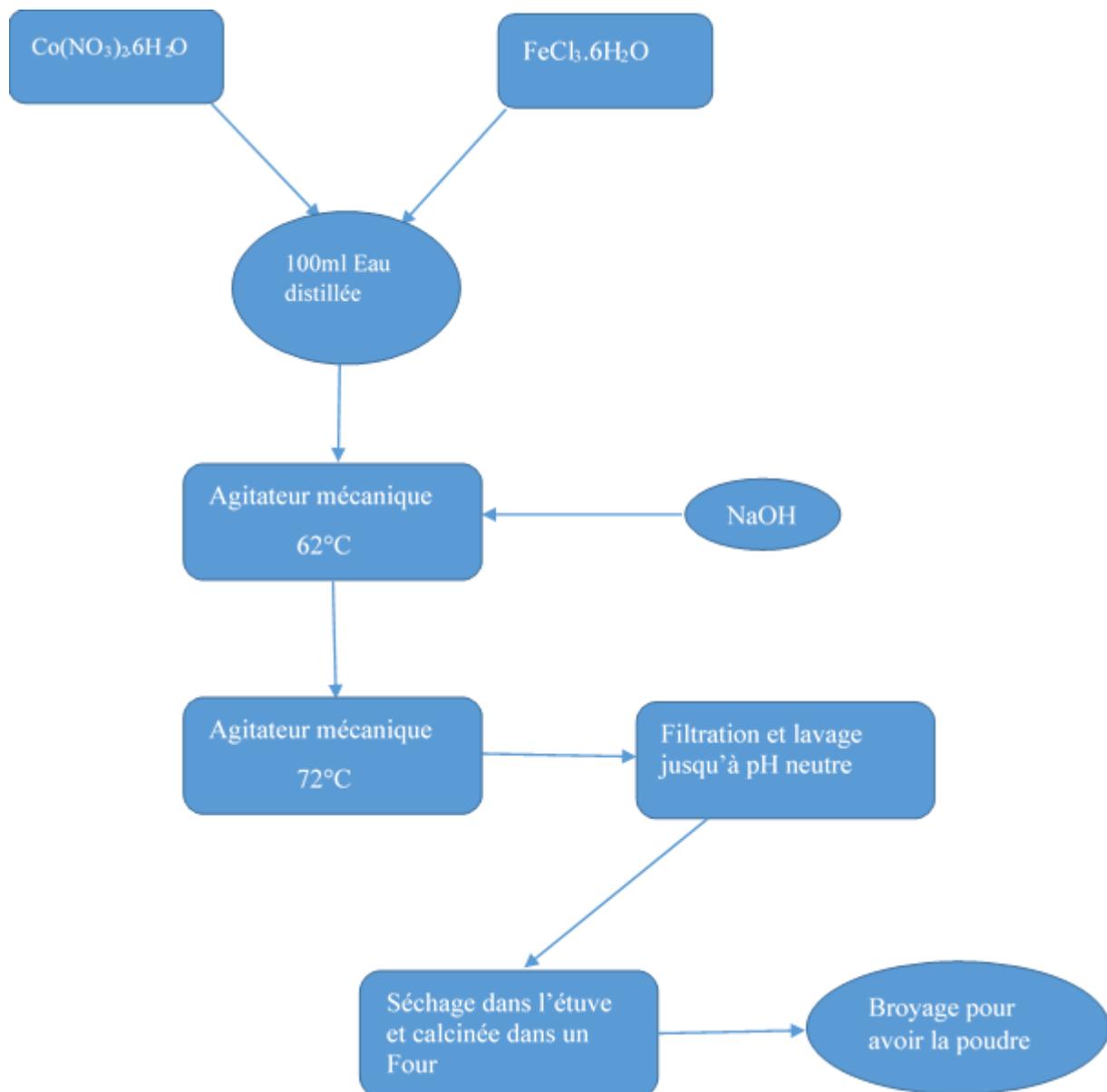


Figure II. 4. Élaboration de nanoferrite de cobalt par coprécipitation

b. Méthode d'auto-combustion

Pour élaborer la nanoferrite de cobalt par la méthode d'auto-combustion (figure II.6), on mélange les 3 précurseurs qui sont le nitrate de cobalt, le nitrate de fer et l'acide citrique dans peu d'eau distillée. Ensuite on ajuste le pH par l'ammoniaque en agitant jusqu'à avoir un pH

entre 5-6. La solution ajustée est chauffée jusqu'à évaporation totale, puis on constate la formation d'un gel. Le gel est de suite chauffée jusqu'au déclenchement d'une auto-combustion à une température de 350°C environ qui forme des cristaux de CoFe_2O_4 (voir photographies de la figure II.5). Les cristaux obtenus sont broyés à l'aide d'un mortier en Agate, puis séché dans une étuve à une température de 105°C avant de le faire passer dans un four à 600°C pendant 5 heures pour obtenir le nanoferrite de cobalt. La réaction qui donne cette nanoferrite de Cobalt est :



Ci-dessous quelques images du gel et du déclenchement de l'auto-combustion.



Figure II. 5. Photographies du processus de déclenchement de l'auto-combustion

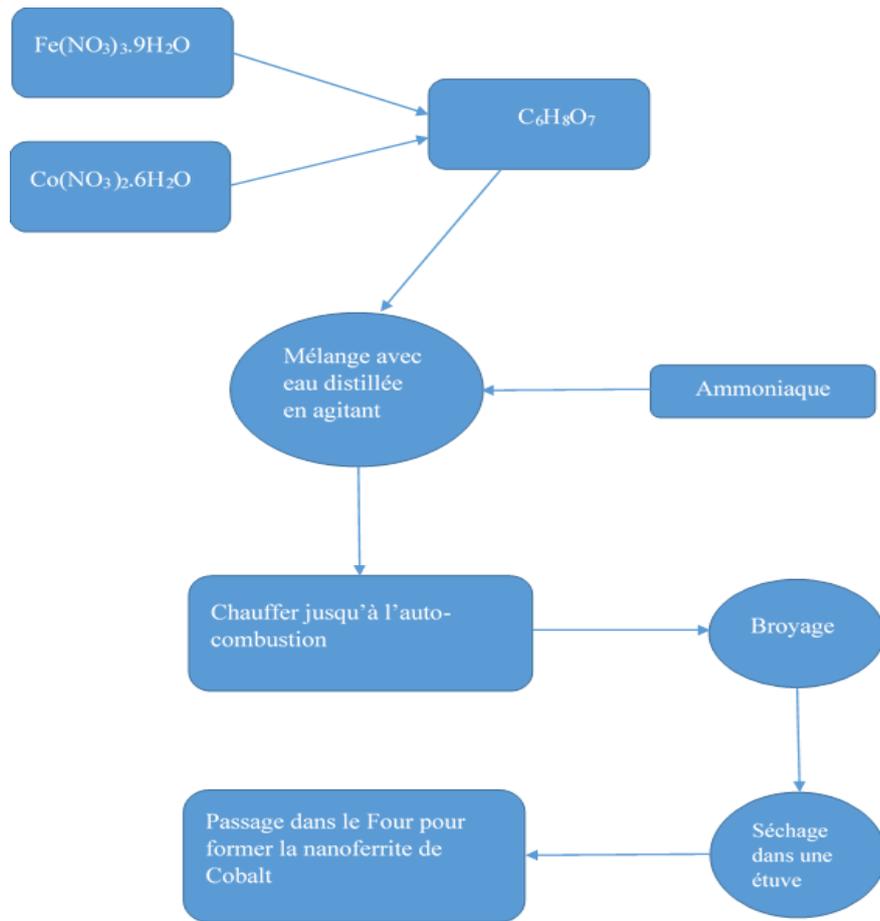


Figure II. 6. Procédés d'élaboration de nanoferrite de cobalt par la méthode d'auto-combustion

II.1.4 Elaboration de l'oxyde de zinc par la méthode de coprécipitation

Pour synthétiser l'oxyde de Zinc, on prépare une solution de nitrate de zinc hexahydrate et une solution de potasse caustique à concentrations déterminées dans l'eau distillée. On verse goutte à goutte 250 ml de KOH dans un volume donné de $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ en agitant magnétiquement jusqu'à la formation d'une suspension blanche. Après décantation, on centrifuge le produit blanc à 5000tr/min pendant 20 minutes avant de le laver trois fois de suite avec de l'eau distillée et de l'éthanol. Après lavage, le produit est séché à $105^\circ C$ dans une étuve pendant une heure et demie (1h30min) avant de le faire passer au four pour une durée de 3 heures à $500^\circ C$, qui donne ensuite une poudre appelée nanotube de ZnO.

II.1.5 Elaboration de Nanoferrite de Cobalt dopé avec l'Oxyde de Zinc

Dans un volume donné d'eau distillée, on disperse une quantité de nanoferrite de cobalt le tout est placé dans un bain à ultrasons pendant 20 minutes. Puis une quantité de nitrate de zinc hexahydraté est ajoutée à la solution précédente. Par la suite, une solution de NaOH est ajoutée au mélange pour former l'hydroxyle de zinc ($Zn(OH)_2$) avec des ferrites recouvertes. Après décantation, le produit est séparé par une centrifugeuse (CENTURION SCIENTIFIC LTD)

6000tr/mn pendant 5 minutes. Le produit séparé et lavé est dispersé dans de l'eau oxygénée (H_2O_2) pour être chauffé dans un récipient en verre fermé pendant une durée de 2h à $75^\circ C$. Le solide résultant du chauffage de 2h est ensuite séché dans une étuve pendant 20h à $75^\circ C$, puis calciné à $300^\circ C$ dans un four pendant 2 heures pour obtenir enfin le nanocomposite $CoFe_2O_4/ZnO$.

II.2 Dispositifs expérimentaux

II.2.1 Le réacteur plasma

Nous avons utilisé un dispositif plasmagène qu'on appelle GLIDARC de deuxième génération (**GADII**) (Figure II.7), c'est une enceinte fermée à double paroi, muni de deux électrodes semi elliptiques séparées avec une distance d et une buse de diamètre ϕ servant à souffler le gaz plasmagène avec un débit Q et deux réfrigérants pour assurer la condensation des composés organiques volatils et la vapeur d'eau, qui peuvent s'échapper lors du traitement. Le refroidissement de l'enceinte et les réfrigérants est assuré par un cryostat avec une température maintenue à $20 \pm 2^\circ C$. La solution cible est homogénéisée par une agitation magnétique. Le volume de la solution à traiter est fixé à 100 ml.

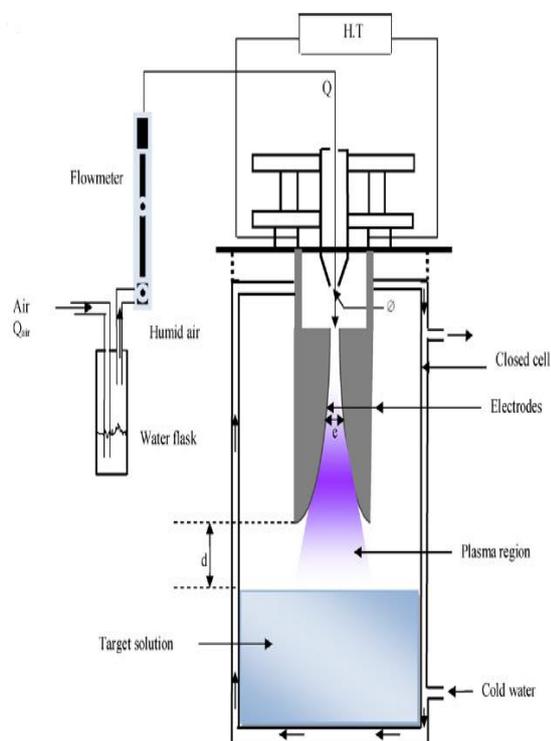


Figure II. 7. Schéma et photographie du réacteur Glidarc fermé

II.2.2 La photocatalyse

Le système qui a été utilisé pour comparer les performances photocatalytique des nanoferrites, des semiconducteurs et de leur couplage dans la dégradation du colorant est présenté dans la figure II.8. Il s'agit d'un réacteur équipé d'une lampe à vapeur de mercure à moyenne pression, de type Helios Quartz. La raie la plus intense de cette lampe se situe dans le proche UV à une longueur d'onde voisine de 365nm.

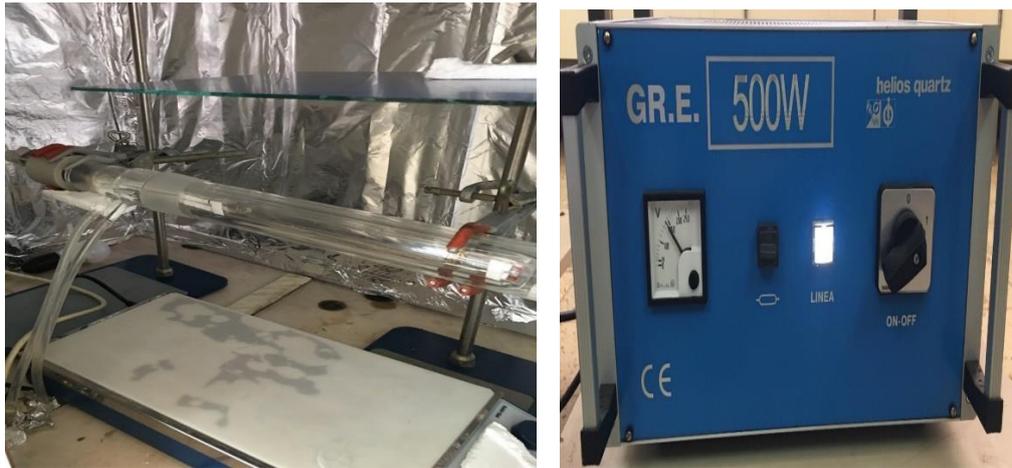


Figure II. 8. Le réacteur photocatalytique doté de sa lampe UV

II.3 Protocoles expérimentaux

II.3.1 Étude d'adsorption

Pour le traitement des colorants par adsorption, on pèse une masse bien déterminée de nanoparticules ou leur mélange (nano- CoFe_2O_4 , ZnO , TiO_2) et on met dans une solution de colorant d'AG 25 à concentration donnée. Les échantillons sont placés à l'obscurité sous agitation magnétique pendant une durée de temps déterminée. Les solutions sont ensuite centrifugées par une centrifugeuse (TOMOS MODEL 2-14A) à 12000 tr/mn pendant 3mn et analysé dans un spectrophotomètre UV/Vis (OPTIZEN 2120) à 643nm.

II.3.2 Étude d'équilibre d'adsorption

Avant de traiter nos échantillons par photocatalyse, il faut déterminer le temps d'équilibre d'adsorption. Pour cela, nous avons préparé une solution d'AG25 à 75 μM , réparti en six échantillons de même volume d'AG 25 et mêmes masses de nanoferrite de cobalt (nano- CoFe_2O_4) que nous avons placé sous agitation magnétique pendant 60 mn. Les prélèvements ont été effectués chaque 10 minutes, les échantillons centrifugés (centrifugeuse CENTURION SCIENTIFIC LTD) à 6000tr/mn pendant 5 minutes puis analysés par spectrophotométrie UV/Visible (spectrophotomètre UV OPTIZEN 2120) à 643nm. Le traitement photocatalytique

est toujours précédé d'une exposition à l'obscurité pour réaliser l'équilibre adsorption-désorption.

II.3.3 Étude photocatalytique

Pour la photocatalyse des solutions d'AG 25 avec les nanoferrites de cobalt ou semi-conducteurs, différentes masses de CoFe_2O_4 sont pesées et mélangées aux solutions de colorant. Les échantillons sont ensuite placés sous agitation à 600 rpm à pour réaliser l'équilibre d'adsorption. Les échantillons sont soumis à l'irradiation ultraviolette sous agitation à des temps déterminés. Cette méthodologie permet de déterminer la dose optimale à partir des absorbances mesurées. Le surnageant récupéré est ensuite séparé par centrifugation (centrifugeuse TOMOS MODEL 2-14A) à 12000tr/min pendant 3 minutes et son absorbance déterminée.

II.3.4 Réacteur GAD

Pour effectuer le traitement plasmagène par plasma-Glidarc, nous avons dans un premier temps optimisé les paramètres plasmagènes du dispositif :

Le plasma d'air humide est généré grâce aux valeurs optimales des paramètres de fonctionnement suivants :

- ✓ Le diamètre de la buse d'admission du gaz, $\Phi = 1 \text{ mm}$
- ✓ La distance inter-électrode, $e = 3 \text{ mm}$
- ✓ La nature du gaz plasma, air
- ✓ La distance entre les électrodes et la surface de la solution à traiter, $d = 3 \text{ cm}$
- ✓ Le débit de gaz, $Q = 700 \text{ L.h}^{-1}$

Les échantillons sont placés 30 mn à l'obscurité avant d'être exposés au plasma-Glidarc.

II.4 Techniques d'analyse

II.4.1 Spectrophotomètre UV OPTIZEN 2120 [29]

La spectrophotométrie est une méthode analytique quantitative qui consiste à mesurer l'absorbance ou la densité optique d'une substance chimique donnée en solution. Plus cette espèce est concentrée plus elle absorbe la lumière dans les limites de proportionnalité énoncées par la loi de BEER-LAMBERT :

- Lorsqu'une substance absorbe de la lumière dans le domaine de l'ultra-violet et du visible, l'énergie absorbée provoque des perturbations dans la structure électronique des atomes, ions ou molécules. Un ou plusieurs électrons utilisent cette énergie pour sauter d'un niveau de basse énergie à un nouveau de plus haute énergie. Ces

transitions électroniques se font dans le domaine du visible, de 350 à 800 nm et de l'ultra-violet entre 200 et 350 nm.

- Un milieu homogène traversé par de la lumière absorbe une partie de celle-ci ; les différentes radiations constituant le faisceau incident sont différemment absorbées suivant leur longueur d'onde et les radiations transmises sont alors caractéristiques du milieu.
- Soit un rayon lumineux monochromatique de longueur d'onde λ traversant un milieu homogène d'épaisseur l . Le taux de décroissance de l'intensité lumineuse en fonction de l'épaisseur du milieu absorbant est donné par la loi de Lambert :

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) \quad \text{II. 1}$$

I_0 : Intensité initiale de la lumière traversée

I : intensité de la lumière transmise

A : absorbance

La densité optique des solutions est déterminée par un spectrophotomètre préalablement étalonné sur la longueur d'onde d'adsorption de l'espèce chimique.

- Si le milieu homogène est une solution d'un composé à la concentration molaire c (exprimée en mol.L^{-1}), absorbant dans un solvant transparent on a alors :

$$k = \epsilon \cdot C \quad \text{II. 2}$$

k est le coefficient d'absorption, le rapport I_0/I est la transmission,

- L'intensité des radiations transmises est donnée par la loi de Beer-Lambert :

$$A_\lambda = \epsilon_\lambda \cdot l \cdot C$$

A_λ : est l'absorbance de la solution à la longueur d'onde

C : (mol.L^{-1}) est la concentration de l'espèce absorbante

l : (cm) est le trajet optique

ϵ_λ : ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$) est le coefficient d'extinction molaire, c'est une grandeur intrinsèque d'un composé dans des conditions données. ϵ dépend de la longueur d'onde utilisée, de la température et aussi de la nature du solvant. (l étant exprimé en cm).

L'analyse de nos échantillons a été effectuée avec un spectrophotomètre UV/Visible (OPTIZEN 2120) équipé d'une lampe de deutérium pour la zone comprise entre 190 et 350 nm, et une lampe halogène pour la zone spectrale comprise entre 350 et 1100 nm, ainsi qu'un détecteur à photodiodes (un pour le faisceau d'échantillon et un pour le faisceau de référence) et des cuves en quartz d'épaisseur égale à 10 mm et 1mm.

Pour déterminer le pourcentage de dégradation et la quantité d'AG25 adsorbée au temps t, on utilise les formules suivantes :

- Taux de décoloration

$$R_{dec}(\%) = \left(1 - \frac{Abs_f}{Abs_0}\right) \times 100 \quad \text{II. 3}$$

Avec R_{dec} le taux de décoloration, Abs_f absorbance à l'instant t et Abs_0 absorbance initiale.

- La quantité adsorbée par la méthode de Langmuir

$$q = \frac{(C_0 - C_t) \times V}{m_{NF}} \quad \text{II. 4}$$

Avec q la quantité adsorbée de l'AG 25 en mg/g, C_0 la concentration initiale d'AG 25 en mg/L, C_t la concentration de l'AG 25 à l'instant t, V volume de l'AG 25 à traiter et m masse du Nanoferrite de Cobalt.

II.4.2 Mesure du pH

Pour mesurer le pH des solutions de colorants, nous avons utilisé un pH-mètre de marque METELAB 210 LTD. Avant l'utilisation du pH mètre, nous avons étalonné l'appareil par deux solutions tampons de pH=4 et pH=7. Le pH de la solution d'AG 25 non traité est ajusté à base de NaOH et H₂SO₄. Cette étude nous permettra d'apprécier l'effet d pH sur la décoloration avant et pendant le traitement photocatalytique, ainsi que la détermination du pH de point de charge nulle (zéro point charge).

II.5 Effet de pH sur l'AG25

II.5.1. Effet de pH sur la solution d'AG25 non traitée

Nous avons étudié l'effet de pH sur les solutions d'AG25 pour savoir si le changement de pH hors traitement affectait la décoloration du colorant. Nous avons mesuré l'absorbance de chaque solution (643 nm pour l'AG25) à différents pH ajustés par l'acide sulfurique et la soude concentrés. La modification de pH a eu un effet négligeable. De ce fait, la diminution observée au niveau des spectres UV-Visibles est due au pouvoir oxydant du traitement. L'oxydation attendue suite aux traitements photocatalytique couplé ou non au traitement plasmagène est due essentiellement aux radicaux hydroxyles $\bullet\text{OH}$ dont le potentiel d'oxydo-réduction est maximal (2,85V/ENH). L'acidité pourrait jouer un rôle catalytique les dégradations oxydatives.

II.5.2. Détermination du point de charge zéro

Encore appelé le point de charge nulle, c'est le pH de l'intersection entre deux courbes du pH final en fonction du pH initial. Pour préparer les 6 béchers avec la solution, nous avons utilisé le protocole mis en place par [30] et [31] qui est comme suit :

On procède à la préparation d'une solution de NaCl a (0,01M), ensuite un volume de 50mL est versé dans 6 béchers pour enfin ajuster le pH avec NaOH et HCl. Une fois ajuster les pH, on ajoute une masse de nanoferrite de Cobalt de 0,15g et fermer les béchers. Après 48H d'agitation on mesure les pH à l'aide d'un pH mètre et on établit notre graphe.

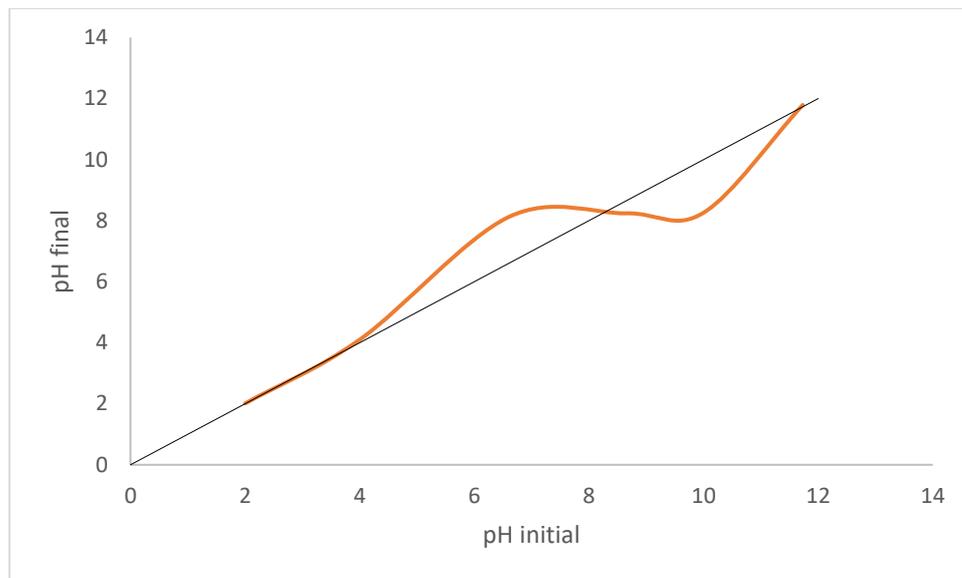


Figure II. 9. Evolution du pH final de NaCl avec nanoferrite de cobalt en fonction du pH initial

Chapitre III

Résultats et Discussions

Les colorants anthraquinoniques sont, d'un point de vue commercial, les plus importants après les colorants azoïques [12], comme un bon nombre de colorants, ils représentent une source de pollution non négligeable. Pour trouver une solution à cette problématique, le laboratoire STEVA a développé un axe de recherche basé sur l'élaboration de nanoferrites et leurs applications dans le domaine de traitement des eaux. C'est dans ce contexte que s'inscrit notre étude qui repose sur l'utilisation des nanoferrites de type CoFe_2O_4 (nano- CoFe_2O_4) pour l'élimination des solutions de colorant anthraquinonique l'acide vert 25 (AG25). Le colorant est traité en présence de nano- CoFe_2O_4 , de TiO_2 , de ZnO séparément et en système combiné. Notre travail consiste à étudier et attribuer aux nanoferrites de cobalt le pouvoir qui les caractérisent d'un point de vue, adsorption ou photocatalytique, employés seuls ou en systèmes combinés.

III.1 Étude de l'adsorption du colorant AG25 en présence de nanoferrite de cobalt seul et en systèmes combinés

La dose du matériau compte parmi les facteurs influençant l'adsorption du point de vue technique et économique. Nous avons orienté cette première partie de notre étude vers le traitement par adsorption des solutions des colorant AG 25 ($75 \mu\text{M}$) et l'effet de la dose des matériaux utilisés. A cet effet, des concentrations en nano- CoFe_2O_4 ; TiO_2 et ZnO commercial et synthétisé de 0,1 ; 0,3 ; 0,4 et 0,9 g (dans un volume de 30 ml) ont été mélangé au colorant et agité tout au long des expériences. Après 30 mn, les échantillons sont centrifugés et analysés à 643 nm. Les concentrations résiduelles en colorant en fonction de la dose du matériau ont permis de tracer les courbes de la figure III.1.

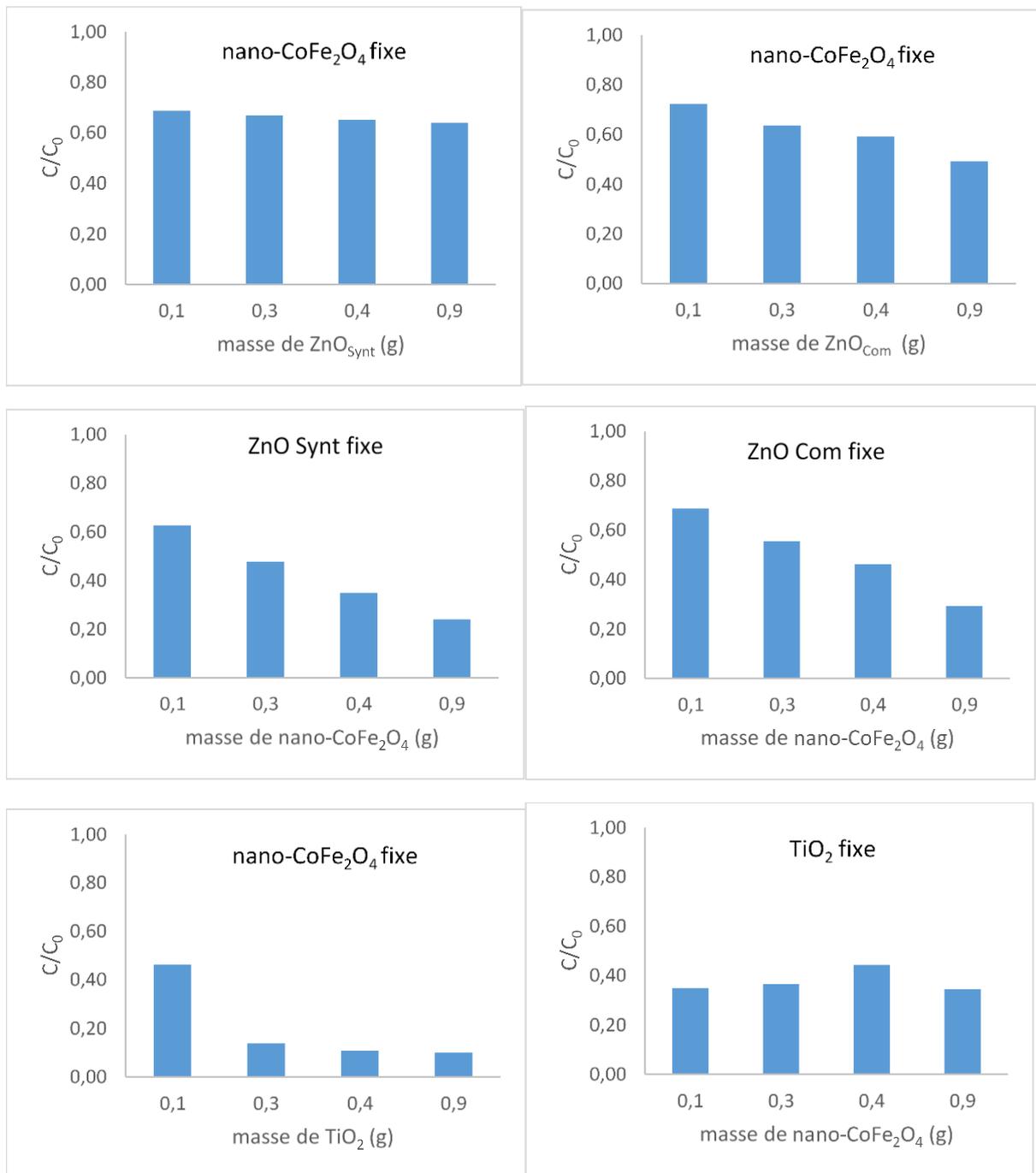


Figure III. 1. Histogrammes de l'effet de la dose en nano-CoFe₂O₄, ZnO et TiO₂ sur l'AG 25 ;
 [AG25]₀ = 75 μM ; tempscontact = 30 mn ; pHnaturel = 7,88

Les résultats obtenus en termes de taux de décoloration [Rdec% minimum ; Rdec% maximum] pour un traitement dans les mêmes conditions mis à part la dose du matériau ; sont comme suit :

- 1- Expérience avec nano-CoFe₂O₄ seul : [17,34% ; 42,50%],
- 2- Expérience avec nano-CoFe₂O₄ (fixe)/ZnOSynt : [33,55% ; 38,16%]
- 3- Expérience avec nano-CoFe₂O₄ (fixe)/ZnOCom : [30,09% ; 52,37%]

- 4- Expérience avec nano-CoFe₂O₄ /ZnOSynt (fixe) : [35,99% ; 75,51%]
- 5- Expérience avec nano-CoFe₂O₄ /ZnOCom (fixe) : [29,77% ; 70,09%]
- 6- Expérience avec nano-CoFe₂O₄ (fixe)/TiO₂ : [51,99% ; 89,57%]
- 7- Expérience avec nano-CoFe₂O₄ /TiO₂ (fixe) : [54,05% ; 64,33%]

Nous avons remarqué pour les cas étudiés qu'il y a plusieurs tendances dans l'évolution des traitements. Plus la dose de l'adsorbant augmente et (i) plus l'élimination du colorant est efficace (ii) on obtient une stabilisation de la décoloration (iii) une dose optimale est atteinte, en delà, il y a diminution de la décoloration. Ce comportement peut être justifié par (i) l'augmentation des sites d'adsorption avec l'augmentation de la masse d'adsorbant [32-33]. (ii) Les sites d'adsorption sont disponibles avec l'augmentation de la masse d'adsorbant, la fixation des molécules sur les pores se poursuit jusqu'à stabilisation, signe de la saturation de la surface d'adsorption des matériaux. (iii) Une diminution de la décoloration expliquée par certains auteurs à une désorption du composé adsorbé suite à l'augmentation des collisions inter-particulaires quand la masse d'adsorbant augmente [32],[34-35]. D'autres auteurs expliquent la diminution de la quantité retenue observée par une diminution de la diffusion moléculaire du soluté quand la masse d'adsorbant augmente.

III.2 Détermination du temps d'équilibre d'adsorption en présence de nanoferrite de cobalt

Cette étape qui est l'adsorption permet de déterminer le temps d'équilibre du colorant AG 25 traité en présence de CoFe₂O₄, et qui sera suivi par le traitement photocatalytique. Les expériences d'adsorption ont été réalisées à l'obscurité après une période d'équilibre de 0, 10, 20, 30, 40, 50 mn à un pH naturel. Une même dose de nano-CoFe₂O₄ (1,5 g.L⁻¹) a été ajoutée à 30 mL de différentes solutions aqueuses de l'AG 25, même concentration (75 μM), avant d'être agité magnétiquement à température ambiante. L'absorbance est déterminée à 643 nm.

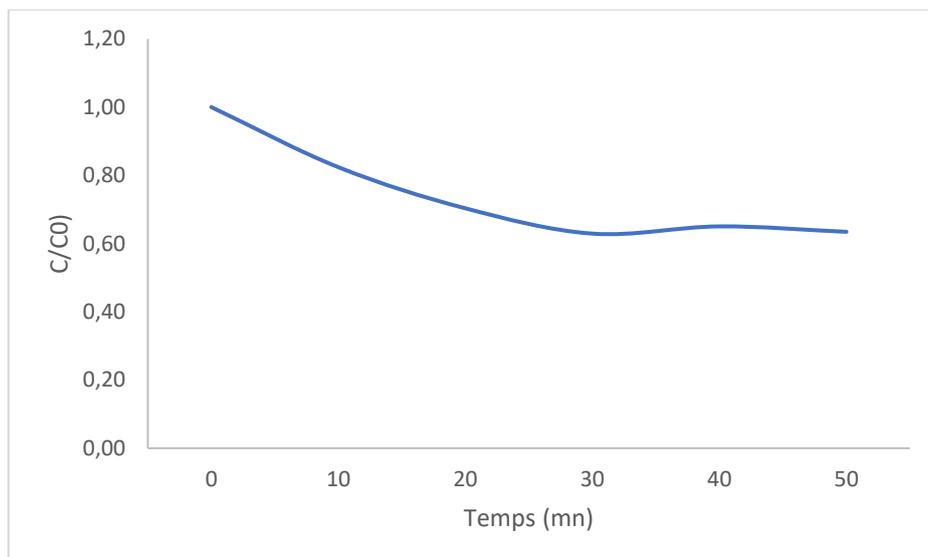


Figure III. 2. Courbe d'équilibre d'adsorption $[AG25]_0=75\mu\text{mol/L}$, $[\text{nano-CoFe}_2\text{O}_4]=1,5\text{g.L}^{-1}$

La courbe indique que le temps d'équilibre est atteint en 30 mn, ce temps a été jugé suffisant pour atteindre l'équilibre adsorption-désorption, il sera appliqué pour toutes les manipulations.

III.3 Etude photocatalytique de l'AG 25 sur nanoferrite de cobalt

III.3.1 Optimisation de la quantité de nano-cobalt sur l'AG 25 (effet de la dose)

Parmi les facteurs influençant les propriétés de l'adsorption, la dose du CoFe_2O_4 est particulièrement importante parce qu'elle est liée à la décoloration de l'AG 25. On prend 30 ml de solution d'AG 25 à concentration $75 \mu\text{M}$ pour chaque échantillon que nous plaçons sous agitation 30 mn à l'obscurité en présence de 0,2 ; 0,5 ; 1 ; 1,5 ; 2 ; 3 ; 3,5 ; 4 ; 4,5 g/30 ml de CoFe_2O_4 . Les échantillons sont ensuite placés sous la lampe UV pendant 30 mn sous agitation. Avant de mesurer l'absorbance, le surnageant de chaque solution est centrifugé.

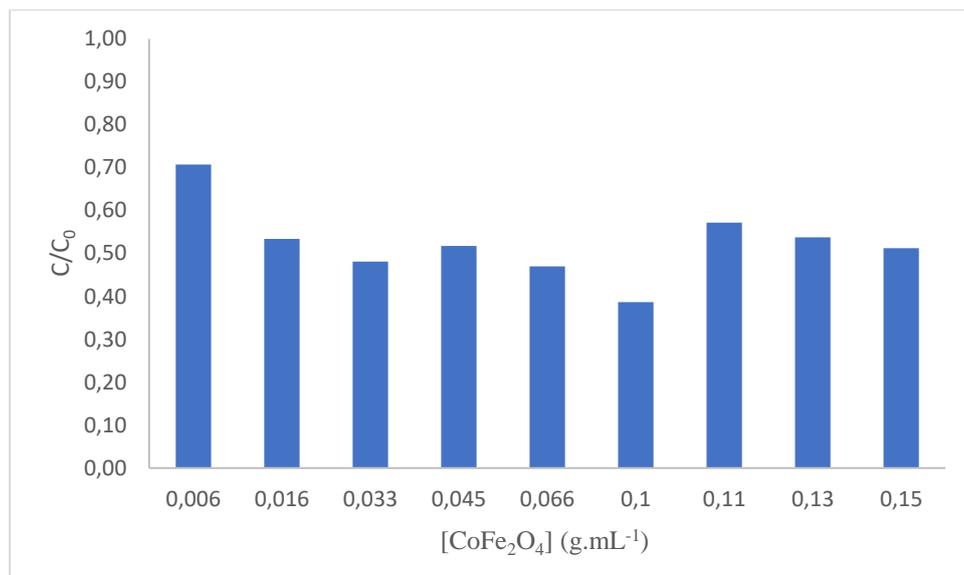


Figure III. 3. Histogramme de l'optimisation de la quantité de nano-CoFe₂O₄ sur l'AG 25 ; [AG25]₀ = 75 μM ; temps_{contact} = 30 mn ; pH_{naturel} = 7,88

L'augmentation de la dose de CoFe₂O₄ a engendré la diminution de l'absorbance diminue jusqu'à une valeur minimale correspondant à [CoFe₂O₄] = 0,1 g.mL⁻¹. Une réaugmentation de l'absorbance est observé en dépassant cette valeur. Cela s'explique par l'*effet écran* entre la lumière et le photocatalyseur, masquant une partie de la surface photosensible. La concentration de 0,1 g mL⁻¹ en CoFe₂O₄ est considérée comme optimale et sera utilisée pour les expériences de photocatalyse.

III.3.2 Influence du pH sur la décoloration de l'AG 25

Pour étudier l'effet de pH sur la décoloration de l'AG25, nous avons préparé 6 échantillons de même volume de solution et avec une même masse de nano-CoFe₂O₄. Le pH a été ajusté avec le H₂SO₄ et le NaOH. Les échantillons ainsi préparés sont placés à l'obscurité pendant 30 mn et ensuite placé sous la lampe pendant 30 mn. La solution est centrifugée et analysée a 643nm.

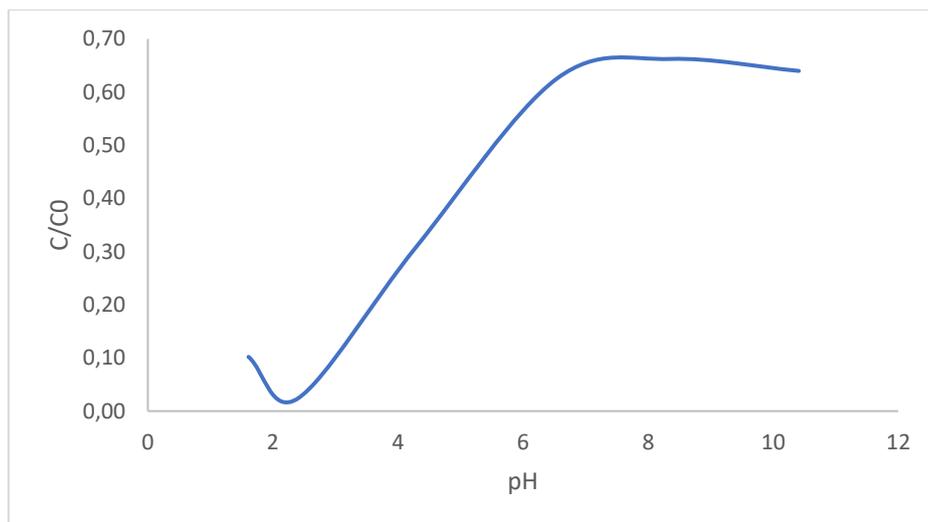


Figure III. 4. Évolution de la décoloration de l'AG 25 en fonction du pH ; $[AG25]_0 = 75 \mu M$; $[CoFe_2O_4] = 3 g.L^{-1}$

L'évolution de la courbe obtenue montre que la décoloration de l'AG 25 par les nanoferrites de cobalt est favorisée en milieu acide. Un taux de décoloration de 97,65% est observé à $pH=2,4$. A forte acidité, une attraction électrostatique est formée entre l'adsorbant chargé positivement et le colorant AG 25 anionique impliquant une forte adsorption.

Ces résultats peuvent être interprétés, en fonction de la charge de surface du photocatalyseur (pH de point de charge nulle : $pH_{PCN} = 8,7$) et l'état d'ionisation du colorant (valeurs des pK_a) en fonction du pH [36]. A $pH = 2,4$ la quantité de colorant adsorbé est maximale. Une charge positive est développée sur la surface du photocatalyseur par rapport aux charges négatives des sulfonates du colorant. Néanmoins, parce qu'il existe des groupements cationiques dans la structure du colorant (amine, HNR₂), la charge nette totale du substrat est positive. Une possible formation de liaison covalente dans un cadre de chimisorption.

Il est à noter que l'effet du pH sur le processus de dégradation photocatalytique est très compliqué car trois mécanismes réactionnels pourraient se produire dans un processus de dégradation : l'attaque des radicaux hydroxyles, l'oxydation directe par les trous positifs et la réduction directe par les électrons au niveau de la bande de conduction. Le pH du processus photocatalytique n'est pas constant, il était donc difficile d'apprécier l'effet du pH [37]. Pour la suite de notre étude, nous avons opté pour des expériences à pH naturel pour toutes les solutions d'AG25 à traiter.

III.3.3 Évolution de la concentration résiduelle de l'AG 25 en présence de nanoferrite de cobalt

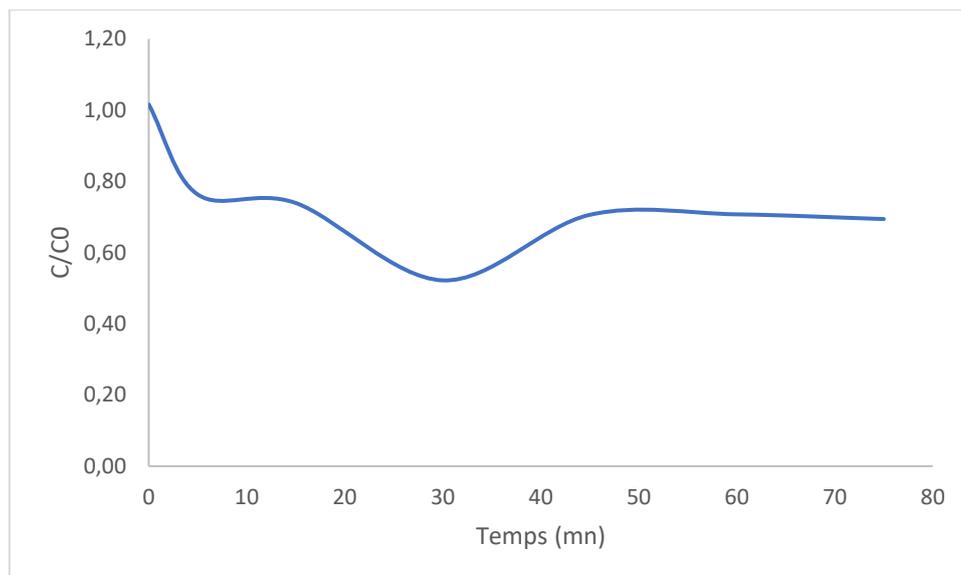
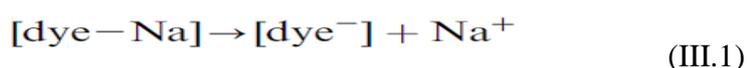


Figure III. 5. Evolution de l'effet cinétique sur la décoloration de l'AG 25 par photocatalyse ;
 $[AG25]_0=75 \mu\text{mol.}$; $[CoFe_2O_4]=3 \text{ g.L}^{-1}$; $\text{pH}=2,42$

Un taux de décoloration de 48,63% après 30 minutes d'irradiation, montre qu'il y a un degré de dégradation de l'AG25 en présence des nanoferrites de cobalt.

La relation entre l'efficacité de la photodégradation des colorants et le temps d'irradiation exprime une décoloration jusqu'à 30 minutes puis un ralentissement avec une légère augmentation de l'absorbance jusqu'à la fin de la réaction. Les radicaux hydroxyle sont formés par la réaction de trous positifs (h^+) avec les ions hydroxyles OH^- adsorbé et H_2O . Si nous supposons que les positions OH^- adsorbées sont remplacées par des ions colorants (colorant-) qui sont générés à partir de la dissociation du sel de sodium des molécules de colorant,



Alors la génération des radicaux $\bullet OH$ sera réduite car il n'y a moins de sites actifs disponibles pour la génération de radicaux $\bullet OH$. Par conséquent, la production $\bullet OH$ est affectée par le site du catalyseur. Quant à l'augmentation, on pourrait l'attribuer à une difficulté de séparation solide/liquide liée à l'irradiation.

III.4 Traitement photocatalytique du colorant AG 25 par les nanoparticules

Les résultats obtenus après utilisation de nano- $CoFe_2O_4/UV$ dans les conditions optimales ont donné moins de 50% de décoloration, nous avons donc décidé d'améliorer le traitement en utilisant un couplage nano- $CoFe_2O_4$ /semi-conducteur (ZnO et TiO_2).

III.4.1 Effet de la concentration de ZnO synthétisée et commercial sur l'AG25 en présence d'une quantité fixe de nano- $CoFe_2O_4$

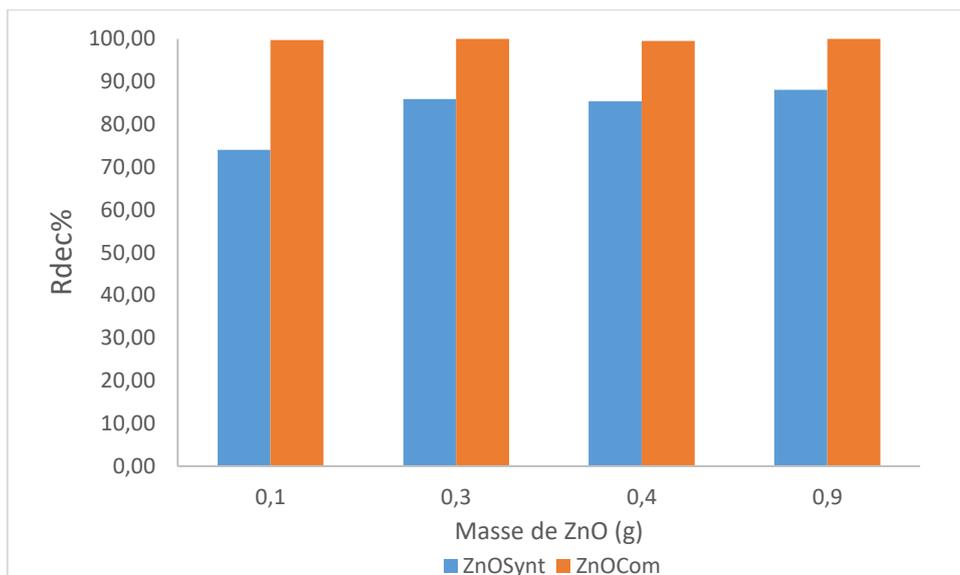


Figure III. 6. Effet de la concentration de ZnO nano et commercial sur la décoloration de l'AG 25; $[AG25]_0 = 75 \mu M$; $[CoFe_2O_4] = 3 g.L^{-1}$; $T_{irradiation} = 30 \text{ mn}$; $pH_{naturel} = 5,43$

L'objectif de cette étude est d'améliorer le taux de décoloration obtenu et qui est inférieur à 50% en présence de nano- $CoFe_2O_4$ seul sous irradiation UV. Les mêmes expériences ont été refaites mais en ajoutant une quantité croissante ZnO synthétisé et commercial. Les mélanges % nano- $CoFe_2O_4$ /% ZnO testés sont : 50%/50% ; 80%/20% ; 75%/25% ; 90%/10%.

Une amélioration globale est constatée pour tous les mélanges, les taux de décoloration obtenus pour ZnO synthétisé sont compris entre 74 et 88%. Tandis que qu'avec le ZnO commercial, la décoloration est totale.

III.4.2 Effet de la concentration de nano- $CoFe_2O_4$ en présence d'une quantité fixe de ZnO synthétisée et commercial sur l'AG25

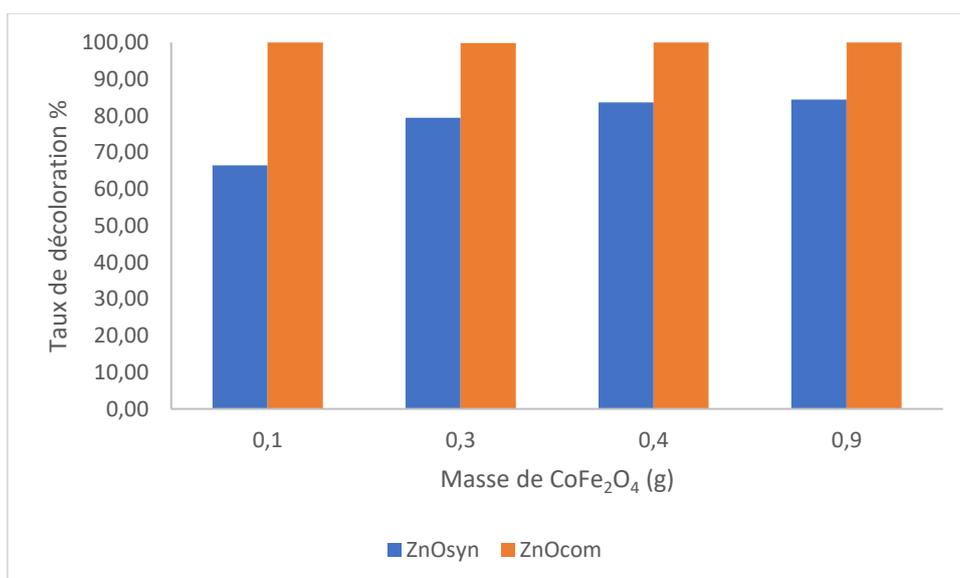


Figure III. 7. Effet de la variation de $CoFe_2O_4$ sur la décoloration de l'AG 25 ; $[AG25]_0 = 75 \mu M$; $[ZnO]_{Synt/Com} = 3,33 g.L^{-1}$; $T_{irradiation} = 30 \text{ mn}$; $pH_{naturel} = 6,71$

Les mêmes expériences ont été refaites mais en ajoutant une quantité croissante en nano- CoFe_2O_4 en présence d'une quantité fixe de ZnO synthétisé et commercial. L'effet de ces mélanges, %nano- CoFe_2O_4 /% ZnO (50%/50% ; 80%/20% ; 75%/25% ; 90%/10%) sur les solutions de l'AG25 irradiées a donné des résultats satisfaisants. Avec ZnO synthétisé, le taux de décoloration est compris entre 66 et 84%, alors qu'il est de pratiquement 100% pour tous les mélanges avec ZnO commercial.

III.4.3 Effet de la concentration de TiO_2 sur l'AG25 en présence d'une quantité fixe de nano- CoFe_2O_4

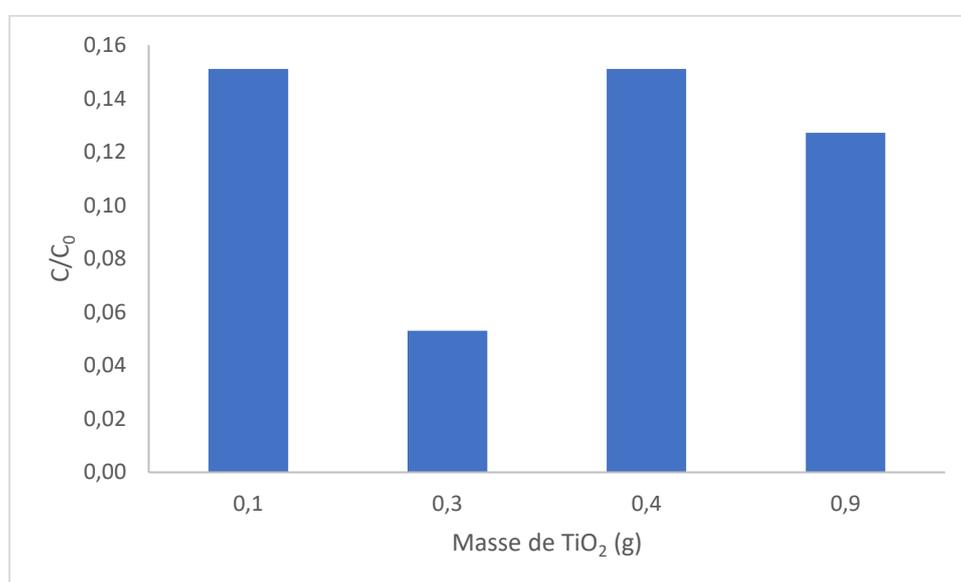


Figure III. 8. Effet de la variation de TiO_2 sur la décoloration de l'AG 25 ; $[\text{AG25}]_0 = 75\mu\text{M}$; $[\text{CoFe}_2\text{O}_4] = 3,33\text{g.L}^{-1}$ temps_{irradiation} = 30 mn ; $\text{pH}_{\text{naturel}} = 6,74$

III.4.4 Effet de la concentration de nano- CoFe_2O_4 sur l'AG25 en présence d'une quantité fixe de TiO_2

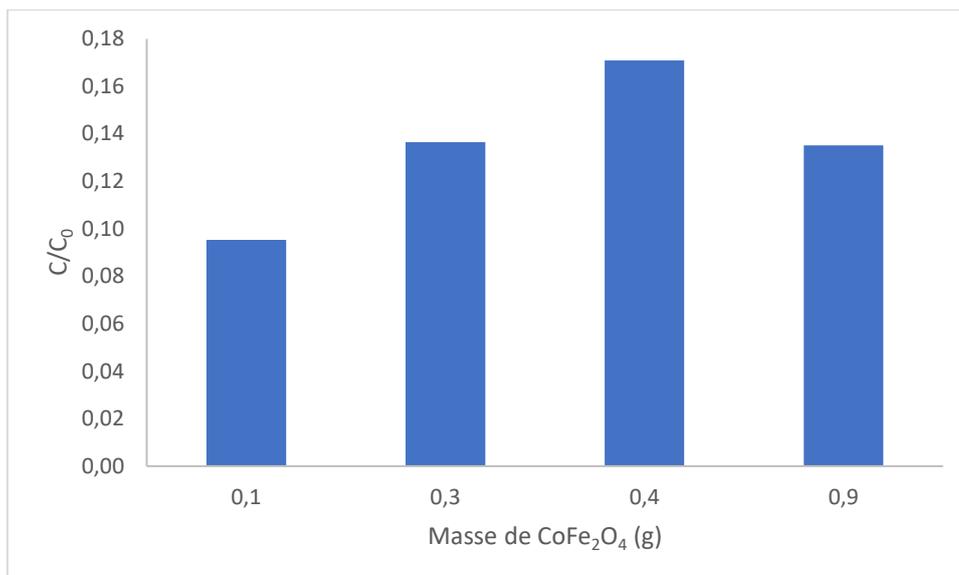


Figure III. 9. Effet de la variation de nano-CoFe₂O₄ sur la décoloration de l'AG 25 ; [AG25]₀ = 75 μM ; [TiO₂]=3,33g.L⁻¹ temps_{irradiation}=30 mn ; pH_{naturel}=6,74

Considéré comme un semi-conducteur économique et efficace, le dioxyde de titane (TiO₂) couplé au nano-CoFe₂O₄ a donné satisfaction dans les deux cas. Pour le cas, à concentration fixe en nano-CoFe₂O₄ et en présence de quantités croissantes en TiO₂, la décoloration obtenue est comprise entre 84 et 94%, le plus fort taux a été obtenu pour le couple nano-CoFe₂O₄/TiO₂ ; (3,33g.L⁻¹/10g.L⁻¹). Pour le cas à concentration fixe en TiO₂, et croissante en nano-CoFe₂O₄, la décoloration est comprise entre 82 et 90%, le taux le plus élevé correspond au couple nano-CoFe₂O₄/TiO₂ ; (3,33g.L⁻¹/30g.L⁻¹).

III.5 Traitement plasmagène du colorant AG 25

Nous avons tenté d'optimiser le traitement par couplage de procédés photocatalyseur/UV/plasma-Glidarc. Nous avons réduit dans certains cas l'exposition à la lampe UV et dans d'autres la dose de photocatalyseur. Des investigations préliminaires ont permis de fixer les conditions opératoires.

III.5.1 L'AG 25 traité par plasma-Glidarc sans photocatalyseur

Dans cette première partie de traitements plasmagènes, les solutions de colorant AG25 ont été traitées de deux manières distinctes : (i) un traitement dit « PAW » (plasma activated water), il s'agit d'une eau activée par plasma-Glidarc, une eau distillée traitée seule pendant 30 secondes dans laquelle nous ajoutons une quantité de colorant en poudre afin d'obtenir une concentration en AG25 de 75 μM (ii) un deuxième traitement qui consiste à exposer directement la solution d'AG25 préparée à 75 μM. Le traitement direct par décharge Glidarc a duré 30 secondes, tandis que le traitement par post-décharge (t_{TPDR}), il signifie laisser les

échantillons évoluer après avoir éteint la décharge. TPDR, c'est les réactions post-décharge temporelles.

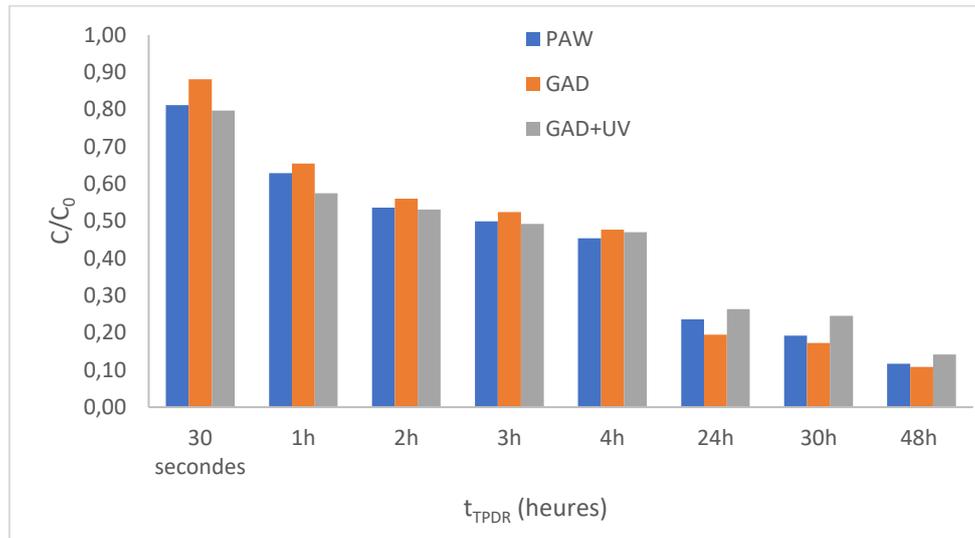


Figure III. 10. Évolution de la décoloration de l'AG 25 traité par plasma et post décharge en fonction du temps ; $[AG25]_0 = 75 \mu M$; $pH_{naturel}$; (PAW), Eau distillée + 30 s GAD + Poudre AG 25+ TPDR (PAW) sans UV ; (GAD), AG25 + 30 s GAD +TPDR sans UV et (GAD/UV) avec UV (45mn)+ TPDR

D'après l'évolution du traitement plasmagène indiquée sur la figure (III.10), nous avons remarqué que la décharge directe a donné 23, 16,4 et 26% de décoloration pour l'expérience PAW, GAD sans UV et GAD avec UV respectivement. Une décoloration de 50% a été obtenue après une post-décharge de 2 heures et 3 heures. Finalement, 48 heures de post-décharge ont permis d'atteindre 89, 90 et 87% de décoloration de l'AG25. Ce phénomène est expliqué dans le paragraphe ci-dessous (III.5.2).

Dans le but de réduire le temps de réaction, nous avons procédé à différents couplages entre le plasma-Glidarc, l'irradiation ultraviolette (UV) et les photocatalyseurs, type nanoferrites et semi-conducteurs. Nous avons également programmé des expériences témoins avec et sans UV, avec et sans couplages entre nanoferrites et semi-conducteurs.

III.5.2 Traitement de l'AG25 par TiO_2 /GAD

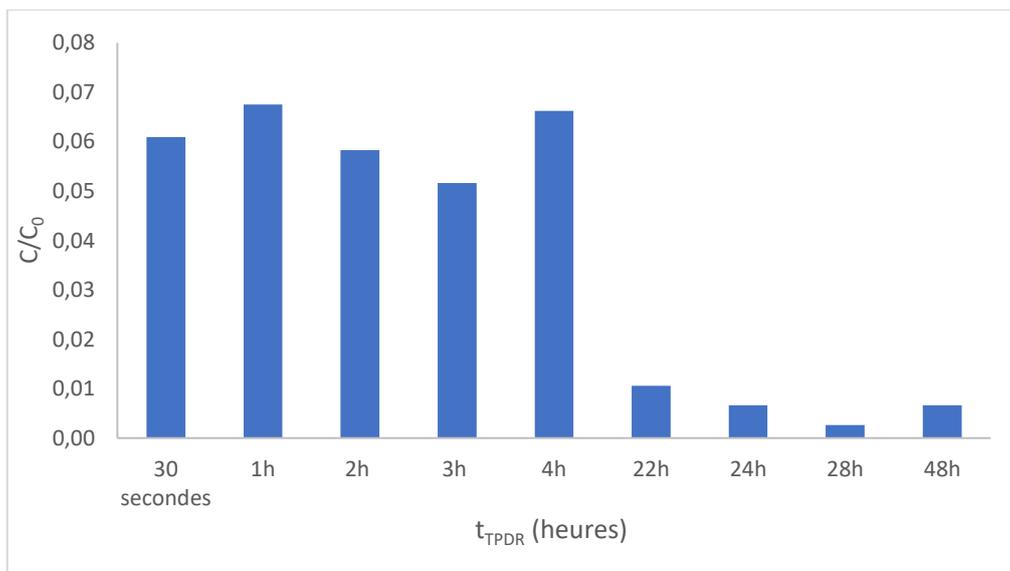


Figure III. 11. Évolution de la décoloration de l'AG 25 traité par plasma et post décharge en fonction du temps ; [AG25]₀ = 75 μM ; pHnaturel ; 30 s GAD + TPDR ([TiO₂] = 3g.L⁻¹) sans UV

Les résultats de décoloration montrent que le traitement plasmagène se poursuit malgré que la décharge soit éteinte, c'est le phénomène de post-décharge qui en est responsable grâce aux espèces oxydantes actives générées par la décharge ; certaines d'entre elles sont de durée de vie longue et sont responsables de réactions post-décharge temporelles (TPDR) qui se développent dans la phase liquide. Le peroxy-nitrite formé dans la décharge est désigné comme étant responsable des phénomènes de post-décharge au sein des solutions aqueuses. Cette espèce active présente de fortes propriétés oxydantes ($E^\circ(\text{ONO}_2\text{H}/\text{NO}_2) = 2,02 \text{ V/ENH}$). Le peroxy-nitrite pourrait se former selon les réactions suivantes [16] :



On constate que plus le temps de traitement augmente plus la décoloration est satisfaisante, c'est le cas à partir de 22h ; 24h ; 28h et 48h de post-décharge. On observe une décoloration presque totale par GAD/TiO₂/UV (99,67%) en 28h de TPDR.

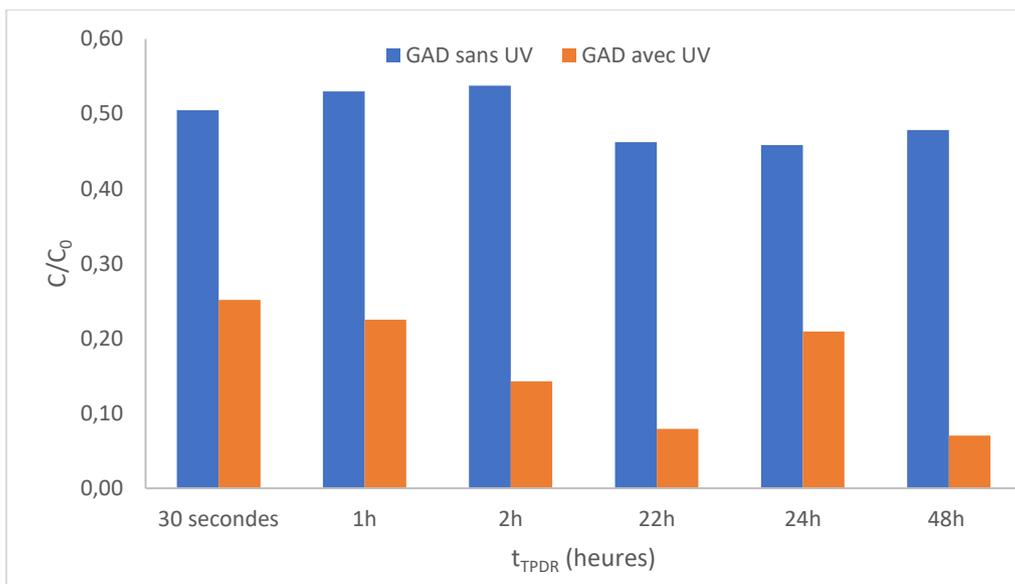


Figure III. 12. Évolution de la décoloration de l'AG 25 traité par plasma et post décharge en fonction du temps ; $[AG25]_0 = 75 \mu M$; $pH_{naturel}$; 30 s GAD + TPDR ($[TiO_2] = 1,5 g.L^{-1}$) sans et avec UV(45 mn)

D'après l'évolution du traitement plasmagène indiquée sur la figure (III.12), nous avons remarqué que la décharge directe a donné 53,48 et 76,63% de décoloration pour l'expérience, GAD sans UV et GAD avec UV respectivement. Pour économiser, nous avons opté pour la post-décharge et la réduction de la quantité de TiO_2 qui est passée de 3 à 1,5 g/l. Un taux de décoloration de 92,62% a été obtenue après une post-décharge de 22 heures pour le couplage $TiO_2/GAD/UV$ avec $[TiO_2] = 1,5 g/l$.

III.5.3 Traitement de l'AG25 par ZnO/GAD

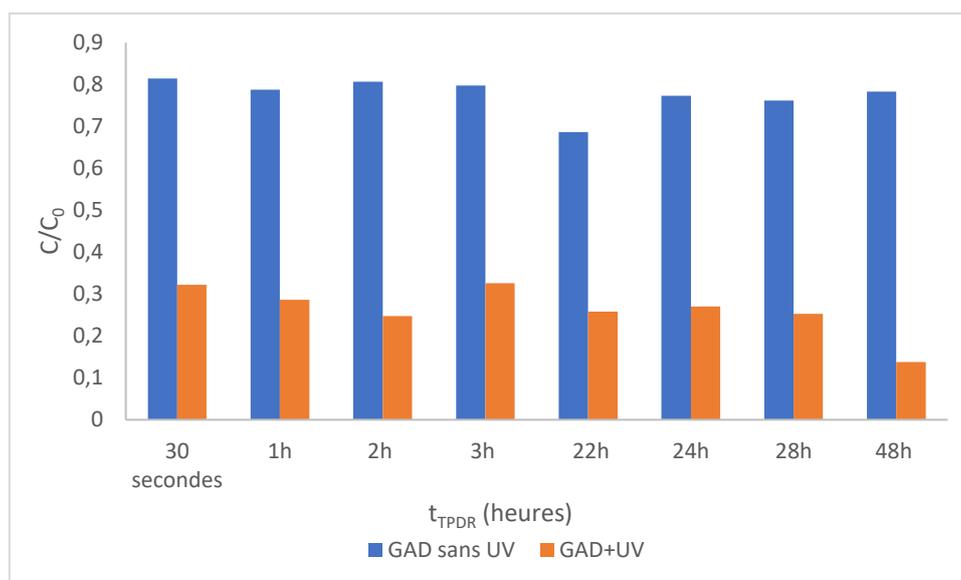


Figure III. 13. Évolution de la décoloration de l'AG 25 en fonction du t_{TPDR} traité par plasma et post décharge ; $[AG25]_0=75 \mu M$; pH naturel ; 30s GAD ; $[ZnO]=1,5g.L^{-1}$ sans UV et avec UV (45mn)

La décoloration de l'AG 25 est observée dans le traitement plasmagène sans UV et avec 45mn d'UV. Les résultats obtenus à partir du traitement plasmagène pour le couplage ZnO/GAD/UV dépasse le taux de 80%. Pour les expériences de GAD/ZnO et GAD/ZnO/UV, sous l'effet de la décharge directe, nous avons obtenu 24,91% et 70,11% respectivement. Après 48h de post décharge, les taux de décoloration ont atteint 27,83% et 87,21%.

III.5.4 Traitement de l'AG25 par nano-CoFeO4/GAD sans et avec UV

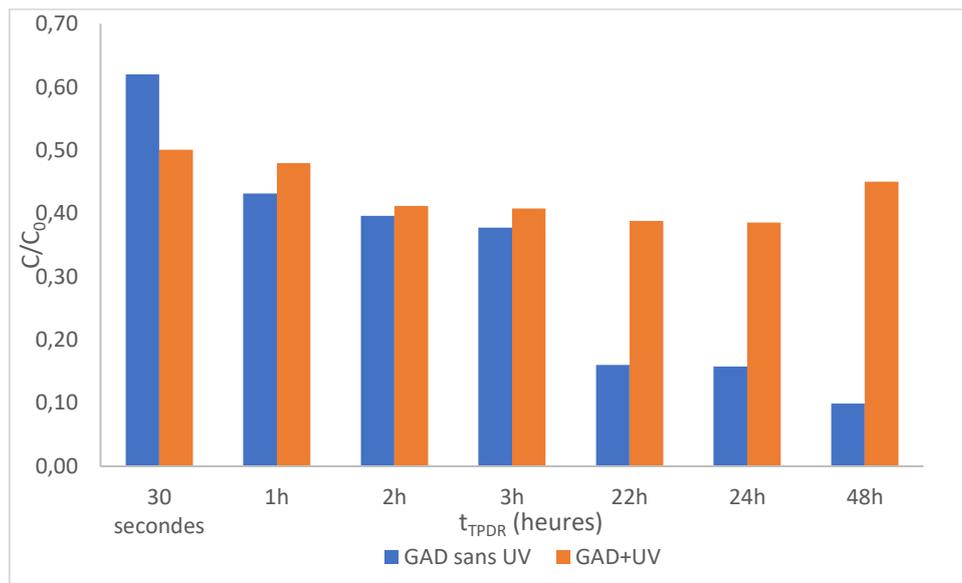


Figure III. 14. Evolution de la décoloration de l'AG 25 t_{TPDR} traité par plasma et post décharge en fonction du temps, avec et sans UV ; [AG25]₀=75 μM; pH naturel ; m_{CoFe2O4}=3g

La figure (III.14) nous montre les résultats de décoloration obtenus à partir du traitement plasmagène. En effet le taux de dégradation des solutions traitées après décharge directe pour le couplage CoFe₂O₄/GAD sans UV est de 42,86% et atteint 90,84% après 48 H (TPDR) et avec UV de 52,93%, ce taux n'as été améliorer par TPDR. On constate que l'irradiation ultraviolette n'as pas eu d'effet sur le système CoFe₂O₄/GAD.

III.5.5 Traitement de l'AG25 par nano-CoFe₂O /GAD/TiO₂ sans et avec UV

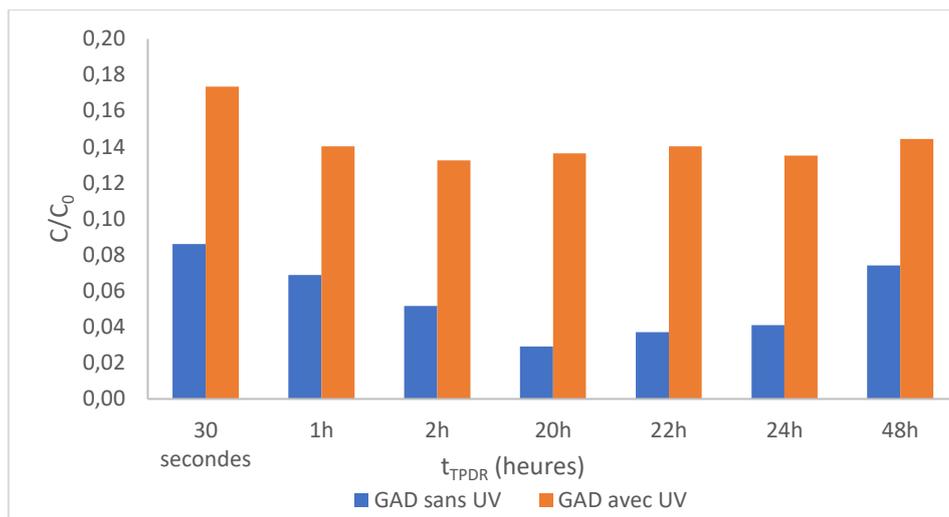


Figure III. 15. Evolution de la décoloration de l'AG 25 traité par plasma et post décharge en fonction du temps, sans et avec UV; $[AG25]_0=75 \mu M$; pH naturel; $m_{CoFe_2O_4}=1,5g$; $m_{TiO_2}=1,5g$

Considéré comme un semi-conducteur économique et efficace, le dioxyde de titane (TiO_2) couplé au nano- $CoFe_2O_4$ a donné satisfaction dans les deux cas avec et sans UV.

D'après l'évolution du traitement plasmagène indiquée sur la figure (III.15), nous avons remarqué que la décharge directe a donné 83,69 et 91,91 % de décoloration pour l'expérience GAD/nano- $CoFe_2O_4/TiO_2$ avec UV et GAD/nano- $CoFe_2O_4/TiO_2$ sans UV respectivement. Une décoloration de 87,17% et 97,26% a été obtenue après une post-décharge de 20 heures.

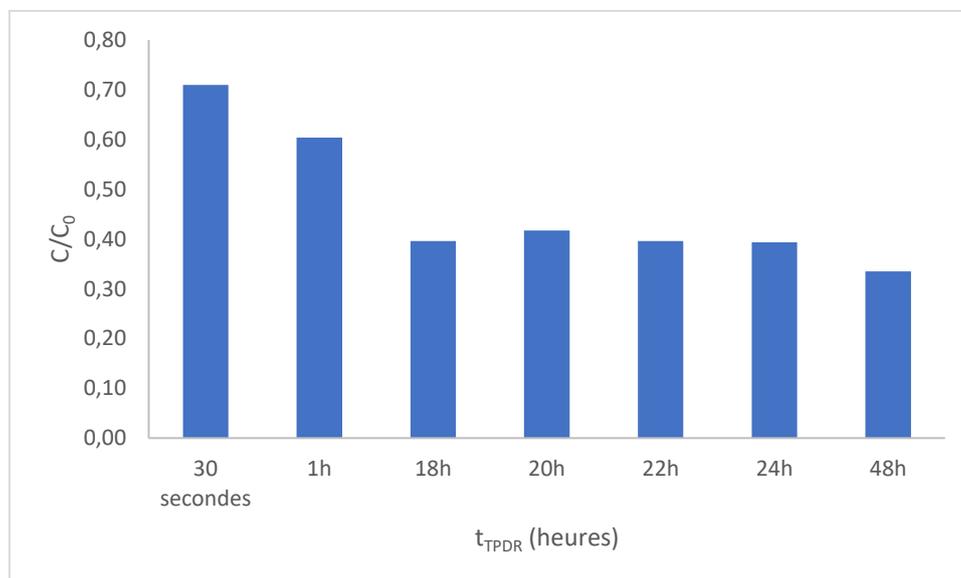


Figure III. 16. Evolution de la décoloration de l'AG 25 traité par plasma et post décharge, sans UV sur en fonction du temps; $[AG25]_0=75 \mu M$; pH naturel; $m_{CoFe_2O_4}=0,045g$; $m_{TiO_2}=0,045g$

La décharge directe a donné une décoloration de 34,55%. Cette faible décoloration est dû à la diminution de la masse de deux nanoparticules. Nous constatons qu'après 48 heures de post décharge le taux passe à seulement 69,11%. Ce qui est négligeable devant le rendement obtenu dans la figure (III.15) avec comme différence la quantité en photocatalyseur employée.

- Nous avons refait la même expérience que précédemment mais en augmentant la masse de deux nanoparticules, à savoir $[\text{nano-coFe}_2\text{O}_4] = 3 \text{ g}$ et $[\text{TiO}_2] = 3 \text{ g}$. Le traitement du couplage $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2/\text{GAD}$ sans UV a permis d'obtenir une décoloration de 93,89% après exposition à la décharge directe sans l'effet TPDR.

III.5.6 Traitement de l'AG25 par nano- $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{GAD}/\text{ZnO}$ sans et avec UV

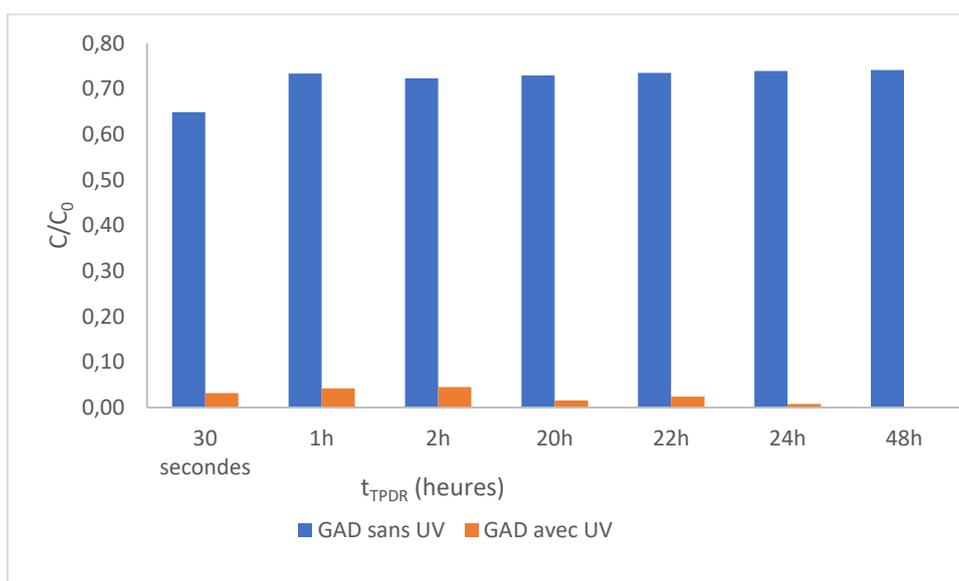


Figure III. 17. Evolution de la décoloration de l'AG 25 traité par plasma et post décharge, avec et sans UV en fonction du temps ; $[\text{AG25}]_0 = 75 \mu\text{M}$; pH naturel ; $m_{\text{CoFe}_2\text{O}_4} = 1,5\text{g}$; $m_{\text{ZnO}} = 1,5\text{g}$

D'après la figure (III.17), un taux de décoloration de 97,01% est obtenu après la décharge directe (30 s) dans le couplage $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}/\text{GAD}$ avec UV et 38,98% sans UV. Après 48h de post décharge, nous avons un taux de 100% avec UV et 30,26% sans UV. On peut dire que les UV favorisent le pouvoir photocatalytique du ZnO vis-à-vis de l'AG 25.

III.6 Effet concentration de l'AG 25

Pour réaliser l'effet de concentration d'AG 25 sur la décoloration, nous préparons une solution mère et continuons la dilution. On introduit les nanoparticules pour constater leurs influences sur différentes concentrations.

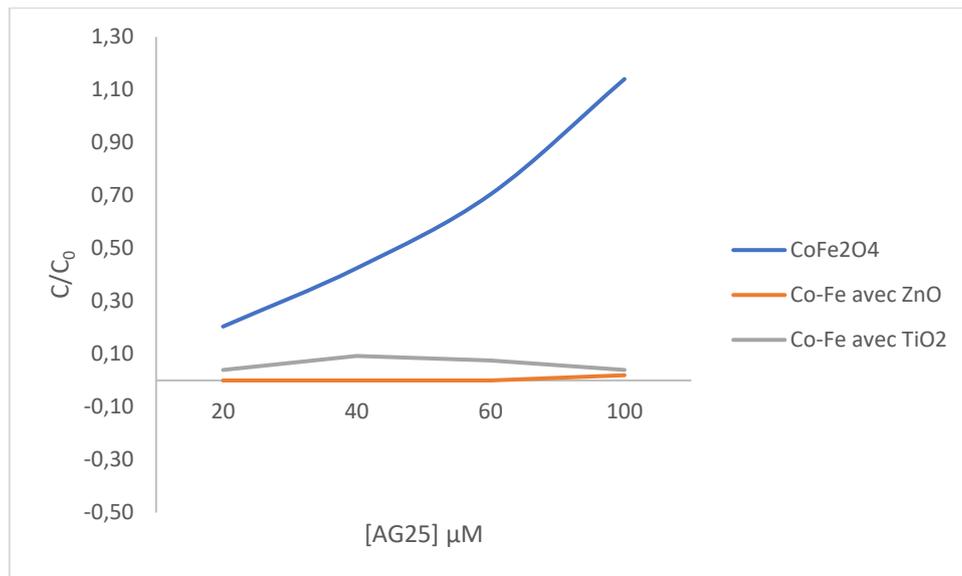


Figure III. 18. Etude de l'influence de la concentration de l'Ag25 par photocatalyse, $m_{\text{CoFe}_2\text{O}_4}=0,1\text{g}$; $m_{\text{ZnO}}=0,3\text{g}$; $m_{\text{TiO}_2}=0,3\text{g}$

Pour étudier l'effet du couplage de ces différentes nanoparticules à différentes concentrations du colorant AG 25, nous avons effectué trois traitements photocatalytiques. Le nano-CoFe₂O₄ seul, le couplage nano-CoFe₂O₄ /ZnO et nano-CoFe₂O₄/TiO₂. Pour les nanoferrites seules, la décoloration était inversement proportionnelle à la concentration du colorant. Cela s'explique par l'effet écran dû à l'opacité de la solution colorée. En effet plus la concentration de l'AG25 augmente plus la solution acquiert une couleur sombre, empêchant les UV de pénétrer et exciter la surface des nanoferrites.

Dans le cas du système combiné avec ZnO, la décoloration est totale, tandis qu'avec TiO₂, nous avons obtenu des taux de 84,62 ; 82,28 ; 90,29 ; 96,95 pour 20, 40, 60 et 100 μM.

III.7 Récapitulatif des résultats de traitement de l'AG25 par adsorption et par POA

L'objectif fixé pour ce travail de recherche consiste à évaluer les performances des nanoferrites (nano-CoFe₂O₄) élaborées au laboratoire STEVA. Un travail exploratoire avait déjà été initié sur les nano-CoFe₂O₄ dans de précédents mémoires. Les investigations avaient porté sur la mise en œuvre de méthodes de synthèse des nanoferrites et leurs applications non détaillées dans le traitement de polluants. La maîtrise acquise par le laboratoire dans l'élaboration des nanoparticules permet de passer aux applications dans le domaine du traitement des eaux. C'est dans ce contexte que s'est inscrit notre travail qui a consisté à faire de nombreuses expériences pour déterminer l'aptitude des nano-CoFe₂O₄ à éliminer le colorant anionique AG25. Les traitements envisagés sont : (i) l'adsorption (ii) la photocatalyse (iii) traitements plasmagènes. Des couplages ont été effectués entre nanoferrites et semi-conducteurs, entre photocatalyse et plasma-Glidarc.

Tableau III. 1. Récapitulatif des résultats de toutes les expériences

Adsorption/POA		Quantité de solides/30 ml
Adsorption/ Rdec% (17,34 ; 42,50]	Effet de la concentration de nano-CoFe ₂ O ₄ sur l'AG25	Masse de Co = 0,2 g
Rdec% (33,55 ; 38,16]	Effet de la concentration de ZnO synthétisé sur l'AG25 en présence d'une quantité fixe de nano-CoFe ₂ O ₄	Masse de ZnO= 0,9 g Masse de nano-Co = 0,1 g
Rdec% (30,09 ; 52,37)	Effet de la concentration de ZnO commercial sur l'AG25 en présence d'une quantité fixe de nano-CoFe ₂ O ₄	Masse de ZnO= 0,9 g Masse de nano-Co = 0,1 g
Rdec% (35,99 ; 75,51]	Effet de la concentration de nano-CoFe ₂ O ₄ en présence d'une quantité fixe de ZnO synthétisé et commercial sur l'AG25	Masse de nano-Co = 0,9 g Masse de ZnO = 0,1 g
Rdec% (29,77 ; 70,09]	Effet de la concentration de nano-CoFe ₂ O ₄ en présence d'une quantité fixe de ZnO commercial sur l'AG25	Masse de Co = 0,9 g Masse de ZnO = 0,1 g
Rdec% (51,99 ; 89,57]	Effet de la concentration de TiO ₂ sur l'AG25 en présence d'une quantité fixe de nano-CoFe ₂ O ₄	Masse de TiO ₂ = 0,9 g Masse de Co = 0,1 g
Rdec% (54,05 ; 64,33]	Effet de la concentration de nano-CoFe ₂ O ₄ sur l'AG25 en présence d'une quantité fixe de TiO ₂	Masse de Co = 0,9 g Masse de TiO ₂ = 0,1 g
Photocatalyse/ Rdec% (30,38 ; 61,93]	Effet de la concentration de nano-CoFe ₂ O ₄ sur l'AG25	Masse de Co= 3g
Rdec% (74,01 ; 88,09]	Effet de la concentration de ZnO synthétisée sur l'AG25 en présence d'une quantité fixe de nano-CoFe ₂ O ₄	Masse de ZnO = 0,9 g Masse de Co = 0,1 g
Rdec% (100% ; 100%]	Effet de la concentration de ZnO commercial sur l'AG25 en présence d'une	Masse de ZnO = 0,1 ; 0,3 ; 0,4 ; 0,9 g Masse de Co = = 0,1 g

	quantité fixe de nano-CoFe ₂ O ₄	
Rdec% (66,44 ; 84,44]	Effet de la concentration de nano-CoFe ₂ O ₄ en présence d'une quantité fixe de ZnO synthétisée sur l'AG25	Masse de Co = 0,9 g Masse de ZnO = 0,1 g
Rdec% (100% ; 100%]	Effet de la concentration de nano-CoFe ₂ O ₄ en présence d'une quantité fixe de ZnO commercial sur l'AG25	Masse de ZnO = 0,1 ; 0,3 ; 0,4 ; 0,9 g Masse de Co = 0,1 g
Rdec% (84,36 ; 94,51]	Effet de la concentration de TiO ₂ sur l'AG25 en présence d'une quantité fixe de nano-CoFe ₂ O ₄	Masse de TiO ₂ = 0,3 g Masse de Co = 0,1g
Rdec% (82,30 ; 90,12]	Effet de la concentration de nano-CoFe ₂ O ₄ sur l'AG25 en présence d'une quantité fixe de TiO ₂	Masse de Co = 0,1 g Masse de TiO ₂ = 0,1 g
Traitement plasmagène Avec et sans couplage Rdec% (23; 99,94] PAW Rdec% (16,46; 89,94) GAD Rdec% (25,95; 86,84) GAD+UV	L'AG 25 traité par plasma-Glidarc sans photocatalyseur [AG 25] = 75µM	PAW : 88,94% en 48h GAD : 89,70% en 48h GAD+UV : 86,84% en 48h
Rdec% (93,77 ; 99,67]	Traitement de l'AG25 par TiO ₂ /GAD 3g/L	99,67% en 28h
Rdec% (50,43 ; 57,75] sans UV Rdec% (76,63 ; 93,48) avec UV	Traitement de l'AG25 par TiO ₂ /GAD 1,5g/L	57,75% sans UV en 24h 93,48% avec UV en 48h
Rdec% (24,91 ; 29,79) sans UV Rdec% (69,74 ; 87,21) avec UV	Acide green 25 avec ZnO sur GAD 1,5g/L	29,79% sans UV en 28h 87,21% avec UV en 48h
Rdec% (42,86 ; 90,84] sans UV Rdec% (52,93 ; 63,76) avec UV	Nanoferrite de Cobalt sur le GAD sans et avec UV 3g/L	90,84% sans UV en 48h 63,76 avec UV en 24h
Rdec% (91,91 ; 97,26] sans UV Rdec% (83,69 ; 87,55) avec UV	Nanoferrite de Cobalt avec TiO ₂ sur le GAD 1,5g/L	97,26 sans UV en 20h 87,55 avec UV en 2h

Rdec% (34,55 ; 69,11] sans UV	Nanoferrite de Cobalt avec TiO ₂ sur le GAD 0,045g/L	69,11% sans UV en 48h
Rdec% (93,89] sans UV	Nanoferrite de Cobalt avec TiO ₂ sur le GAD 3g/L	93,89% sans UV en 30 secondes
Rdec% (30,26 ; 32] sans UV Rdec% (96,01 ; 100) avec UV	Nanoferrite de Cobalt avec ZnO sur GAD 1,5g/L	32% sans UV en 2h 100% avec UV en 48h
Rdec% (37,97 ; 39,93 sans UV]	Nanoferrite de Cobalt avec ZnO sur GAD 3g/L	39,93% sans UV en 3h

Les résultats récapitulés dans le tableau III.1 font ressortir les traitements les plus efficaces obtenus pour la décoloration des solutions de l'AG25.

- ✓ Pour le traitement en présence de nano-CoFe₂O₄ seul, l'adsorption a donné 42% ; la photocatalyse avec le système nano-CoFe₂O₄/UV, 62% et pour le couplage avec le plasma-Glidarc : nano-CoFe₂O₄/GAD/UV, 90,8%.
- ✓ Pour les mélanges nano-CoFe₂O₄ avec les semi-conducteurs ZnO et TiO₂, on prend comme référence de comparaison les taux de décoloration des systèmes ZnO/UV et TiO₂/UV qui ont donné respectivement 77,4% et 36,9% en 30 mn de traitement. On a obtenu pour l'adsorption entre 70 et 75% de décoloration avec le système nano-CoFe₂O₄/ZnO ; et entre 64,3 et 89,7% pour nano-CoFe₂O₄/TiO₂. Avec la photocatalyse, nous avons obtenu toujours pour les mélanges
- ✓ Dans les systèmes : nano-CoFe₂O₄/ZnO entre 84 et 88% ; nano-CoFe₂O₄/ZnOCom, 100% et pour nano-CoFe₂O₄/TiO₂, entre 90 et 94%.
- ✓ Les traitements par plasma-Glidarc ont donné les principaux résultats suivants :

Les traitements plasmagènes sans couplages ont donné des taux de décoloration entre 86 et 89%, ce résultat est essentiellement attribué à la post-décharge, à savoir les espèces citées précédemment de longue durée de vie générées par le plasma-Glidarc qui activent en termes d'oxydation hors traitement.

Le système TiO₂/GAD/UV et nano-CoFe₂O₄/TiO₂/GAD sans UV ont donné respectivement 93,5 et 97% de décoloration. Le système ZnO/UV a perdu de son efficacité en système combiné avec GAD et a donné 87,2%, un taux amélioré par traitement par l'action des nanoferrites, le système nano-CoFe₂O₄/ZnO/GAD/UV a permis la décoloration totale.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Les objectifs fixés pour ce travail de mémoire rentrent dans le cadre des investigations sur les nanoparticules élaborées au laboratoire des sciences et techniques de l'environnement et de la valorisation (STEVA) de l'université de Mostaganem.

Ce travail fait suite à une première étape qui a consisté à mettre au point des techniques de synthèses des nanoferrites. Les matériaux obtenus doivent être testés en matière de dépollution des eaux. En effet, les performances d'adsorption ou de photocatalyse hétérogène doivent être mises en évidence. L'application des nano-CoFe₂O₄ a été effectuée sur un colorant anionique l'acide vert AG25 (Acid Green) seules ou en mélange avec des semi-conducteurs ZnO et TiO₂-P25. Des traitements combinés avec le plasma-Glidarc ont été étudiés. À part l'adsorption qui est un phénomène de surface où les molécules de polluant sont piégées sur sites actifs à la surface de solide, les autres procédés appartiennent à la catégorie des POA (Procédés d'Oxydation Avancée). Les POA génèrent in situ des espèces réactives dotées d'un pouvoir oxydant puissant dont les principales sont les radicaux hydroxyles •OH ($E^\circ(\bullet\text{OH}/\text{H}_2\text{O}) = 2,85 \text{ V/ENH}$). Les POA sont capables de dégrader les polluants organiques jusqu'au stade de minéralisation.

Les principaux résultats sont comme suit :

- Pour les nano-CoFe₂O₄ seules, l'adsorption a donné 42% ; la photocatalyse avec le système nano-CoFe₂O₄/UV, 62% et pour le couplage avec le plasma-Glidarc : nano-CoFe₂O₄/GAD/UV, 90,8%.
- Pour les mélanges nano-CoFe₂O₄ avec les semi-conducteurs ZnO et TiO₂, on prend comme référence de comparaison les taux de décoloration des systèmes ZnO/UV et TiO₂/UV qui ont donné respectivement 77,4% et 36,9% en 30 mn de traitement. On a obtenu pour l'adsorption entre 70 et 75% de décoloration avec le système nano-CoFe₂O₄/ZnO ; et entre 64,3 et 89,7% pour nano-CoFe₂O₄/TiO₂.

Avec la photocatalyse, nous avons obtenu toujours pour les mélanges

- Dans les systèmes : nano-CoFe₂O₄/ZnO entre 84 et 88% ; nano-CoFe₂O₄/ZnOCom, 100% et pour nano-CoFe₂O₄/TiO₂, entre 90 et 94%.
- Les traitements par plasma-Glidarc ont donné les principaux résultats suivants :
 - Les traitements plasmagènes sans couplages ont donné des taux de décoloration entre 86 et 89%, ce résultat est essentiellement attribué à la post-décharge, à savoir les espèces citées précédemment de longue durée de vie générées par le plasma-Glidarc qui activent en termes d'oxydation hors traitement.

- Le système $\text{TiO}_2/\text{GAD}/\text{UV}$ et $\text{nano-CoFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2/\text{GAD}$ sans UV ont donné respectivement 93,5 et 97% de décoloration. Le système ZnO/UV a perdu de son efficacité en système combiné avec GAD et a donné 87,2%, un taux amélioré par traitement par l'action des nanoferrites, le système $\text{nano-CoFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}/\text{GAD}/\text{UV}$ a permis la décoloration totale.

Ce travail ouvre donc de nouvelles perspectives vis-à-vis des matériaux étudiés. L'étude de la régénération de la surface des nanoparticules. L'utilisation des accepteurs d'électrons pour faire face à l'effet limitant de la photocatalyse. Il s'agit de la recombinaison trous positifs-électrons. La capacité d'adsorption des nanoferrites pourrait être améliorée avec une modification de leur surface soit par des complexant, des surfactants ou des biopolymères qui possèdent une bonne affinité vis-à-vis des polluants ciblés.

REFERENCES

- [1] Roger VAUTIER, « FERRITES », Encyclopædia Universalis [en ligne], consulté le 9 mai 2021. URL : <https://www.universalis.fr/encyclopedie/ferrites/>
- [2] HAZRA S, GHOSH NN. Preparation of nanoferrites and their applications. *J Nanosci Nanotechnol*. Feb ;14(2) :1983-2000. doi : 10.1166/jnn.2014.8745. PMID : 24749468. 2014
- [3] SINGH, V. , JASROTIA, R. , KUMAR, R. , RAIZADA, P. , THAKUR, S. , BATOO, K. and SINGH, M. A Current Review on the Synthesis and Magnetic Properties of M-Type Hexaferrites Material. *World Journal of Condensed Matter Physics*, **8**, 36-61. doi: [10.4236/wjcmp.2018.82004](https://doi.org/10.4236/wjcmp.2018.82004). (2018)
- [4] R. LEBOURGEOIS, 'Ferrites faibles pertes pour applications fréquentielles.', *Tech. Ing.*, no. E1760-v2, 2014.
- [5] ALBUQUERQUE, A. S. ; TOLENTINO, M. V. C. ; ARDISSON, J. D. ; MOURA, F. C. C. ; MENDONÇA, R.; MACEDO, W. A. A. Nanostructured ferrites: Structural analysis and catalytic activity. *Ceramics International*, v. 38, n. 3, p. 2225–2231, abr. 2012.
- [6] KHARISOV, B. I. ; DIAS, H. V. R. ; KHARISSOVA, O. V. Mini-review: Ferrite nanoparticles in the catalysis. *Arabian Journal of Chemistry*, v. 270, n. 45, p. 26723–26726, nov. 2014.
- [7] ŠUTKA, A. ; GROSS, K. A. Spinel ferrite oxide semiconductor gas sensors. *Sensors and Actuators B : Chemical*, v. 222, p. 95–105, jan. 2016.
- [8] BARTH, T.F.W., POSNJAK, E. Z. KRIST.: Spinel structures: with and without variate atom equipoints.. **82**, 325–341 (1932)
- [9] C. OSTIGUY, B. ROBERGE, C. WOODS, B. SOUCY, *Les nanoparticules de synthèse Connaissances actuelles sur les risques et les mesures de prévention en SST*, 2eme édition, Bibliothèque et Archives nationales, ISSN : 0820-8395. (2010).
- [10] L. AJROUDI, *Ferrites de cobalt nanostructurés ; élaboration, caractérisation, propriétés catalytiques, électriques et magnétiques*, Thèse de doctorat, Université de Toulon, 2011.
- [11] *Etude du potentiel d'utilisation de résidus agricoles haïtiens pour le traitement par biosorption d'effluents pollués*. OSNICK JOSEPH. L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon. 2009.
- [12] H. BEN MANSOUR et al./ *Revue des Sciences de l'Eau* 24(3) 209-238. Les colorants textiles sources de contamination de l'eau :CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement. Hedi Ben Mansour, Oualid Boughzala, dorra Dridi, Daniel Barillier, Leila Chekir-Ghedira et Ridha Mosrati. (2011)
- [13] Christie R. *Book : Colour chemistry*. The Royal Society of Chemistry, Cambridge, United Kingdom. (2001).
- [14] SEYEWET z A. et P. SISLE y. *Chimie des matières colorantes artificielles*. Libraires de l'Académie de Médecine (Éditeur), Paris Masson, France. (1896)
- [15] M.R GHEZZAR, « traitement d'un rejet industriel par plasma », thèse de doctorat, Université de MOSTAGANEM, 2007
- [16] SLAMANI, S. *Elimination de rejet pharmaceutique par procédés d'oxydation avancée POA*. Thèse de doctorat. Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, Algérie. 2018
- [17] CZERNICHOWSKY, A.. *Gliding arc applications to engineering and environment control*. *Pure and Applied Chemistry*. 66, 1301-1310. (1994)

- [18] LESIEUR, H. ; CZERNICHOWSKI, A.; CHAPELLE, J. Dispositif de generation de plasmas basse temperature par formation de de´charges electriques glissantes (Device for the formation of Low Temperature Plasmas by means of Gliding Electric Discharges). French Patent 2639172.C.A.F, 1988.
- [19] S.E. BRASLAVSKY, K.N. HOUK, “Glossary of terms used in photochemistry”, Pure Appl. Chem. 60, 1055-1106. (1988)
- [20] J.W. VERHOYEN, “Glossary of terms used in photochemistry”, Pure Appl.Chem. 68, 2223-2286. (1996)
- [21] N. SERPONE, A. SALINARO, “Terminology, relative photonic efficiencies and quantum yields in heterogeneous photocatalysis. Part I : Suggested protocol”, Pure Appl. Chem. 71, 303-320. (1999)
- [22] M. SAMADI, M. ZIRAK, A. NASERI, E. KHORASHADIZADE, A.Z. MOSHFEGH, Thin Solid Films 605, 2-19. (2016)
- [23] J.M. HERRMANN, “Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants”, Catal. Today 53, 115-129. (1999)
- [24] M. NOORJAHAN, V.D. KUMARI, M. SUBRAHMANYAM, P. BOULE, Appl. Catal. B : Environ. 47, 209. (2004)
- [25] C. WANG, B.Q. Xu, X.M. WANG, J.C. ZHAO, J. Solid State Chem. 178, 3500. (2005)
- [26] S. SAKTHIVEL, B. NEPPOLIAN, M. SHANKAR, B. ARABINDOO, M. PALANICHAMY, V. MURUGESAN, Solar Energy Materials and Solar Cells 77, 65-82. (2003)
- [27] <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/214566?lang=en®ion=DZ>.
- [28] M.R. GHEZZAR et al. / Applied Catalysis B: Environmental 72 (2007) 304-313
- [29] G.W. EWING, Instrumental Methods of hemical Analysis, NY : MacGraw-Hill. (1975)
- [30] MA FERRO-GARCIA, J RIVERA-UTRILLA, I BAUTISTA-TOLEDO, C MORENO-CASTILLA LANGMUIR 14 (7), (1880-1886)
- [31] H. SONTHEIMER, JOHN C. CRITTENDEN, R. SCOT, DVGW-Forschungsstelle, Engler-Bunte-Institut, Universitat Karlsruhe (TH), 722 pages- (1988)
- [32] JAIN.A.K, GUPTA. V.K, BHATNAGAR.A, SUHAS.A, comparative study of adsorbents prepared from industrial wastes for removal of dyes , Sep. Sci. Technol. p38-59. (2003).
- [33] HUI. D, JIANJIANG. L, GUOXUE. L, GENLIN. Z, XUGEN. W Adsorption of methylene blue on adsorbent materials produced from cotton stalk. Chemical Engineering Journal.172, p326– 334. .(2011).
- [34] ALLEN. S. J. Equilibrium adsorption isotherms for peat.Fuel.66, p1171–1175. (1987).
- [35] ALLEN. S. J, GAN. Q, MATTHEWS. R, JOHNSON. P. A. Comparison of optimised isotherm models for basic dye adsorption by kudzu. Bioresource Technology.88, p143–152. (2003).
- [36] NADJET HADJ SALAH. Etude de la dégradation photocatalytique de polluants organiques en présence de dioxyde de titane, en suspension aqueuse et en lit fixe. Thèse de cotutelle entre l’Université de Grenoble et l’Université Mentouri de Constantine (2006).
- [37] Ma, J., YANG, M., SUN, Y., LI, C., LI, Q., GAO, F, CHEN, J. Fabrication of Ag/TiO₂ nanotube array with enhanced photo-catalytic degradation of aqueous organic pollutant. Physica E: Low-dimensional systems and nanostructures, 58, 24-29. (2014).