





وزارة البحث العلمي والتعليم العالي
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE
LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
جامعة عبد الحميد بن باديس مستغانم
Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem
كلية العلوم و التكنولوجيا
Faculté des Sciences et de la Technologie
DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCÉDES



N° d'ordre : M2...../GPE/2022

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES DE MASTER ACADEMIQUE

Filière : Génie des procédés

Option: Génie des procédés de l'environnement

Thème

**Etude photocatalytique ou adsorptive de nano ferrite
dopé par un métal**

Présenté par

YOUCEF Salouane Maroua

ZEROUALI Chaimae

Soutenu le 07/07/ 2022 devant le jury composé de :

Président :	A.ADDOU	Professeur	Université de Mostaganem
Examineur :	A.BELHAINE	MCA	Université de Mostaganem
Rapporteur :	I.S.ABDELLI	MCA	Université de Mostaganem
Co-encadrante :	F.Z.BENKRIFA	Doctorante	Université de Mostaganem

Année Universitaire 2021/2022

Remerciements

*Ce travail a été effectué au Laboratoire Sciences et Techniques de L'Environnement et de la Valorisation (STEVA) de l'Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, dirigé par Madame le Professeur **F. ABDELMALEK**, à qui nous exprimons nos profonds respects et nous la remercions pour l'aide et le soutien qu'elle nous a apporté.*

*Nous remercions très sincèrement Monsieur le professeur émérite **A. ADDOU** de la faculté des sciences et de technologies pour l'aide et le soutien qu'il nous a apporté, on lui exprimant notre profonde gratitude.*

*Nos remerciements à madame **I.S. ABDELLI** qui a accepté de nous encadrer pour l'aide et le soutien qu'elle nous a apporté pour la réalisation de ce travail.*

*Nous tenons à exprimer nos vifs remerciements à Mlle **BENKERIFA FATIMA ZOHRA** notre Co-encadreur de ce mémoire, pour ses encouragements et ses conseils qui ont grandement facilité notre travail. Merci pour votre disponibilité, votre écoute, votre compréhension. Nous avons appris avec vous beaucoup de choses.*

*Nous tenons également à remercier l'équipe du laboratoire STEVA et plus particulièrement Mlle **F. DAMEN** technicienne de laboratoire STEVA*

*Nos sincères remerciements vont également aux membres du jury le président Monsieur le professeur **A. ADDOU** l'examineur **A. BELHAINE** pour l'honneur qu'ils nous ont fait d'avoir accepté d'évaluer notre travail.*

*Nos sincères remerciements vont également aux membres du jury le président Monsieur le professeur **A. ADDOU** l'examineur **A. BELHAINE** pour l'honneur qu'ils nous ont fait d'avoir accepté d'évaluer notre travail.*

*Une mention spéciale à tous nos amis du laboratoire STEVA : **Amine, Djamel et chayma** merci pour ces moments agréables qu'on a passé ensemble.*

Dédicace

A l'âme de mon père ZEROUALI Belkacem ; celui qui a tout sacrifié pour me voir réussir, J'espère que mon succès l'attendra au paradis et qu'il sera fier de moi, que dieu l'accueille dans son vaste paradis.

A ma chère mère BELKAID Malika pour leurs sacrifices, et leurs prières tout au long de mes études que dieu lui donne une longue vie.

A mes frères Abdelkader, Zohir, Younes et ma chère sœur Amina

A mon binôme YUCEF Silouane Maroua, je n'oublierai jamais nos moments agréables cloturés par cette réussite méritée.

En fin à tous ceux qui me sont chères

Chaimae . . .

Dédicace

A mes chers parents YOUCEF Mohamed et CHEMAL Khalida que j'aime profondément, pour leur soutien et leur sacrifice, et que dieu les garde et leur donne longue vie.

A mes chères sœurs Bouchra et Khadija.

Mes prières à ma grand-mère décédée BELLABAS Badra qui a toujours été un grand soutien pour moi.

" Quand tout va bien on peut compter sur les autres,

Quand tout va mal on ne peut compter que sur sa famille. "

A mon binôme : ZEROUALI Chaimae de m'avoir soutenu durant toute nos année d'études.

Et en fin a ceux qui sont présent dans mon cœur.

Silouane ...

Résumé

Dans ce travail, nous avons étudié la dégradation du colorant acide vert 25, dans des solutions aqueuses par photo-oxydation. Ce colorant est largement utilisé en industrie textile, cosmétique, imprimerie... et qui présente un risque sanitaire significatif pour la santé humaine l'environnement. Pour faire face à ce problème, nous proposons un traitement par oxydation par les ions persulfate, dans deux modes: dans l'obscurité et par activation solaire afin de générer des radicaux $SO_4^{\cdot-}$ pour traiter l'acide vert 25.

Les résultats montrent que l'utilisation des radicaux $\cdot OH$ et $SO_4^{\cdot-}$ a permis de constater que :

- L'activation des ions persulfate par l'irradiation solaire contribue vivement dans le traitement du colorant.
- L'élimination est totale après 60 min d'exposition solaires pour une concentration d'AG 25 de 37,5 $\mu mol/l$ et d'une dose de 1 et 1,5 g/l de persulfate. Et pour une concentration d'AG 25 de 75 à 150 $\mu mol/l$ et d'une dose de 2.5 à 3 g/l de persulfate.
- L'étude de l'effet du pH a montré un effet important sur le rôle de chacun de ces radicaux dans l'élimination de l'acide vert 25.

L'étude cinétique a montré que le mécanisme suit globalement une loi de second pseudo-ordre avec une constante de vitesse de $K_2 = 5 \cdot 10^{-4} M \cdot min^{-1}$. Les résultats de ce travail sont encourageants et l'étude peut être poursuivie et élargie ultérieurement par la photo-catalyse en utilisant des semi-conducteurs ou par des nano ferrites.

Mots-clés : AG25, photo-oxydation, persulfate

Abstract

In this work, we studied the degradation of the green acid dye 25, in aqueous solutions by photo-oxidation. This dye is widely used in textile industry, cosmetics, printing... and presents a significant sanitary risk for human health and environment. To face this problem, we propose a treatment by oxidation by persulfate ions, in two modes: in the dark and by solar activation in order to generate $\text{SO}_4^{\cdot-}$ radicals to treat the green acid 25.

The results show that the use of $\cdot\text{OH}$ and $\text{SO}_4^{\cdot-}$ radicals resulted in:

- Activation of persulfate ions by solar irradiation contributes greatly in the treatment of the dye.
- The elimination is total after 60 min of exposure for a concentration of GA 25 of 37, 5 $\mu\text{mole/l}$ and a dose of 1 and 1, 5 g/l of persulfate. And for a concentration of GA 25 of 75 to 150 $\mu\text{mole/l}$ and a dose of 2.5 to 3 g/l of persulfate.
- The study of the effect of pH showed a significant effect on the role of each of these radicals in the elimination of GA 25.

The kinetic study showed that the mechanism globally follows a second pseudo-order law with a rate constant of $K_2 = 5 \cdot 10^{-4} \text{ M} \cdot \text{min}^{-1}$. The results of this work are encouraging and the study can be continued and extended later by photo-catalysis using semiconductors or by nano ferrites.

Keywords: AG25, photo-oxidation, persulfate.

تلخيص

في هذا العمل، درسنا تحلل الصبغة الحمضية الخضراء 25، في المحاليل المائية عن طريق الأكسدة الضوئية. تستخدم هذه الصبغة على نطاق واسع في المنسوجات ومستحضرات التجميل وصناعة الطباعة وما إلى ذلك، وتشكل مخاطر صحية كبيرة على صحة الإنسان والبيئة. للتعامل مع هذه المشكلة، نقترح علاجًا عن طريق الأكسدة بواسطة أيونات بيرسلفات، في SO_4 وضعين: في الظلام وعن طريق التنشيط الشمسي من أجل توليد جذور لمعالجة الحمض الأخضر 25 تظهر النتائج أن استخدام الجذور OH و SO_4 - جعل من الممكن ملاحظة ما يلي:

- إن تنشيط أيونات بيرسلفات بواسطة الإشعاع الشمسي يساهم بشكل كبير في معالجة الصبغة
 - يكتمل الإزالة بعد 60 دقيقة من التعرض لتركيز AG 25 قدره 37.5 ميكرو مول / لتر وجرعة 1 و 1.5 جم / لتر من البرسلفات. وللتركيز AG 25 من 75 إلى 150 ميكرو مول / لتر وجرعة 2.5 إلى 3 جم / لتر من بيرسلفات.
 - أظهرت دراسة تأثير الأس الهيدروجيني تأثيراً معنوياً على دور كل من هذه الجذور في التخلص من الحمض الأخضر 25.
- أظهرت الدراسة الحركية أن الآلية تتبع قانوناً ثانوياً من الدرجة الزائفة الثانية مع ثابت معدل $K_2 = 5 \cdot 10^{-4}$ M.min-1. نتائج هذا العمل مشجعة ويمكن متابعة الدراسة وتوسيعها لاحقاً عن طريق التحفيز الضوئي باستخدام أشباه الموصلات أو بواسطة الفريونات النانوية.

الكلمات المفتاحية: AG25 ، أكسدة ضوئية، بيرسلفات.

Sommaire

Introduction générale	1
-----------------------------	---

Chapitre I

I.1	Nanotechnologie	5
I.1.1	Nano matériaux	5
I.1.2	Nanomatériaux comme adsorbants	6
I.1.3	Exemple des nanomatériaux : les nano ferrites	6
I.1.4	Nano ferrite de cobalt	6
I.1.5	Méthodes de synthèses des nano ferrites.....	7
I.1.5.1	Méthode de Co-précipitation	7
I.1.5.2	Méthode sol-gel	7
I.1.5.3	Méthode d'auto-combustion.....	7
I.1.6	Application des nano ferrites [7]	8
I.1.6.1	Applications conventionnelles des ferrites	9
I.1.6.2	Applications avancées des nanoparticules de ferrite.....	9
I.2	Procédés d'oxydation avancés (POA) :	10
I.2.1	La photocatalyse :	10
I.2.2	La photocatalyse hétérogène :	11
I.2.3	Les facteurs influençant les activités photocatalytiques :	12
I.2.4	Oxydation chimique par le persulfate	12
I.2.5	Photo-activation des persulfates	13
I.2.5.1	Activation directe	14

Chapitre II

II.	Matériel et méthodes	16
II.1	Synthèse des nano ferrites :	16
II.2	Colorant d'étude	16
II.3	Techniques analytiques.....	18
II.3.1	Oxydation par le persulfate	18
II.3.2	Mode de réaction avec les radicaux sulfates ($\text{SO}_4^{\cdot-}$)	18
II.3.3	Spectrophotométrie UV-Visible :	19
II.3.4	Courbe d'étalonnage :	20
II.4	Dispositif expérimentale :	21

Chapitre III

III.	Introduction	23
III.1	Etude de la photolyse de l'AG25	23
III.2	Effet de pH sur la photolyse de l'AG35.....	24
III.3	Effet du temps sur la décoloration de l'AG25	25
III.4	Effet de la dose de l'oxydant sur la décoloration de l'AG25.....	25
III.5	Etude effet de pH sur la décoloration de l'AG25.....	28
III.6	Cinétique de la réaction.....	32
	Conclusion générale.....	34

Liste des abréviations

AG25 : Acide green 25

CoFe₂O₄ : nano ferrite de cobalt

eq : Equation

ev : Electron volt

e-: Electron

m : Masse

nm : Nano mètre

POAs : Procédés d'Oxydation Avancés

PUF : les nanoparticules ou particules ultrafines

POP : polluants organiques persistants

T : Température

UV : Ultra-violet

V : Volume

λ : Longueur d'onde

Liste des figures

Chapitre I

Figure I.1 : Nano poudre de ferrite de cobalt.....	7
Figure I.2 : Les procédés d'oxydation avancée.....	11
Figure I.3 : Le réacteur photocatalytique doté de sa lampe UV.....	12

Chapitre II

Figure II.1 : Structure chimique d'AG 25.....	16
Figure II.2 : Photographie du colorant.....	17
Figure II.3 : Structure du persulfate.....	18
Figure II.4 : Photographie du spectrophotomètre UV-visible (OPTIZEN 2120 UV)	19
Figure II.5 : Courbe d'étalonnage d'AG 25 a $\lambda=643\text{nm}$	20
Figure II.6 : Le dispositif expérimental.....	21

Chapitre III

Figure III.1 : Photolyse de l'AG25 $37,5 \mu\text{mol.L}^{-1}$	23
Figure III.2 : Photolyse de l'AG25 $75 \mu\text{mol.L}^{-1}$	23
Figure III.3 : Photolyse de l'AG25 $150 \mu\text{mol.L}^{-1}$	24
Figure III.4 : Photolyse de l'AG25 à différent pH.....	24
Figure III.4 : Effet du temps sur AG25 sous UV solaires.....	25
Figure III.5 : Décoloration de l'AG25 a $37,5 \mu\text{mol. L}^{-1}$ sous UV solaire.....	26
Figure III.6 : Décoloration de l'AG25 a $37,5 \mu\text{mol. L}^{-1}$ en obscurité.....	26
Figure III.7 : Décoloration de l'AG25 a $75\mu\text{mol. L}^{-1}$ sous UV solaire.....	27
Figure III.8 : Décoloration de l'AG25 a $75\mu\text{mol. L}^{-1}$ en obscurité.....	27
Figure III.10 : Décoloration de l'AG25 a $150 \mu\text{mol. L}^{-1}$ en obscurité.....	27
Figure III.11 : Effet de variation du pH sur AG25 ($75 \mu\text{mol. L}^{-1}$) pour une dose de 0.5 g/l de persulfate en mode obscurité et sous rayons solaires.....	28
Figure III.12 : Effet de variation du pH sur AG25 ($75 \mu\text{mol. L}^{-1}$) pour une dose de 1g/l de persulfate en mode obscurité et sous rayons solaires.....	29
Figure III.13 : Effet de variation du pH sur AG25 ($75 \mu\text{mol. L}^{-1}$) pour une dose de 1.5 g/l de persulfate en mode obscurité et sous rayons solaires.....	29
Figure III.14 : Effet de variation du pH sur AG25 ($75 \mu\text{mol. L}^{-1}$) pour une dose de 2 g/l de persulfate en mode obscurité et sous rayons solaires.....	30
Figure III.15 : Effet de variation du pH sur AG25 ($75 \mu\text{mol. L}^{-1}$) pour une dose de 3 g/l de persulfate en mode obscurité et sous rayons solaires.....	30
Figure III.16 : Modèle cinétique du pseudo premier ordre de la photo-oxydation del'ag25...31	

Figure III.17 : Modèle cinétique du pseudo second ordre de la photo-oxydation de l'AG25.....	32
---	----

Liste des tableaux

Chapitre I

Tableau I.1 : Différentes applicabilité des nano ferrites9

Chapitre II

Tableau II.1 : Propriétés physiques et chimiques du colorant (AG 25).....17

Introduction Générale

Introduction générale

De par son activité, l'industrie textile qui est une très grande consommatrice d'eau, génère une pollution très importante du milieu aqueux avec des rejets fortement contaminés par les colorants. Le traitement de ces eaux reste un défi majeur surtout pour les pays en voie de développement qui n'ont pas encore toutes les possibilités d'intégrer les concepts de développement durable. Le fait que les colorants ne soient pas facilement biodégradables en conditions aérobie en raison de la complexité de leur structure chimique et de la présence de cycles aromatiques, implique que les effluents aqueux correspondant nécessitent un traitement spécifique vu l'impact singulier qu'ils causent dans les milieux naturels (toxicité du produit parent et des éventuels sous-produits). Les traitements conventionnels (adsorption sur charbon actif, procédés membranaires, coagulation-floculation, oxydations chimiques...) ont l'inconvénient de transférer la pollution d'une phase aqueuse vers une nouvelle phase, et conduisent pour la plupart à la formation de boues concentrées, créant ainsi un problème de déchets secondaires ou à une régénération des matériaux souvent très coûteuse.

Au cours de ce travail, nous nous sommes intéressés à l'Acide Green (AG 25 ou acide vert) qui est un colorant anthraquinonique, qui pose un réel problème de contamination des eaux dû à l'activité d'une industrie locale en Algérie, et, dont la dégradation a été très peu étudiée dans la littérature.

Parmi toutes les techniques de traitement possibles des effluents aqueux contaminés, les processus d'oxydation avancés (POAs) apparaissent comme des procédés de choix car ils permettent d'obtenir une dégradation totale du polluant. La photocatalyse apparaît comme l'un des procédés les moins onéreux à mettre en place pour conduire à la minéralisation des composés organiques.

La présente étude a pour objectif de montrer l'intérêt d'un procédé de traitement qui est la photo-oxydation sur la décoloration d'un colorant anthraquinonique acide vert 25 (AG25) utilisant l'oxydant persulfate.

Pour mener à bien ce travail nous l'avons divisé en trois parties :

- Une partie bibliographique qui fait l'objet du premier chapitre. Elle donne un aperçu sur les notions de base utiles à la compréhension des nanotechnologies, les nanoparticules, plus particulièrement les nanoferrites dont la structure, les propriétés, la synthèse et les applications ont été abordées. Le deuxième chapitre vise à décrire les

matériels et les différentes méthodes et procédures expérimentales utilisées pour la réalisation de ce travail.

- Le chapitre trois consacré à la partie expérimentale. Cette partie renferme les résultats et les discussions sur la décoloration de l'Acide vert (AG 25) par la photo-oxydation.
- Nous avons achevé notre mémoire par une conclusion générale qui synthétise l'essentiel de notre travail

Chapitre I
Etude bibliographique

I.1 Nanotechnologie

Le terme « nanotechnologie » vient de la combinaison de deux mots : le grec le préfixe numérique nano faisant référence à un milliardième et le mot technologie. La nanotechnologie touche les matériaux dont les dimensions sont de l'ordre de nanomètre.[2]

A de telles dimensions, la matière acquiert des propriétés inattendues et souvent totalement différentes de celles des mêmes matériaux à l'échelle micro ou macroscopique, notamment en terme de résistance mécanique, de réactivité chimique, de conductivité électrique ou de fluorescence. Les nanotechnologies conduisent donc à l'élaboration de matériaux dont les propriétés fondamentales (chimiques, physiques, thermiques, optiques, biologiques, mécaniques, magnétiques...etc.) peuvent être modifiées : il convient de les considérer comme de nouvelles substances chimiques. Par exemple, l'or est totalement inactif à l'échelle micrométrique alors qu'il devient un excellent catalyseur lorsqu'il prend des dimensions nanométriques. Toutes les grandes familles de matériaux sont concernées : les métaux, les céramiques, les diélectriques, les oxydes magnétiques, les polymères, les carbones...etc.

I.1.1 Nano matériaux

Les nanomatériaux sont des matériaux composés ou constitués pour tout ou partie de nano-objets qui leur confèrent des propriétés améliorées ou spécifiques de la dimension nanométrique. Parmi les nanomatériaux, il est possible de distinguer trois grandes familles :

- **Les nanoparticules ou particules ultrafines (PUF)** dont aucune des dimensions n'est supérieure à 100 nm. L'appellation « nanoparticules » est plutôt réservée aux particules manufacturées et destinées à des usages industriels, que ce soit des nanoparticules connues et produites depuis déjà plusieurs années et dont les tonnages sont élevés comme le dioxyde de titane ou la silice (ils représentent 95 % du marché des nanoparticules) ou des nanoparticules nouvelles comme les fullerènes. Les nanoparticules peuvent se présenter sous la forme de poudre, de suspension, de solution ou de gel.
- **Les nanofibres, les nanotubes, les nanofilaments et les nanobâtonnets** dont une des dimensions est supérieure à 100 nm. Ces termes sont généralement, employés pour désigner des nano-objets longilignes dont les dimensions vont de 1 à quelques dizaines de nanomètres pour la section et de 500 à 10 000 nanomètres pour la longueur.

- **Les nanofilms, les nanocouches et les nanorevêtements** dont deux des dimensions sont supérieures à 100 nm.

I.1.2 Nanomatériaux comme adsorbants

L'intérêt de l'utilisation des nanomatériaux comme nano-adsorbants est lié à leur surface spécifique très élevée ; par exemple, la surface spécifique d'une nanoparticule de 10 nm de diamètre est 100 fois plus importante que pour une particule d'1 μm de diamètre. Une surface spécifique plus importante permet d'augmenter le nombre de groupes fonctionnels réactifs. Ainsi pour une même masse les capacités d'adsorption de nanoparticules sont plus élevées que celle de micro-particules. Néanmoins ceci ne présage pas d'une réactivité accrue.[3]

I.1.3 Exemple des nanomatériaux : les nano ferrites

Les ferrites sont des matériaux magnétiques couramment utilisés dans les techniques de télécommunications pour les équipements à usage général et les équipements professionnels. Ils ont des compositions chimiques diverses qui permettent d'obtenir des propriétés magnétiques très différentes, des matériaux très doux aux aimants permanents en passant par les matériaux utilisés dans les mémoires des premiers ordinateurs.[4]

I.1.4 Nano ferrite de cobalt

La ferrite de cobalt a rencontré un grand intérêt scientifique en raison de ses propriétés uniques et de ses applications exceptionnellement prometteuses. Et de ses applications exceptionnellement prometteuses. Un grand nombre de méthodes de synthèse, telles que la méthode d'auto combustion sol gel, la méthode de Co-précipitation, la méthode de broyage à billes, la méthode de microémulsion, etc.[5]

Parmi les différents types de ferrites spinelles, la ferrite de cobalt, CoFe_2O_4 , est de la plus haute importance. Il présente une structure spinelle inverse qui peut être représentée par la formule $(\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x})^A [\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_{1+x}]^B\text{O}_4$. La valeur de x dépend de divers facteurs tels que la méthode de préparation, les conditions de préparation, le traitement thermique, etc. Il a une coercivité élevée, une magnétisation de saturation modérée et une température de Curie élevée. Modérée. Il possède une excellente stabilité chimique, une bonne dureté mécanique et une bonne isolation électrique. C'est un matériau magnétique dur et ses propriétés magnétiques dépendent de la taille du nano.[5]



Figure I.I : nano poudre de ferrite

I.1.5 Méthodes de synthèses des nano ferrites

I.1.5.1 Méthode de Co-précipitation

Une méthode utile de préparation des ferrites, par Co-précipitation de combinaisons préférentielles de carbonates et d'hydroxydes métalliques. Cette technique consiste à faire co-précipiter des précurseurs en phase aqueuse, sels métalliques, par action d'une base. Les précipités sont de la forme : $M_1M_2(OH)_{x,z}H_2O$. L'eau est ensuite éliminée par traitement thermique. Le travail de diffusion nécessaire est moindre que pour la méthode céramique les températures et les durées du traitement thermique sont donc plus faibles. De plus la taille et la morphologie des poudres formées peuvent être contrôlées. Ce sont des avantages certains sur la méthode solide conventionnelle. Ces techniques permettent la réalisation de couches minces de l'ordre du micromètre.[6]

I.1.5.2 Méthode sol-gel

Dans cette méthode, sous agitation constante, des solutions aqueuses de nitrates métalliques ou de chlorures métalliques sont mélangées et si nous travaillons avec la méthode sol-gel au citrate, nous ajoutons à la solution une quantité appropriée d'acide citrique sous agitation constante. Après cela, une solution basique goutte à goutte est ajoutée à la solution sous agitation constante. De ce fait, le pH de la solution est maintenu entre 7 et 9 et la solution est évaporée à 80°C.

I.1.5.3 Méthode d'auto-combustion

Cette méthode est également connue sous le nom de propagation du processus de synthèse à haute température. Le terme « combustion » couvre les réactions enflammées (phase gazeuse), (hétérogènes) et explosives. Ce processus est rapide et une solution précurseur du

produit oxyde final. Le processus utilise des réactions chimiques redox hautement exothermiques entre les métaux et les non-métaux, réaction (d'échange) entre composés réactifs, ou réactions de composés/mélanges redox. Cette méthode utilise l'énergie produite par la décomposition exothermique d'un mélange redox de nitrates métalliques avec un composé organique, qui agit comme combustible pour former des oxydes. La réaction s'effectue en dissolvant les nitrates métalliques et le carburant dans une minimum quantité d'eau dans un plat en pyrex et chauffer le mélange dans afin d'évaporer l'eau pour former une mousse liquide visqueuse qui s'enflamme et subit une réaction de combustion auto-entretenu pour produire le produit désiré. Ici, à cause de l'allumage du précurseur organique, qui est une réaction exothermique auto-propagative productrice de gaz, des oxydes fins volumineux se forment en quelques minutes.[7]

I.1.6 Application des nano ferrites [7]

Les nano ferrites ont une pléthore d'applications dans une myriade de domaines technologiques. Les nano ferrites sont largement utilisées dans les appareils électroniques, électriques et magnétiques conventionnels. Au cours des deux dernières décennies, depuis la découverte de la nature super paramagnétique des ferrites nanostructurés, leurs applications dans les biotechnologies et les sciences biomédicales ainsi que dans l'électronique de pointe et les dispositifs à micro-ondes ont suscité une immense attention. Le tableau ci-après résume les différentes applicabilités des nano ferrites.

TABLEAU I.1 : DIFFERENTE APPLICATION DES NANO FERRITES [1]

I.1.6.1 Applications conventionnelles des ferrites	les ferrites de différentes compositions trouvent des applications dans un large éventail de technologies , Ces ferrites sont utilisées dans les récepteurs de télévision domestiques, les ferrites gagnent en importance dans l'industrie électronique et les arts électrostatographiques, Les matériaux ferrites ont été utilisés pour de nombreux dispositifs micro-ondes tels que les circulateurs, les isolateurs, les modulateurs magnétostatiques, les filtres, les commutateurs, les limiteurs, les modulateurs électro-optiques accordables, etc.	
I.1.6.2 Applications avancées des nanoparticules de ferrite	Application biologique	L'utilisation de nanoparticules magnétiques a fait l'objet d'une grande attention dans le domaine de la biotechnologie et des sciences biomédicales comme les immunoessais, la séparation cellulaire, l'hyperthermie, agents de contraste pour l'imagerie par résonance magnétique
	catalyse	La séparation magnétique des catalyseurs dans une réaction en phase liquide est beaucoup plus facile que par filtration et centrifugation, surtout lorsque les catalyseurs ont une taille inférieure au micromètre. Les catalyseurs nanostructurés séparables magnétiquement pourraient offrir les avantages de leur haute efficacité catalytique ainsi qu'une séparation facile pour les réactifs coûteux.

I.2 Procédés d'oxydation avancés (POA) :

Les procédés d'oxydation avancés (POA) sont des techniques émergentes qui consistent à dégrader les molécules de colorants jusqu'à leur minéralisation (CO_2 et H_2O). Les POA constituent des méthodes importantes, prometteuses, efficaces et respectueuses de l'environnement, développées principalement pour éliminer les polluants organiques persistants (POP) des eaux usées. Ces procédés reposent sur la génération et l'utilisation d'espèces oxydantes, principalement des radicaux hydroxyles $\bullet\text{OH}$ à température et pression ambiantes. A cause de leur faible sélectivité, les radicaux hydroxyles sont hautement réactifs avec un potentiel d'oxydation de +2,80 V/ENH, peuvent oxyder différents molécules organiques et inorganiques, conduisant la minéralisation.[8]

Parmi les différents procédés d'oxydations avancées (POA), notre travail a fait appel à la photocatalyse et plus précisément la photocatalyse hétérogène, qui est un procédé maîtrisé par l'équipe de notre laboratoire.

I.2.1 La photocatalyse :

Le mot photocatalyse est composé de deux mots « photo » et « catalyse » ce qui veut dire catalyse en présence de lumière.

En réalité, le terme de photocatalyse est plus vaste, il ne repose pas sur une action catalytique de la lumière, mais plutôt sur une accélération de la photo-réaction par la présence du catalyseur. Le terme de la photo-réaction est parfois remplacé par réaction photoinduite ou par réaction photo-activée. La définition la plus correcte de la photocatalyse inclut le processus de photosensibilisation, par exemple, par lequel une altération photochimique est réalisée sur une espèce chimique résultante de l'absorption initiale par radiation d'autres espèces chimiques appelées photosensibilisateurs. [9]

Les principaux POA sont représentés dans la figure I.2.

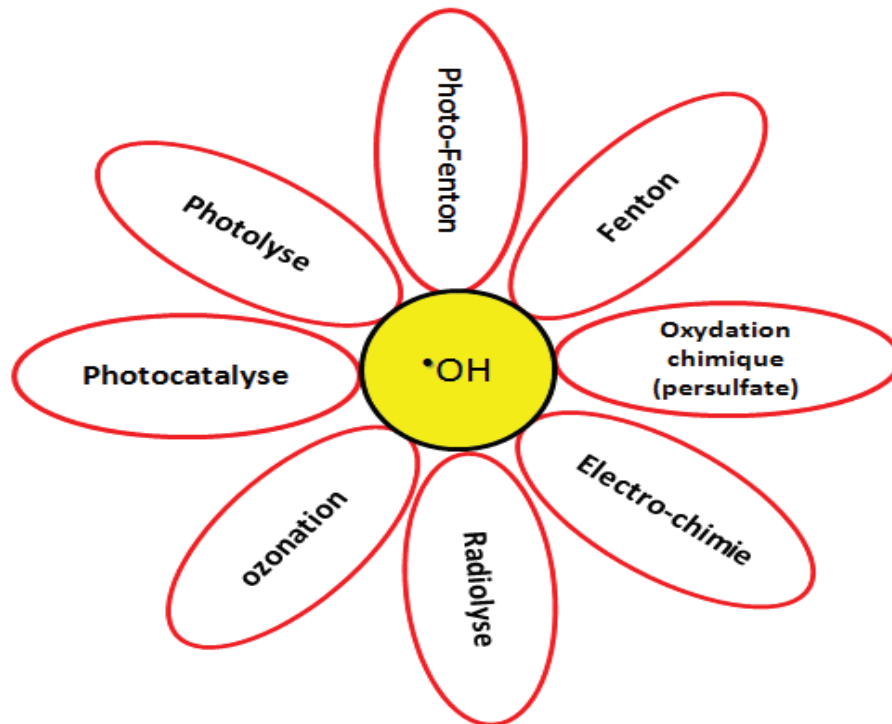


Figure I.2 : Les procédés d'oxydation avancée.

I.2.2 La photocatalyse hétérogène :

La photocatalyse hétérogène est une technologie de type AOP, définie comme étant un processus dans lequel un catalyseur (un semi-conducteur) est activé par l'absorption de photons (rayonnement lumineux) produit naturellement via la lumière solaire ou artificiellement à l'aide d'une lampe UV, générant des agents d'oxydant capables de dégrader des molécules organiques. Elle est dite hétérogène si le photo-catalyseur est dans un état physique différent de celui des polluants, il ne doit être ni consommé ni altéré. La photocatalyse hétérogène implique des photo-réactions qui se produisent à la surface de catalyseur solide.

Il est possible de décomposer le processus de photocatalyse en quatre étapes:

1. Absorption de la lumière
2. Séparation de la paire électron-trou (migration vers la surface du matériau).
3. Réaction redox à la surface.
4. Migration diffusionnelle des produits de la surface du catalyseur vers la phase fluide. [10]

Le photocatalyseur :



Figure I. 3 : Le réacteur photocatalytique doté de sa lampe UV

I.2.3 Les facteurs influençant les activités photocatalytiques :

De nombreux facteurs affectent le taux de réaction photocatalytique de composés organiques en solution aqueuse :

- La masse de catalyseur.
- La longueur d'onde et rayonnement lumineux.
- La concentration initiale du polluant.
- La température de la solution.
- Le pH de la solution.
- La présence d'espèces dissoutes (ions, métaux,...), et l'ajout des espèces oxydantes. D'autres facteurs dépendant aux propriétés du photocatalyseur lui-même (surface spécifique, taille des cristallites...).[12]

D'ailleurs, les espèces oxydantes peuvent également être utilisés seuls où ils se sont révélés être très efficaces dans la destruction de certains polluants.

Dans la partie suivante on détaillera l'oxydation des polluants par le persulfate, un des oxydants les plus utilisés dans les traitements de l'eau.

I.2.4 Oxydation chimique par le persulfate

Les POA à base de radicaux sulfate ont remporté beaucoup de succès dans le traitement de l'eau et des eaux usées et sont généralement préférés aux autres POA. En effet, l'anion radical sulfate a un potentiel redox plus élevé ($E_0 = 2,5-3,1$ VNHE contre $1,9-2,7$ VNHE pour $HO\cdot$),

une demi-vie plus longue (30–40 μs contre 20 ns pour $\text{HO}\cdot$) et une sélectivité élevée aux composés riches en électrons. De plus, les radicaux sulfates sont plus stables et diffusent davantage pour entrer en contact avec les polluants et réagissent facilement avec les composés organiques entraînant une dégradation complète ou partielle des polluants. Les sources conventionnelles de génération de radicaux sulfate sont les espèces persulfate ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) et peroxymonosulfate (HSO_5^-) avec des structures symétriques et asymétriques, respectivement.

Parmi les trois sels de persulfate de sodium, de potassium et d'ammoniac, le sel de persulfate de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$) avec une solubilité élevée dans l'eau est le sel le plus conventionnel pour la dégradation in situ des polluants. Pendant ce temps, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ est également utilisé avec un prix inférieur malgré sa solubilité dans l'eau beaucoup plus faible mais est adéquat pour les concentrations souhaitées.

Compte tenu de la réaction difficile du persulfate ou du peroxymonosulfate avec les polluants organiques, l'utilisation d'une méthode d'activation est essentielle pour générer des radicaux sulfate. Le persulfate peut être activé sans énergie externe par un substrat alcalin, organique ou une activation catalytique ou avec une énergie externe telle que la chaleur, les micro-ondes ou les ultrasons, ainsi qu'avec des techniques photo et électrochimiques[13]

I.2.5 Photo-activation des persulfates

La photoactivation du persulfate a attiré beaucoup d'attention en raison de ses nombreux avantages durables et respectueux de l'environnement. Cette méthode permet d'obtenir un taux élevé de dégradation et de minéralisation des polluants organiques dans des conditions douces. C'est une méthode rentable en termes de consommation d'énergie par rapport aux autres méthodes d'activation. À cet égard, des recherches ont prouvé la possibilité d'utiliser l'énergie solaire comme une source d'énergie gratuite, propre et non seulement renouvelable mais inépuisable pour cette méthode.

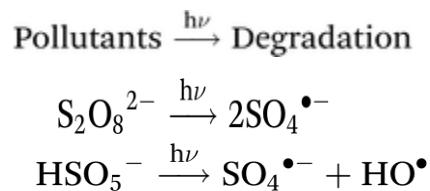
Considérant la structure symétrique du persulfate ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$), à partir de laquelle deux anions radicaux sulfate sont produits lors de l'activation. Le rôle crucial de l'irradiation lumineuse peut être classé en deux voies distinctes :

- Activation directe ;
- Aider avec des catalyseurs homogènes ou hétérogènes. (thèse des radicaux...)

I.2.5.1 Activation directe

Dans la photo-activation directe, l'irradiation UV est souvent utilisée comme un moyen rentable d'activer le persulfate ou le peroxymonosulfate visant à générer des radicaux sulfate pour la dégradation des polluants. Cependant, une vitesse de réaction plutôt lente est trouvée pour cette méthode.

Deux voies simultanées sont attribuées à la dégradation des polluants dans cette méthode. L'un correspond à l'effet direct de l'énergie UV sur les molécules de polluants organiques et un autre est dû à l'action des radicaux actifs, qui sont produits à partir soit du persulfate, soit du peroxymonosulfate lors de la rupture de la liaison peroxyde dans leur structure chimique ainsi que la génération de radicaux hydroxyles selon les équations suivantes :



L'efficacité de la dégradation n'est généralement pas significative dans la photolyse directe des polluants avec seulement une irradiation UV. Les longueurs d'onde pertinentes dans la région UV se situent entre 100 et 400 nm, y compris UV-A : 315-400, UV-B : 280-315 et UV-C : 100-280 nm et donnent fréquemment une efficacité quantique élevée (le rapport de photons extraits sur le nombre d'électrons injectés). [13]

Chapitre II

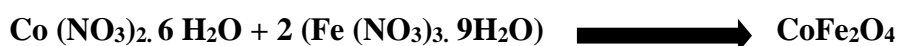
Matériel et méthodes

II. Matériel et méthodes

II.1 Synthèse des nano ferrites :

CoFe₂O₄ a été synthétisé en utilisant la méthode de combustion en solution. Tous les produits chimiques de haute pureté ont été utilisés pour la synthèse. Une quantité de nitrates métalliques, c'est-à-dire le nitrate de Fer, le nitrate de cobalt et l'acide citrique dans des rapports fixes, a été dissoute dans de l'eau distillée sous agitation continue. Ensuite on ajuste le pH par l'ammoniaque en agitant jusqu'à avoir un pH entre 5-6. Après l'ajustement du pH, la solution est chauffée à 80° C avec agitation jusqu'à évaporation totale, et formation d'un gel. Le gel est de suite chauffée à température plus élevée jusqu'au déclenchement d'une auto-combustion. La poudre obtenue a été broyée et calciné à 600 ° C pendant 6 h.

À une température de 600°C : la formation des cristaux de CoFe₂O₄. La réaction qui donne cette nano ferrites de Cobalt est :



II.2 Colorant d'étude

Dans cette étude, nous nous sommes intéressés à l'étude du colorant L'acide green 25 (AG-25).

L'acide vert 25 ou GREEN ACID 25 (AG25) est un colorant très utilisé dans le monde industriel. Il fait partie des colorants anthraquinoniques, utilisé dans les industries textiles, pharmaceutiques.[14] Il est sous forme d'une poudre vert foncé, soluble dans l'eau. Sa structure chimique est représentée ci-dessous figure.1 :

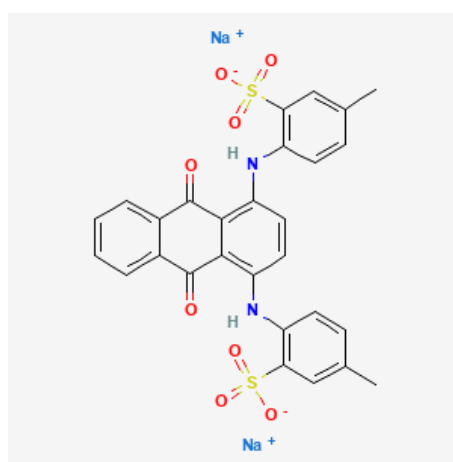


FIGURE II.1 : structure chimique d'AG 25



Figure II.2: photographie du colorant[15]

Tableau II.1 : Propriétés physiques et chimiques du colorant (AG-25)

Colorant	Acide green 25 ou acide vert
Formule brute	$C_{28}H_{20}N_2Na_2O_8S_2$
Masse molaire (g/mol)	622,576539
Odeur	Inodore.
Absorbance (λ_{max}) nm	643
Couleur	Vert
Solubilité dans l'eau	Soluble 10 g/l à 25 °C

II.3 Techniques analytiques

II.3.1 Oxydation par le persulfate

L'oxydation chimique in situ (ISCO) est une technique utilisée pour la décontamination des sols et des eaux à l'aide d'oxydants chimiques forts, comme le persulfate, le peroxyde d'hydrogène, le permanganate et l'ozone.

Récemment, on note un intérêt croissant pour le persulfate comme agent oxydant pour traiter une large gamme de contaminants environnementaux.

Le persulfate (PS), connu également comme peroxydisulfate ou peroxodisulfate, est un peroxyde de sulfate avec la structure chimique $[\text{O}_3\text{S}-\text{O}-\text{O}-\text{SO}_3]^{2-}$

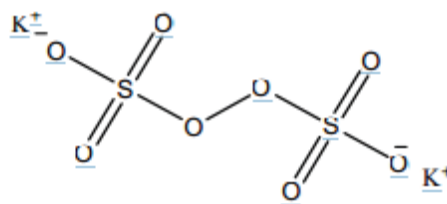


Figure II.3 : Structure du persulfate.

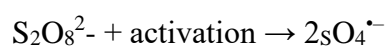
Le persulfate se dissocie dans l'eau sous forme des anions persulfate ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$), qui malgré leur potentiel d'oxydation élevé ($E_0 = 2,01 \text{ V/ENH}$), ne réagissent pas rapidement avec de nombreux composés organiques. En revanche, l'activation du persulfate provoque la génération de radicaux $\text{SO}_4^{\bullet-}$ qui sont des oxydants plus puissants, pouvant dégrader davantage de composés ($E_0 = 2,6 \text{ V/ENH}$).

L'activation du persulfate peut se faire par les oxydants classiques mais la vitesse de leur réaction est très lente. Pour cela on cherche à les activer par plusieurs méthodes dont on cite : l'activation par la lumière, les électrons, les métaux de transition ou la chaleur.

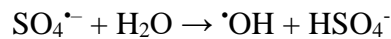
II.3.2 Mode de réaction avec les radicaux sulfates ($\text{SO}_4^{\bullet-}$)

Quand le radical $\text{SO}_4^{\bullet-}$ est en contact avec des composés organiques, il peut induire une série de réactions radicalaires en chaîne menant à l'oxydation ou à la minéralisation du composé organique comme présenté ci-dessous:

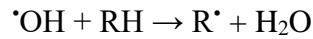
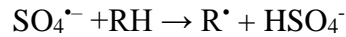
1) Initiation



2) Propagation



3) Terminaison



II.3.3 Spectrophotométrie UV-Visible :

La spectrophotométrie UV-Visible est une technique analytique spectroscopique quantitative basée sur la mesure de l'absorbance ou la densité optique d'une substance chimique contenue dans une solution, OPTIZEN 2120UV (Figure II.3) est adapté pour l'analyse des composants qui exigent plusieurs longueurs d'ondes. Avec une gamme de 190 nm à 1100 nm, une grande capacité de stockage des données par rapport aux autres, analyse rapide d'une large gamme d'échantillons.



Figure II.4 : Photographie du spectrophotomètre UV-Visible (OPTIZEN 2120 UV)

Plus une espèce est concentrée plus elle absorbe de la lumière dans les limites de la proportionnalité énoncés par la loi de Beer-Lambert.

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

Avec :

$A(\lambda)$: Absorbance.

$\epsilon(\lambda)$: Coefficient d'extinction molaire [$\text{mol L}^{-1} \text{cm}^{-1}$].

l : L'épaisseur de la cuve [cm].

I_0 : rayonnement incident.

I : rayonnement émergent.

La concentration résiduelle ainsi la décoloration sont déterminés par l'évolution de l'absorbance de l'échantillon à la longueur d'onde maximale.

II.3.4 Courbe d'étalonnage :

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

Pour établir la courbe d'étalonnage, une solution mère d'AG 25 de $100\mu\text{mol.L}^{-1}$ a été préparée. 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.

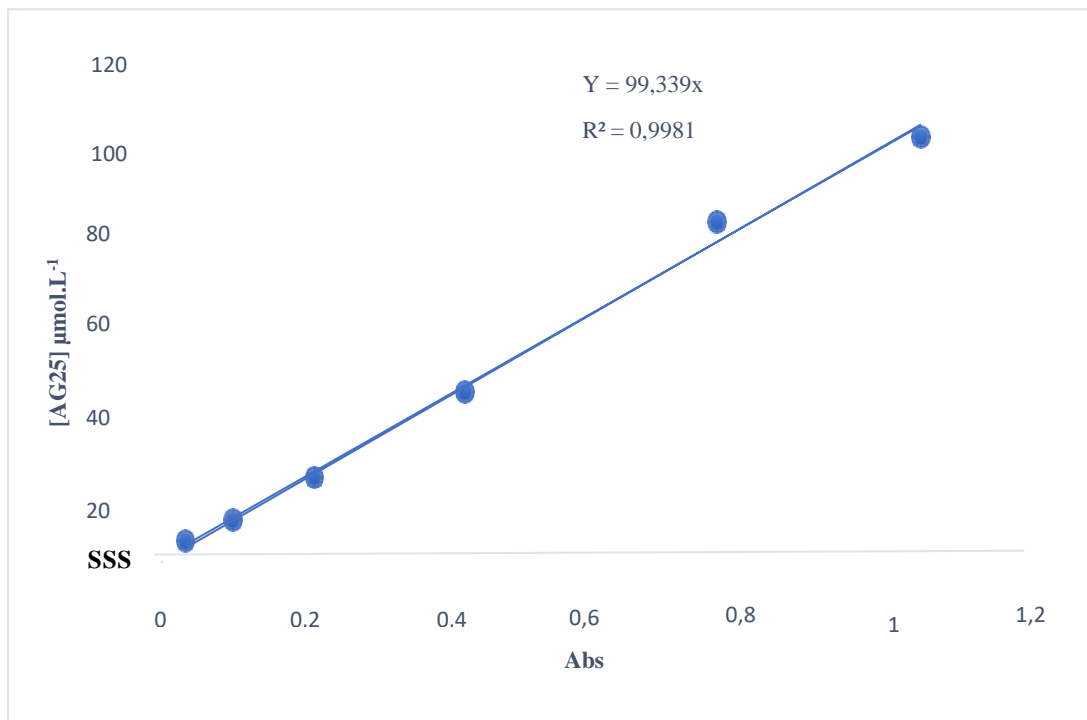


Figure II.5 : Courbe d'étalonnage d'AG 25 à $\lambda=643\text{nm}$

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.

☞ Calcul du taux de décoloration :

Taux de décoloration (R%) des colorants est estimé selon la formule suivante :

$$\text{Taux de décoloration}(\%) = \left[\frac{(A_i - A_t)}{A_i} \right] \times 100 \quad (\text{II.2})$$

Où : A_i : absorbance initiale de l'échantillon.

A_t : absorbance de l'échantillon pour une durée de traitement donnée.

II.4 Dispositif expérimentale :

Pour le traitement des colorants par photo-oxydation, nous avons préparé 50ml de la solution de colorant AG25 à différentes concentrations [37,5 ; 75 ; 150 $\mu\text{mol/l}$] sans et avec différent concentration de persulfate [0,5-3 g/l]. Ces solutions ont été agitées magnétiquement pendant un temps déterminé. Les échantillons sont placés à l'obscurité et sous les rayons solaires dans l'objectif de tester la décoloration du colorant étudié.

Pour les effets de pH (2-10) les ajustements ont été faits par HCL et NaOH.



Figure II.6 : Le dispositif expérimental

Chapitre III

Résultats et discussion

III. Introduction

En absence de caractérisation des produits synthétisés et les délais impartis, il nous a été impossible d'appliquer ces nano-ferrites à la photo-catalyse. Toutefois nous avons étudié le traitement du colorant AG25 par photo-oxydation par le persulfate $k_2S_2O_8$ en solution aqueuse.

III.1 Etude de la photolyse de l'AG25

Nous avons effectué un préalable test de photolyse de l'AG25 sous rayonnement solaire et en mode obscurité, sans addition de réactif chimique. Nous remarquons que l'irradiation n'a aucun effet sur la décoloration des solutions d'AG25 quel que soit sa concentration. Les résultats sont mentionnés dans les figures III.1 ; III.2 ; et III.3.

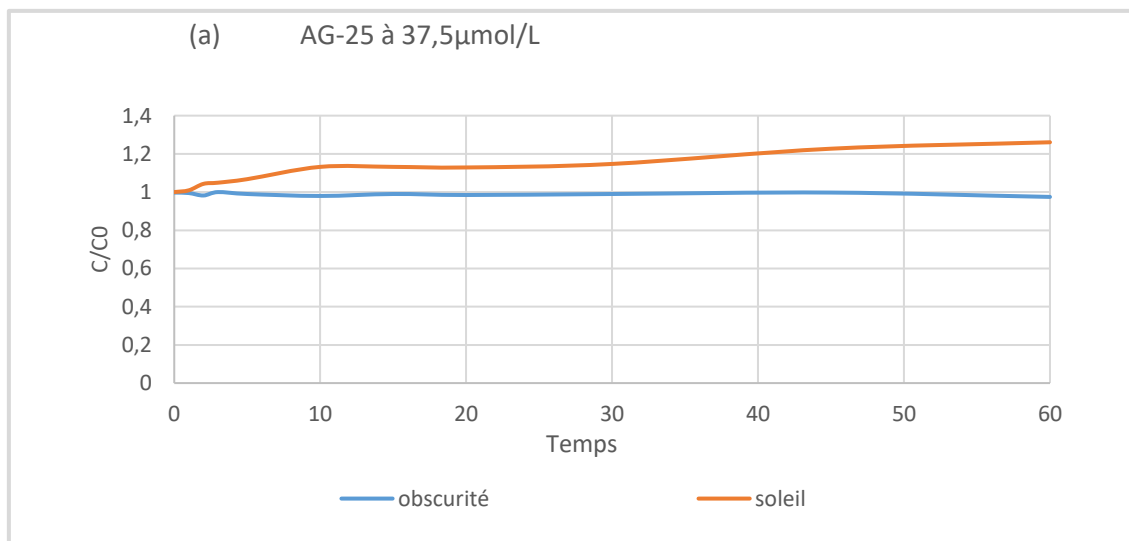


Figure III .1 : Photolyse De l'ag25 37,5 µmol/L

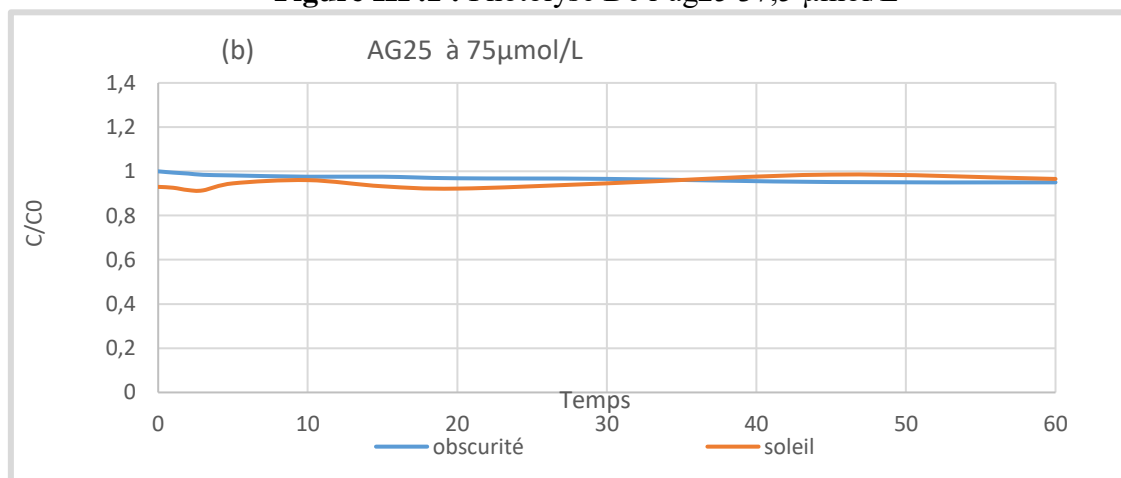


FIGURE III .2 : PHOTOLYSE de l'AG25 75 µmol/L

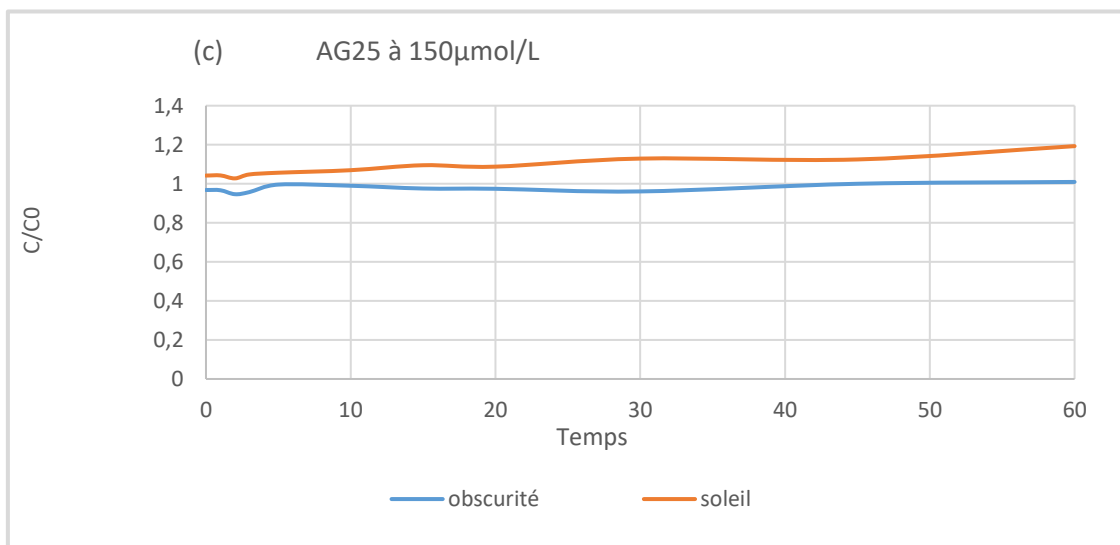


Figure III.3 : Photolyse de l’AG25 150 μmol/L

III.2 Effet de pH sur la photolyse de l’AG35

Une étude de l’effet du pH a été aussi faite pour déterminer l’influence du pH sur la photolyse de l’AG25. Cette étude concerne l’AG25 à une concentration de 75 μmol/l.

Les échantillons sont mis en obscurité et sous les rayons solaires sous agitation à des temps déterminés, puis Nous avons mesuré l’absorbance de chaque solution sans addition de réactifs chimiques et à différents pH. Les ajustements des pH ont été faite par l’acide chlorhydrique et la soude.

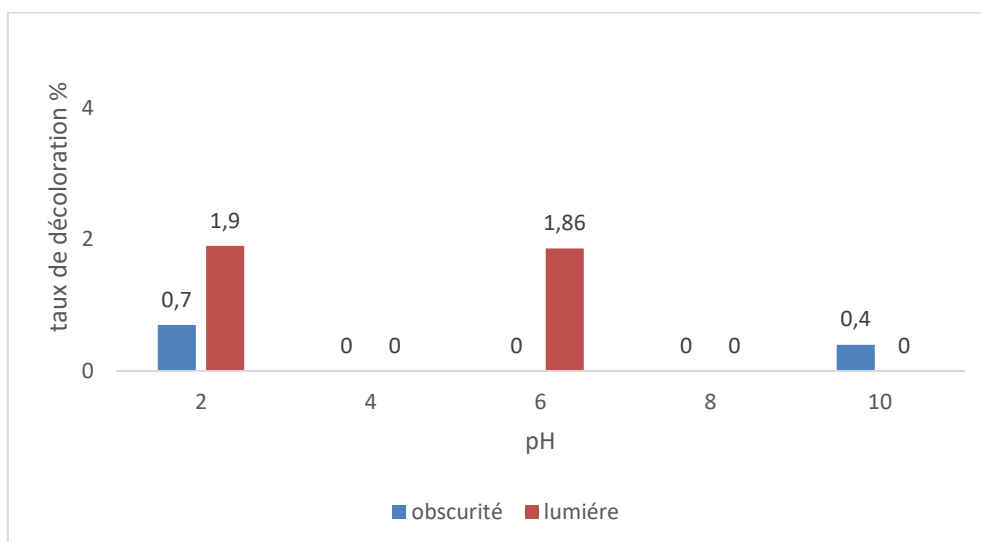


Figure III.4 : Photolyse de l’AG25 à différent pH

Les résultats mentionnés dans la figure III.4 montre que le pH n'a aucun effet sur la décoloration de l'AG25 quel que soit sa concentration.

III.3 Effet du temps sur la décoloration de l'AG25

L'une des principales étapes du traitement de décoloration est la détermination du temps d'équilibre. Nous avons effectué une étude préliminaire dans le but de tester la dégradation de l'AG25 sous rayonnement UV solaires et en présence du persulfate à différentes concentrations.

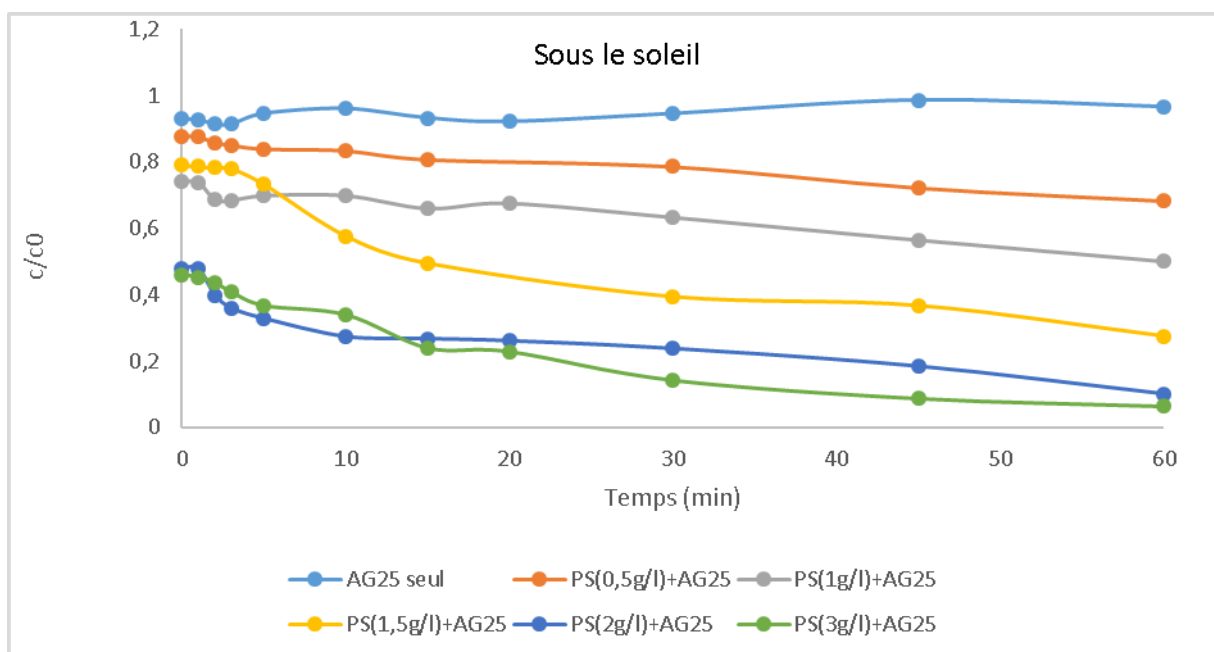


Figure III .4 : Effet du temps sur AG25 sous UV solaires

D'après la figure III.4, on constate que la décoloration tend à se stabiliser après un temps de contact de 60 min. Pour cela, on a pris 60 min comme un temps d'équilibre de contact pour les expériences subséquentes.

III.4 Effet de la dose de l'oxydant sur la décoloration de l'AG25

Dans la perspective d'étudier la décoloration de l'AG25 et dans le but de connaître la dose optimale de notre oxydant, on a effectué 3 séries de concentrations de l'AG25 (37.5 $\mu\text{mol/l}$, 75 $\mu\text{mol/l}$ et 150 $\mu\text{mol/l}$,) en présence de différentes doses de persulfate (de 0,5 g/l à 3 g/l). Ces expériences ont été faites en deux modes : sous les rayons solaires et en obscurité pendant 60 min. Des prélèvements (d'environ 1 ml) sont effectués dans les temps désirés puis analysés à 643 nm pour déterminer la concentration résiduelle en AG25. Les résultats sont illustrés dans les figures. III.5 ; III.6 ; III.7 ; III.8 ; III.9 ; III.10.

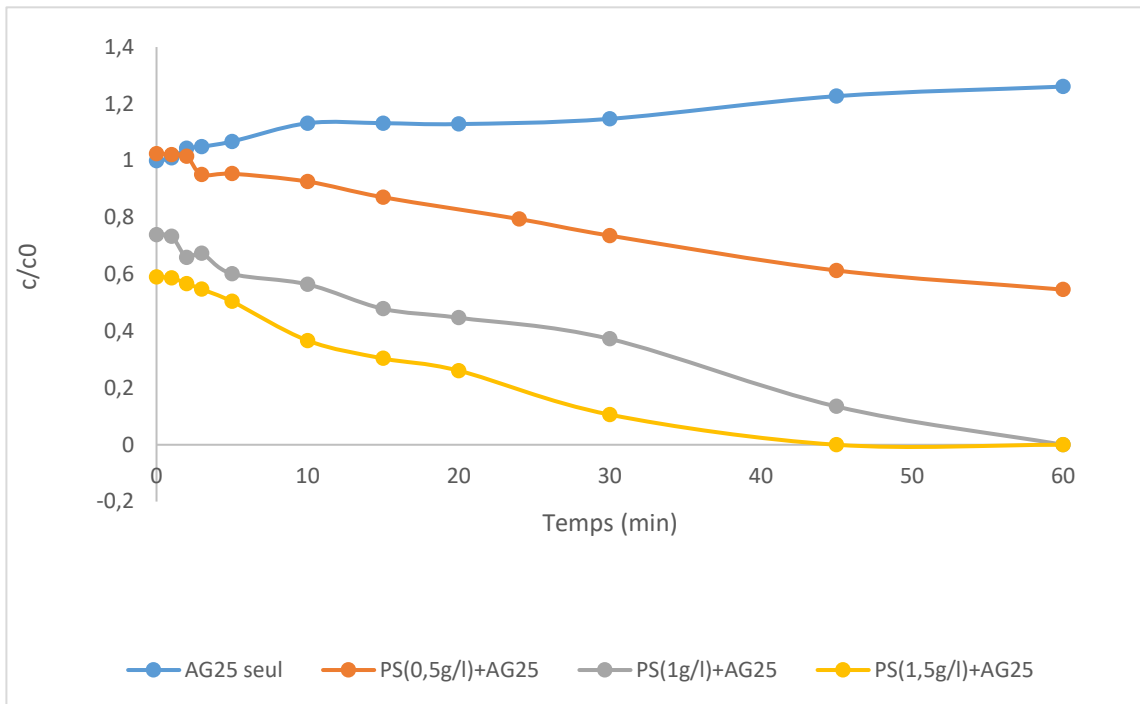


Figure III.5 : Décoloration de l'ag25 à 37,5 $\mu\text{mol. L}^{-1}$ sous UV solaire

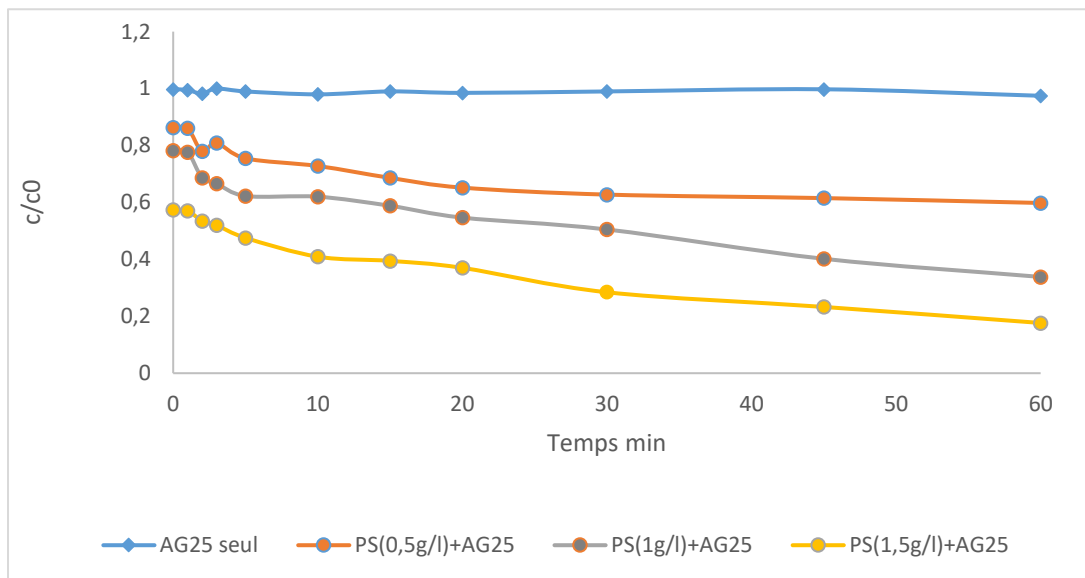


Figure III.6 : Décoloration de l'ag25 à 37,5 $\mu\text{mol. L}^{-1}$ en obscurité.

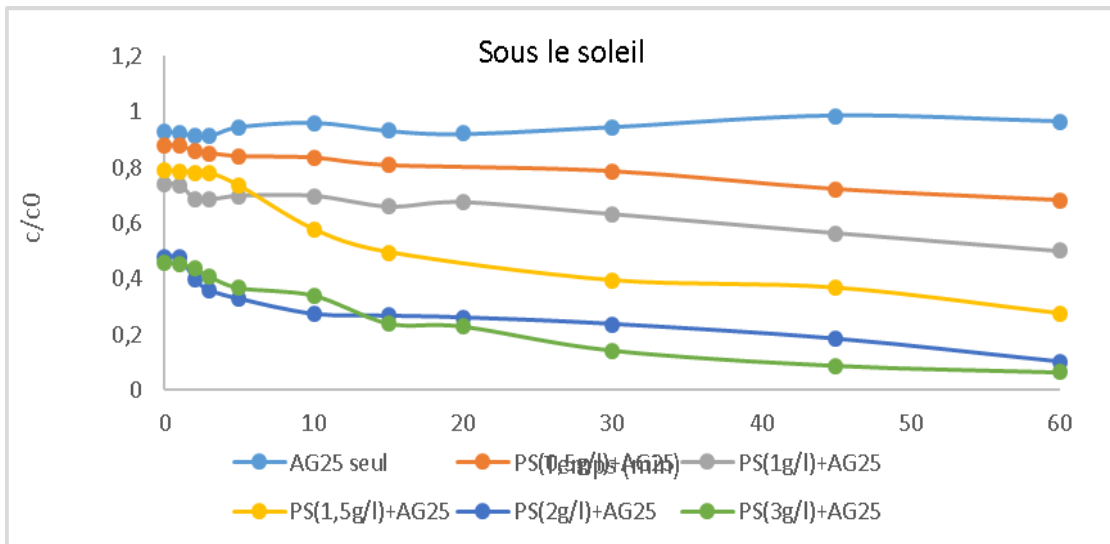


Figure III.7 : Décoloration de l'AG25 à 75µmol. L⁻¹ sous UV solaire

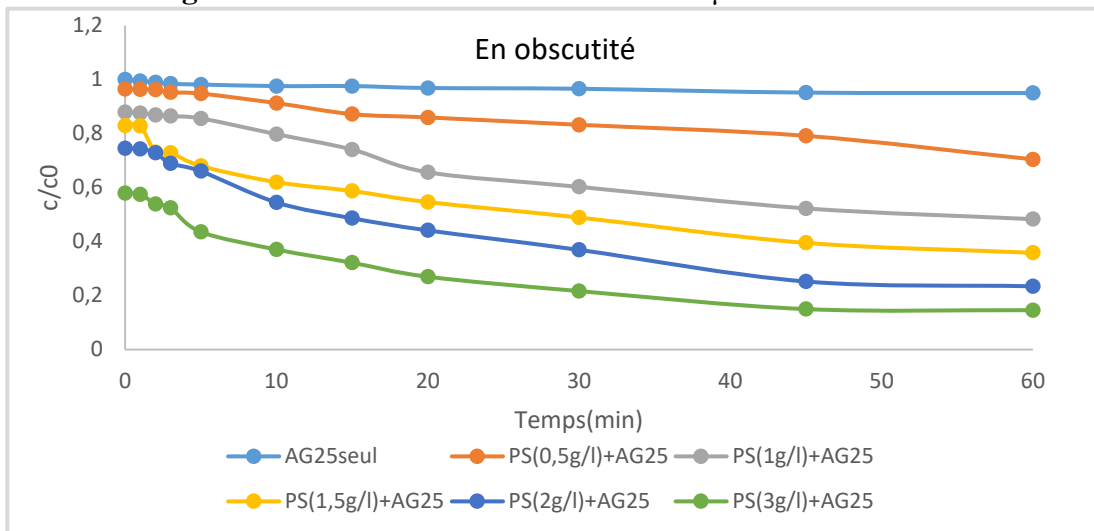


Figure III.8 : Décoloration de l'AG25 à 75µmol. L⁻¹ en obscurité

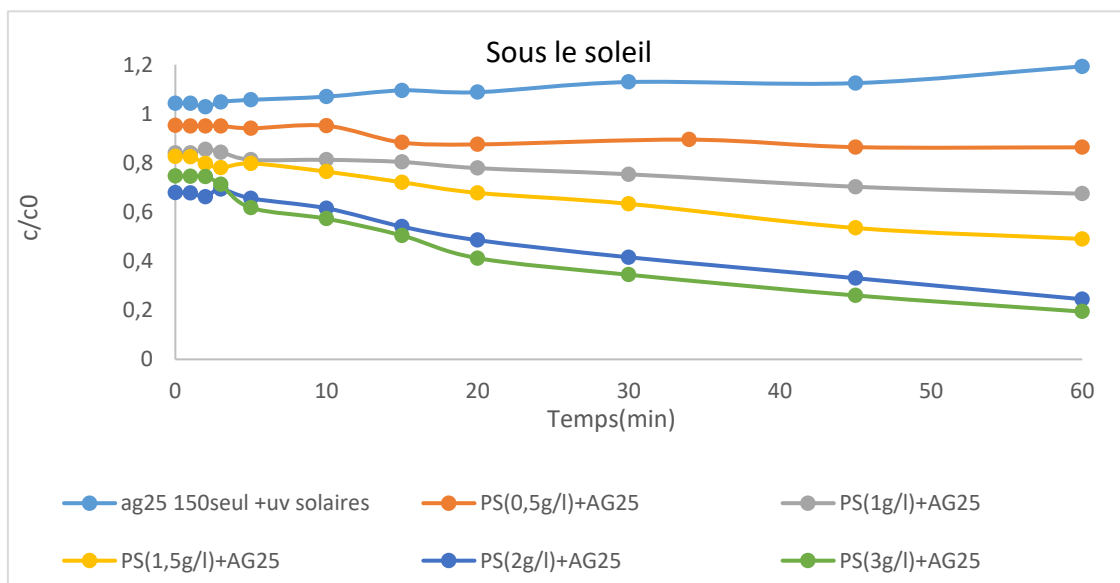


Figure III.9 : Décoloration de l'AG25 à 150 µmol. L⁻¹ sous UV solaire

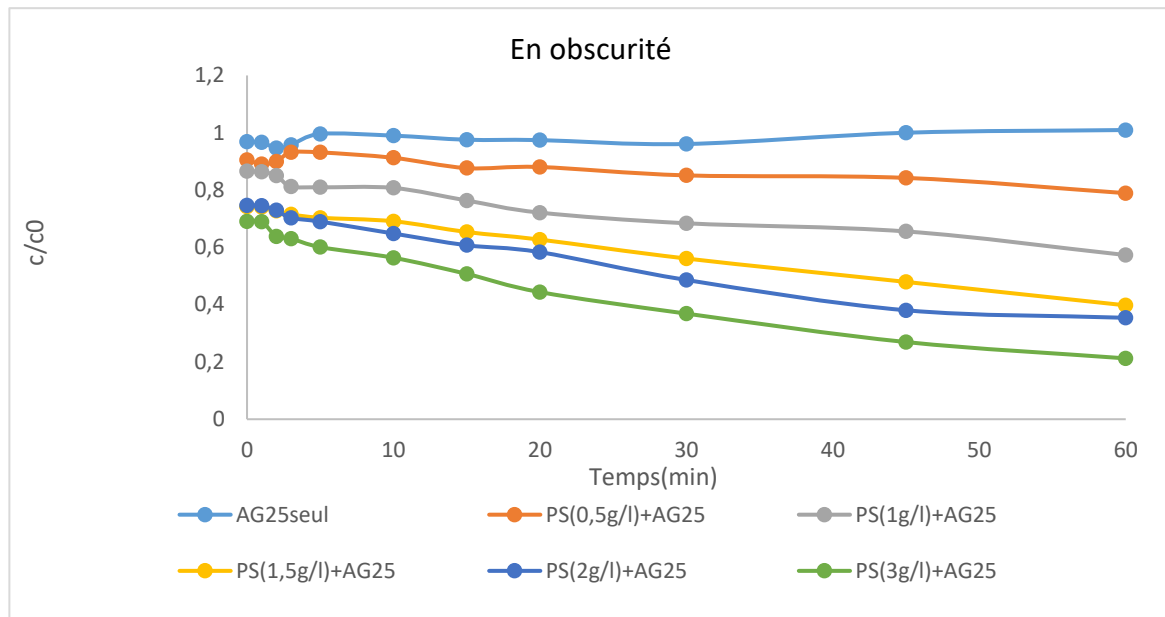


Figure III.10 : Décoloration de l'AG25 à 150 µmol. L⁻¹ en obscurité

A des faibles concentrations de colorant (37,5 µmol. L⁻¹) on constate une décoloration totale (une oxydation totale) de l'AG25 au bout de 50 min de contact pour une dose de 1,5g/l d'oxydant. Pour la concentration 75 µmol. L⁻¹, on remarque que l'oxydation atteint un taux de 90% pour une dose supérieure à 2 g/l d'oxydant et pour une concentration 150 µmol. L⁻¹ l'oxydation sera complète pour une dose supérieure à 3 g/l (94% à 3 g/l).

Le taux d'oxydation est proportionnel à la dose du persulfate car il n'y a pas de photocatalyseur. Si c'était le cas, lorsque les concentrations en persulfate sont élevées, une inhibition de la dégradation se produit par consommation des radicaux actifs et formation des anions sulfates. ($\text{SO}_4^{\cdot-} + \text{SO}_4^{\cdot-} \rightarrow \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$)

En outre, dans le cas où les persulfates sont couplés à la photocatalyse hétérogène, les anions sulfates formés s'adsorbent à la surface du photocatalyseur empêchant ainsi l'adsorption des polluants.

III.5 Etude effet de pH sur la décoloration de l'AG25

De très nombreuses études ont montré que la relation pH-dose est un élément important de la décoloration des colorants. Dans ce qui suit, nous allons présenter l'effet du pH à différentes doses. Nous avons préparé un volume de 50 ml de l'AG25 à 75 µmol/L à différents pH (2-10) ajustés par HCL et NAOH, les solutions préparées sont mises en obscurité et sous les rayons solaires puis analysés par le spectrophotomètre à 643 nm pour déterminer la concentration résiduelle en AG25.

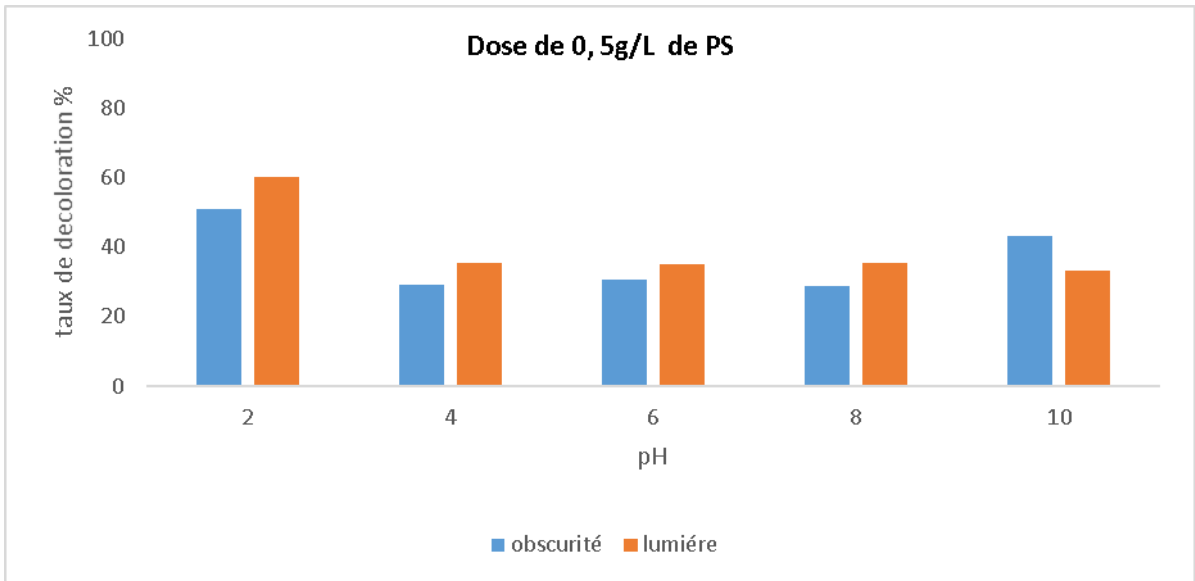


Figure III.11 : Effet de variation du pH sur ag25 ($75 \mu\text{mol. L}^{-1}$) pour une dose de 0.5 g/l de persulfate en mode obscurité et sous rayons solaires.

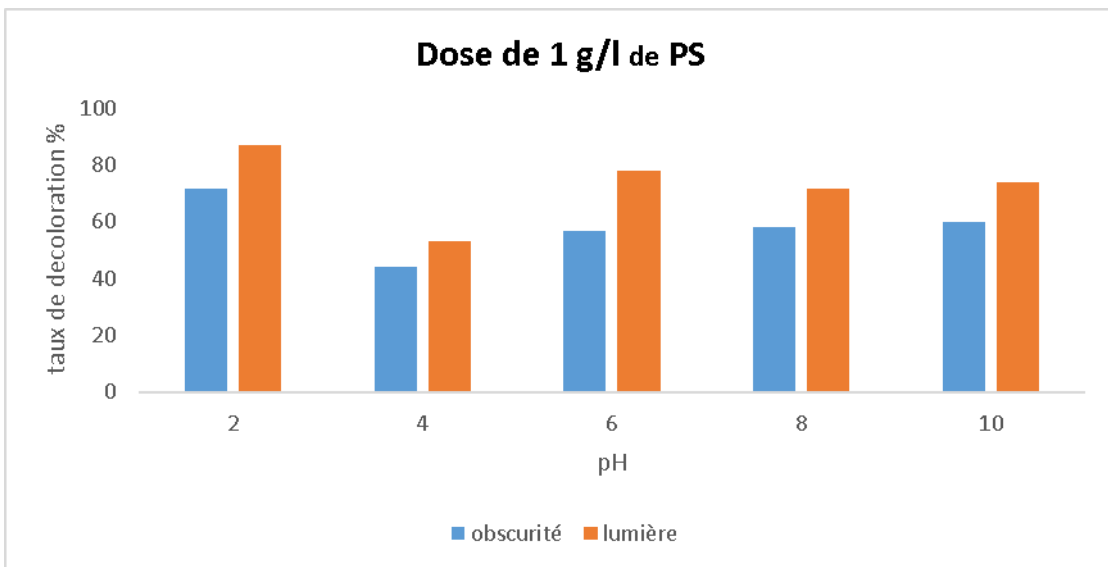


Figure III.12 : Effet de variation du pH sur AG25 ($75 \mu\text{mol. L}^{-1}$) pour une dose de 1g/l de persulfate en mode obscurité et sous rayons solaires.

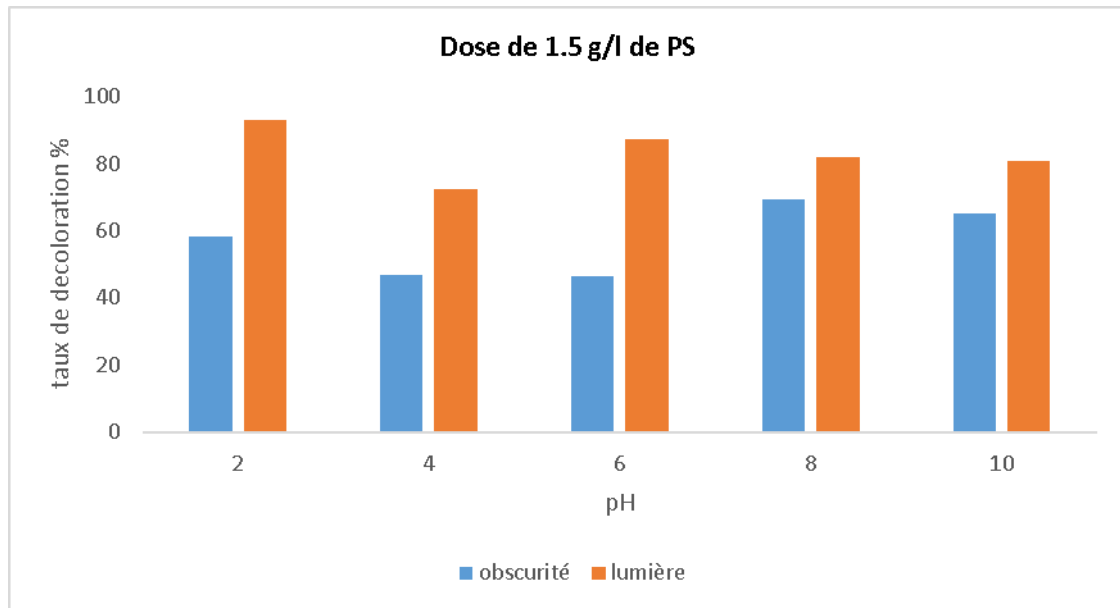


Figure III.13 : Effet de variation du pH sur AG25 ($75 \mu\text{mol. L}^{-1}$) pour une dose de 1.5 g/l de persulfate en mode obscurité et sous rayons solaires.

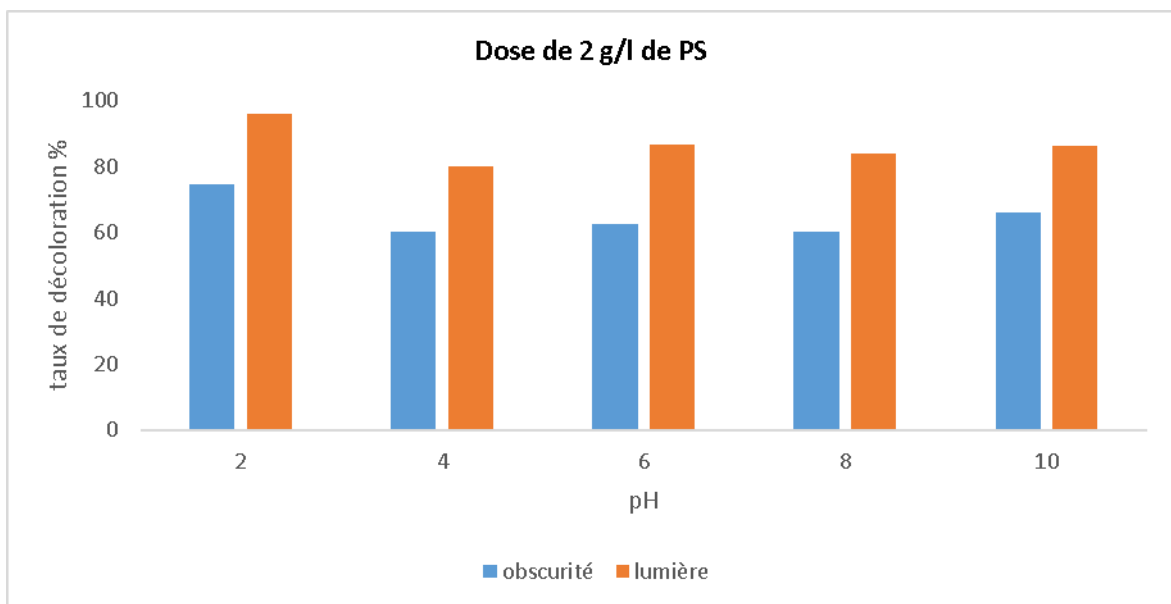


Figure III.14 : Effet de variation du pH sur AG25 ($75 \mu\text{mol. L}^{-1}$) pour une dose de 2 g/l de persulfate en mode obscurité et sous rayons solaires.

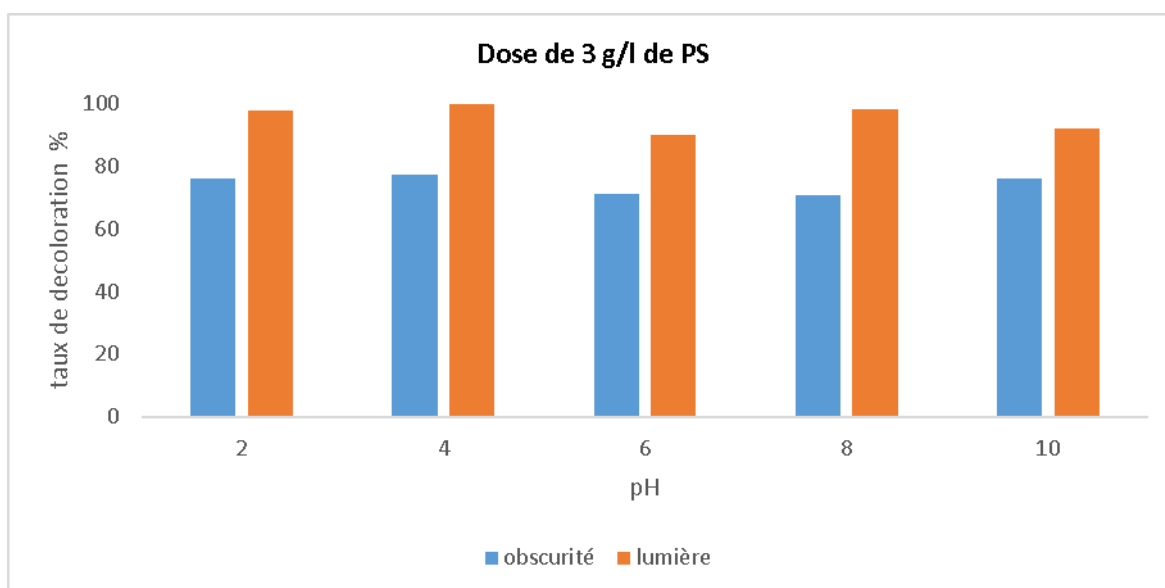
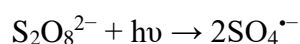
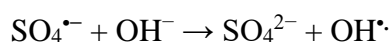


Figure III.15 : Effet de variation du pH sur AG25 (75 μmol. L⁻¹) pour une dose de 3 g/l de persulfate en mode obscurité et sous rayons solaires.

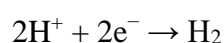
D'après l'étude de l'effet du pH sur l'oxydation de l'AG 25 à 75 μmol/L, on constate que pour des faibles doses de persulfate de 0,5, 1 et 1,5 g/L l'oxydation est importante dans le milieu acide à pH=2 avec des taux **60,33%, 87,23% et 93,06% respectivement**. Car l'anion radical sulfate (potentiel redox de 2,6 V) est l'espèce réactive prédominante dans des conditions acides. La catalyse acide joue un rôle important dans la génération de plus de radicaux sulfate et l'efficacité de la dégradation augmente.



Pour les concentrations 2 g/L et 3 g/L l'oxydation est importante avec une décoloration presque totale en milieu acide et en milieu alcalin (à pH =2 est de **98%**, à pH=4 est de **100%**, à pH 8 est de **97%** et enfin à pH = 10 est de **93%**), ce qui signifie la présence des radicaux $\text{SO}_4^{\bullet-}$ en milieu acide qui sont responsable de la décoloration. Et en milieu alcalin, c'est les radicaux hydroxyles ($\bullet\text{OH}$) qui sont dominat puisque la plupart des radicaux sulfates sont convertie en radicaux hydroxyles ($\text{OH}\bullet$) :



A pH proche du neutre, l'efficacité de la décoloration diminue suite à la réaction secondaire compétitive de l'évolution cathodique de l'hydrogène.



III.6 Cinétique de la réaction

- AG25 ($75 \mu\text{mol.L}^{-1}$) pour une dose de 1.5 g/l de persulfate par photo-oxydation :

Mettre différentes concentrations du persulfate 0,5 ; 1 ; 1,5 ; 2 ; 3 g/l dans un volume de 50 ml, ont été mélangé au colorant $75 \mu\text{mol.L}^{-1}$, et agité sous irradiation UV tout long des expériences, en suivant une cinétique jusqu'au temps désiré 60min. **figure III.17 ; III.18.**

Pseudo ordre 1

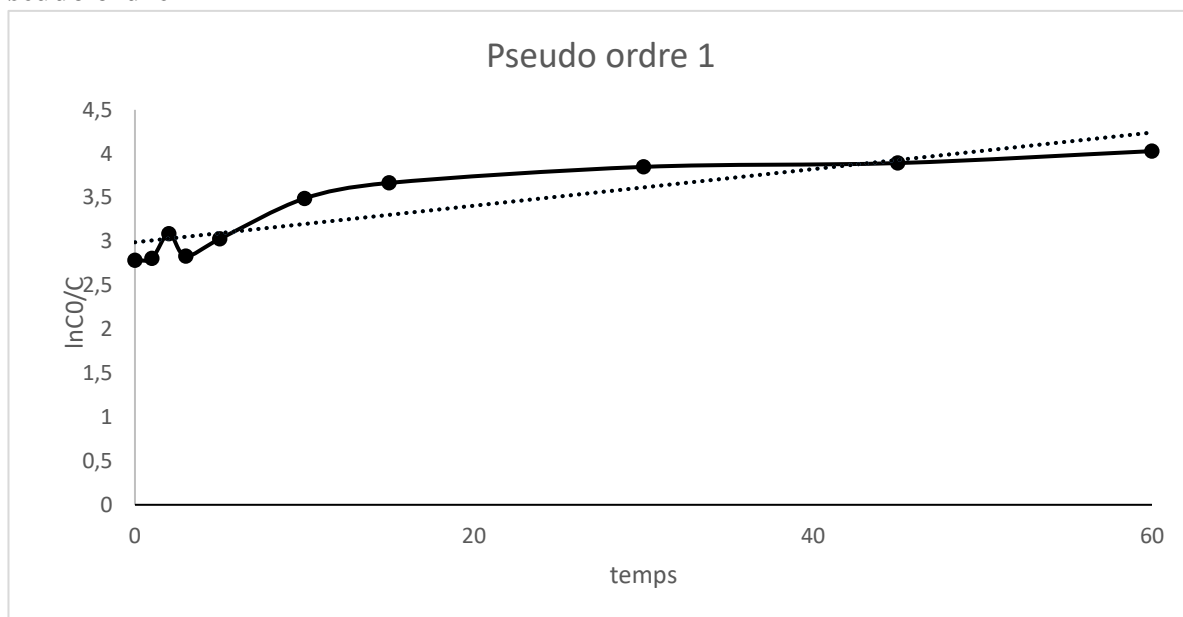


Figure III.16 : Modèle cinétique du pseudo premier ordre de la photo-oxydation de l'AG25.

PSEUDO ORDRE 02

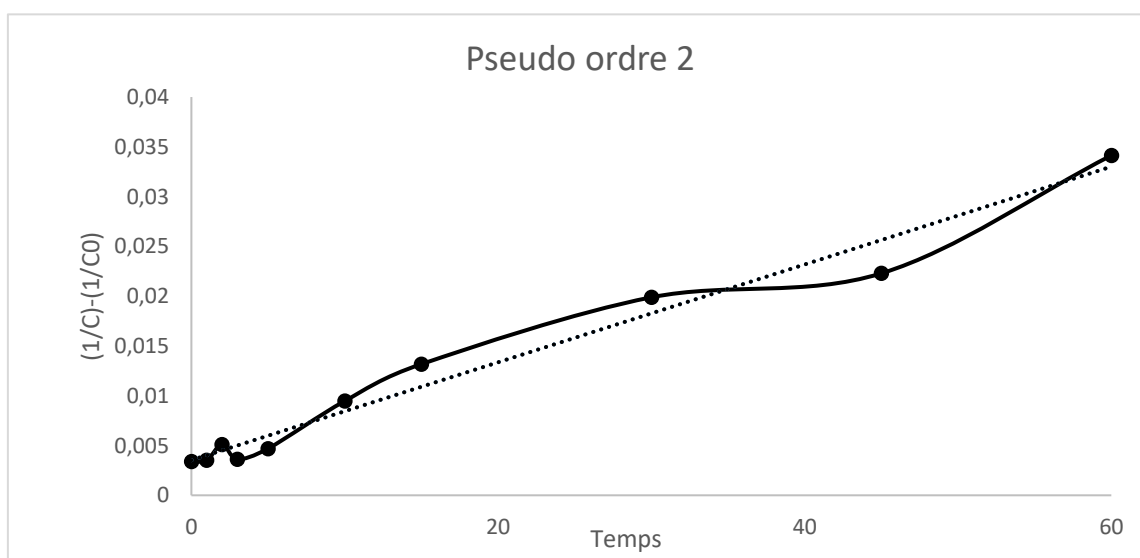


Figure III.17 : Modèle cinétique du pseudo second ordre de la photo-oxydation de l'AG25.

Les figures III.16 et III.17 montrent que l'ordre de la cinétique de la réaction de photo-oxydation est de pseudo ordre 2. Car le tracée de $1/C-1/C_0$ en fonction du temps **figure III.16** est une droite linéaire avec un bon coefficient de corrélation ($R^2 = 0.9741$) pour une solution en excès de persulfate (1,5 g/l) par rapport au colorant (4,48 mg/L). Par contre pour le tracé $\ln C_0/C$ a un faible coefficient de corrélation (voire **figure III.17**) ce qui indique que notre réaction ne suit pas cet ordre de cinétique.

D'après le model cinétique du pseudo ordre deux, on peut conclure que la vitesse d'oxydation peut s'écrire comme suit :

$v = k_2 \cdot C^2$ avec constante de vitesse apparente $k_2 = 5 \cdot 10^{-4} \text{ L} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{Min}^{-1}$ et une vitesse d'oxydation moyenne de $2.0025 \text{ mole} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{Min}^{-1}$. Comme on peut expliquer que les deux réactions mis en jeu sont : la réaction de d'oxydation de l'AG25 par les radicaux $\text{SO}_4^{\bullet-}$ et la réaction d'activation du persulfate.

Conclusion générale

Conclusion générale

Le stage pour le projet de fin d'études que nous avons passé au laboratoire des sciences et techniques de l'environnement et de la valorisation STEVA à la faculté des sciences et de la technologie de l'université de Mostaganem a été pour nous une expérience très enrichissante. Il nous a donné l'opportunité de manipuler, de préparer des solutions, d'utiliser du matériel et des équipements scientifiques. Nous avons pleinement profité de ce passage pour comprendre les différentes théories et procédés chimique de traitement.

Le thème de ce mémoire a porté sur un travail qui s'inscrit dans un cadre environnemental dont l'objectif était de traiter un colorant chimique et toxique par un procédé d'oxydation avancé qui est la photocatalyse hétérogène. Il a consisté à déterminer les conditions optimales de la photo-oxydation du colorant anthraquinonique AG25 qui a été sélectionné pour ses caractéristiques toxiques, récalcitrantes et de haute solubilité dans l'eau en présence d'un oxydant utilisé pour le dégrader. Le travail au laboratoire a consisté dans une première étape à la synthèse des nano ferrites pour les appliquer au traitement du colorant. Mais suite à l'absence de caractérisation des produits synthétisés et le dépassement des délais impartis, il nous a été impossible d'appliquer ces nano ferrites à la photocatalyse. Toutefois, nous avons étudié la photo-oxydation de l'acide vert 25 ou GREEN ACID 25 (**AG25**) par le persulfate $K_2S_2O_8$ en milieu aqueux et sous rayonnement solaire qui nous a donné les résultats suivants :

- La lumière solaire est une bonne source d'activation du persulfate. Les résultats ont montré une oxydation importante à des taux de plus de 80% après un temps de traitement de 60 min.
- L'efficacité de la décoloration photocatalytique de l'AG25 augmente avec l'augmentation de la concentration du persulfate.
- Le taux de décoloration de l'AG25 par le persulfate atteint un minimum pour des milieux **acides** et un maximum pour des milieux **alcalins** pour une concentration inférieure à 1,5 g/l d'oxydant.
- La dose optimale de persulfate est 1,5 g/l à un pH=2 pour une concentration de 75 $\mu\text{mol/L}$ de l'AG25.
- L'étude a montré une cinétique de second pseudo ordre.

Finalement, notre travail a montré l'efficacité de l'utilisation du persulfate pour le traitement de l'AG25 dans l'eau. Les résultats de ce travail sont encourageants et l'étude peut être poursuivie et élargie ultérieurement par la photo-catalyse en utilisant des semi-conducteurs ou des nano ferrites.

Référence bibliographique

- [1] S. Hazra et N. N. Ghosh, « Preparation of nanoferrites and their applications », *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 14, n° 2, p. 1983-2000, févr. 2014, doi: 10.1166/jnn.2014.8745.
- [2] L. Ajroudi, « Ferrites de cobalt nanostructurés; élaboration, caractérisation, propriétés catalytiques, électriques et magnétiques », p. 131.
- [3] « EAUX-Ra-Nanoparticules.pdf ». Consulté le: 18 mai 2022. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.anses.fr/fr/system/files/EAUX-Ra-Nanoparticules.pdf>
- [4] E. Universalis, « FERRITES », *Encyclopædia Universalis*. <https://www.universalis.fr/encyclopedie/ferrites/> (consulté le 17 mars 2022).
- [5] S. Jauhar, J. Kaur, A. Goyal, et S. Singhal, « Tuning the properties of cobalt ferrite: a road towards diverse applications », *RSC Adv.*, vol. 6, n° 100, p. 97694-97719, 2016, doi: 10.1039/C6RA21224G.
- [6] « □ Céramique technique - Synthèse ». <https://www.techno-science.net/glossaire-definition/Ceramique-technique-page-3.html> (consulté le 29 juin 2022).
- [7] S. Hazra et N. N. Ghosh, « Preparation of Nanoferrites and Their Applications », *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 14, n° 2, p. 1983-2000, févr. 2014, doi: 10.1166/jnn.2014.8745.
- [8] « Dégradation de pesticides dans l'eau par les procédés d'oxydation avancée (POA) - TEL - Thèses en ligne ». <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01226447> (consulté le 2 juillet 2022).
- [9] « Optimisation Des Parametres Operatoires Dans L'oxydation Photocatalyque De Colorants Synthetique Dans L'eau ». <https://www.theses-algerie.com/1359166384126481/memoire-de-magister/universite-saad-dahleb---blida/optimisation-des-parametres-operatoires-dans-l-xydation-photocatalyque-de-colorants-synthetique-dans-l-eau> (consulté le 2 juillet 2022).
- [10] J.-M. Herrmann, « Photocatalysis fundamentals revisited to avoid several misconceptions », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 99, n° 3-4, p. 461-468, sept. 2010, doi: 10.1016/j.apcatb.2010.05.012.
- [11] J. C. Simon, B. Dauby, et S. Nonet, « Evaluation de l'efficacité de l'oxydation avancée par photocatalyse hétérogène UV/TiO₂ sur un effluent industriel contaminé par des composés organiques non biodégradables (colorants) », p. 25.
- [12] S. Helali, « Application de la photocatalyse pour la dégradation des polluants chimiques et bactériologiques dans l'eau en utilisant des catalyseurs irradiés par des photons de lumière naturelle ou artificielle (UV-A /UV-B) », phdthesis, Université Claude Bernard - Lyon I, 2012. Consulté le: 5 juin 2022. [En ligne]. Disponible sur: <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00876027>
- [13] *Persulfate-based Oxidation Processes in Environmental Remediation*. 2022. doi: 10.1039/9781839166334.
- [14] « Vert acide 25 CAS 4403-90-1 », *Sinoever International Co., Ltd*. <http://fr.sulphurblackcn.com/dyestuff/acid-dyes/acid-green-25-cas-4403-90-1.html> (consulté le 5 juillet 2022).
- [15] PubChem, « Acid Green 25 ». <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/20431> (consulté le 5 juillet 2022).