



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  
Abdelhamid Ibn Badis University - Mostaganem  
كلية العلوم والتكنولوجيا  
Faculty of Sciences and Technology  
قسم هندسة الطرائق  
Department of Process Engineering



*Department of Process Engineering*

قسم هندسة الطرائق

The Date

التاريخ :

Ref :...../U.M/F.S.T/2023

2023 // ج.م.ك.ع.ت // 2023

رقم

## MEMOIRE DE FIN D'ETUDES DE MASTER ACADEMIQUE

**Filière : Génie des procédés**

**Spécialité: Génie Chimique**

**Thème**

**Etude photocatalytique de décoloration du colorant AG25  
par l'utilisation des nanoferrites**

Présenté par

1- Akila BENMEGHAZI

2- Khaldia Chaa

Soutenu le 04/07/ 2023 devant le jury composé de :

Présidente:	Nabila Haddou	MCB	Université de Mostaganem
Examinatrice:	El Batoul Benidris	MCB	Université de Mostaganem
Rapporteuse:	Safia Abdelli	MCA	Université de Mostaganem
Co-encadreuse:	Rachida Bendahmen	MCA	Université de Mostaganem

## *REMERCIEMENT*

Tout d'abord nous voudrions remercier Dieu Tout-Puissant de nous avoir donné la santé, la volonté et la patience pour mener à bien Notre projet de fin d'études.

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 nore profond respect et nous la remercions pour l'aide et le soutien qu'elle nous a apportés. 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, en lui exprimant, ici, 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 R.BENDAHMEN pour ses encouragements et ses conseils qui ont grandement facilité notre travail.

Nous tenons également à remercier l'équipe du laboratoire STEVA et plus particulièrement Mme F. DAMEN, ingénieur du laboratoire STEVA. Nos sincères remerciements vont également aux membres du jury, la présidente Madame N. Haddou, l'examinatrice B. Benidris pour l'honneur qu'ils nous ont fait d'avoir accepté d'évaluer notre travail.

## *DEDICACE*

*Mes prières à mon père décédé BENMEGHAZI Belkacem,  
paix à son âme, qui a toujours été un grand soutien pour  
moi.*

*A ma chère mère OSMANE Zoulikha pour son soutien et ses  
sacrifices, que dieu nous la garde et lui donne longue vie.*

*A mes chères soeurs Sultana, Ibtissem et Imene*

*A mon frère Nasrallah.*

*A mon binôme CHAA Khaldia, je n'oublierai jamais nos  
moments agréables cloturés par cette réussite méritée.*

*A ma famille et mes amies qui ont une partie de mon  
chemin et mon cœur.*

*Akila*

## *DEDICACE*

*Par la grâce de Dieu Tout-Puissant, je dédie cet humble travail*

*A ma très chère mère BENAÏSSA Mimouna qu'aucune dédicace ne saurait être assez éloquente pour exprimer ce que tu mérites pour tous les sacrifices que tu n'as cessé de me donner depuis ma naissance, surtout pendant mes études. Par la grâce de Dieu, et grâce à vous, j'ai réussi. Je prie Dieu Tout-Puissant de vous protéger et de vous donner la sante, le bonheur et une longue vie afin que je puisse vous dédommager de votre peine.*

*A l'âme de mon père CHAA Lakhdar qui attendait avec impatience ce succès. J'espère que mon succès l'atteindra au paradis et qu'il sera fier de moi, je prie Dieu d'avoir pitié de lui et de lui accorder le plus haut paradis.*

*A ma très chère sœur Mokhtaria et ses enfants Malik et Yasmin.*

*A mes chers frères Kada , Karim et Houari.*

*A mon oncle CHAA Ali.*

*A mon binôme BENMEGHAZI Akila , nous avons eu une expérience intéressante pour parvenir à ce succès .*

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

*Khaldia*

## المخلص

تتطلب النفايات السائلة التي تحتوي على الأصباغ التي تطلقها الصناعات المختلفة في البيئة معالجة فعالة. هذه الأصباغ لها آثار ضارة متعددة على الطبيعة وصحة الإنسان. تطلق صناعة النسيج كميات كبيرة من مياه الصرف التي تحتوي على أصباغ سامة ومسرطنة. في مواجهة هذه المشكلة، نقتراح طريقة للتحلل باستخدام الجسيمات النانوية. سمحت هذه الدراسة بتركيب العديد من أنظمة الجسيمات النانوية (  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ،  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ،  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ،  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ،  $\text{AlFe}_2\text{O}_4$  ) و nano- $\text{AlFe}_2\text{O}_4$  اقتران مع RGO. حيث أنه سمح بتطبيق  $\text{AlFe}_2\text{O}_4$  / RGO في تحلل AG 25 بواسطة التحفيز الضوئي بواسطة تجربة BOX BEHNKEN مع وبدون إشعاع UV. تظهر النتائج أن النموذج لا يتنبأ بتطبيقنا. الكلمات المفتاحية: الأحماض الخضراء (AG25)، التحلل، الفريتات النانوية، الامتزاز، التحفيز الضوئي، تصميم التجربة

## The abstract

Effluents containing dyes released into the environment by various industries require effective treatment. These dyes have multiple adverse effects on nature and human health. The textile industry releases large amounts of wastewater containing toxic and carcinogenic dyes. Faced with this problem, we propose a method of degradation using nanoparticles. This study allowed the synthesis of several nanoparticle systems ( $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{AlFe}_2\text{O}_4$ ) and the nano- $\text{AlFe}_2\text{O}_4$  coupling with the RGO. As it allowed the application of  $\text{AlFe}_2\text{O}_4$ /RGO in the degradation of AG 25 by photo-catalysis by the BOX BEHNKEN experiment plane with and without UV irradiation. The results show that the model does not predict our application.

**Keywords:** Green Acid (AG25), degradation, nanoferrites, adsorption, photocatalysis, experiment design

## Résumé

Les effluents contenant des colorants rejetés dans l'environnement par diverses industries nécessitent un traitement efficace. Ces colorants ont de multiples effets néfastes sur la nature et la santé humaine. L'industrie textile rejette de grandes quantités d'eaux usées contenant des colorants toxiques et cancérigènes. Face à ce problème, nous proposons une méthode de dégradation en utilisant des nanoparticules. Cette étude a permis la synthèse de plusieurs systèmes de nanoparticule ( $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{AlFe}_2\text{O}_4$ ) et le couplage nano- $\text{AlFe}_2\text{O}_4$  avec le RGO. Comme elle a permis l'application du  $\text{AlFe}_2\text{O}_4$ /RGO dans la dégradation du AG 25 par photo-catalyse par le plan d'expérience BOX BEHNKEN avec et sans irradiation UV. Les résultats montre que le modele ne prédit pas notre application.

**Mots-clés :** Acide Vert (AG25), dégradation, nanoferrites, adsorption, photocatalyse, plan d'expérience

## Table des matières

Introduction générale .....	1
I.1. Généralité sur les nanoferrites .....	3
I.1.1. Définition.....	3
I.1.2. Types de ferrites .....	3
I.1.3. Méthodes de synthèse des nano-ferrites .....	4
I.1.4. Applications des nanoparticules de ferrites spinelles .....	5
I.1.5. Les avantages des ferrites .....	6
I.2. Les colorants.....	6
I.2.1. Définition d'un colorant .....	6
I.2.2. Polluants modèle : colorant acide vert 25 (AG 25) .....	6
I.2.3. Toxicité des colorants .....	7
I.2. Généralités sur l'adsorption .....	8
I.2.1. Définition.....	8
I.2.2. Types d'Adsorption .....	8
I.2.3. Applications de l'adsorption.....	8
I.3. Procédés d'oxydation avancée.....	9
I.3.1. Définition.....	9
I.3.3. Procédés d'oxydation photo catalytique.....	10
I.4. La photocatalyse .....	11
I.4.1. Définition.....	11
I.4.2. La photo-catalyse hétérogène.....	12
I.4.3. Applications de la photo catalyse.....	13
I.4.4. Les avantages et les inconvénients de la photo catalyse.....	13
<b>Chapitre II : Matériel et méthodes .....</b>	<b>16</b>
II.1. Synthèse des nano ferrites .....	16
II.2. préparation de solution de l'acide vert 25 (AG25) .....	16
II.3. les propriétés physico-chimiques du l'AG25 .....	17
II.4. Propriétés physiques et chimiques du persulfate .....	17
II.5. spectrophotométrie UV-Visible.....	18
II.6. Le photocatalyseur.....	19
II.7. Courbe d'étalonnage de l'AG25 .....	19
II.8. Dose et pH optimaux .....	20
II.9. Plan d'expérience : Box Behnken.....	21
II.10. Étude photocatalytique de l'Ag25 avec le $\text{AlFe}_2\text{O}_4/\text{RGO}$ .....	21
II.11. Couplage de $\text{AlFe}_2\text{O}_4/\text{RGO}$ avec le persulfate KPS .....	22
<b>Chapitre III : Résultats et discussion.....</b>	<b>24</b>
III.1. Synthèse des nano-ferrites « Aluminium, Cuivre, Nickel, Zinc, Cobalt ».....	24
III 2. Etude d'équilibre adsorption/désorption dans l'ombre du nano $\text{AlFe}_2\text{O}_4/\text{RGO}$ avec l'AG25 25	

III.3. Etude de la photocatalyse du nano- $\text{AlFe}_2\text{O}_4/\text{RGO}$ avec l'AG25 dans le soleil-UV .....	28
III.4. Application du plan de Box behnken sur notre étude .....	28
III.5. Couplage du nano- $\text{AlFe}_2\text{O}_4/\text{RGO}$ avec le Persulfate du Potassium $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ .....	36
Conclusion générale.....	37
Bibliographie .....	39

## Liste des figures

Figure 1 :structure spinelle de la ferrite $MnFe_2O_4$ avec les ions Mn dans le site A et les ions Fe dans les sites B.....	4
Figure 2: structure chimique de l'AG 25.....	7
Figure 3 : différents procédés d'oxydation avancée.....	10
Figure 4 : principe de la photocatalyse du catalyseur semi-conducteur.(Ametta,1999 ) .....	11
Figure 5 : principe de la photo catalyse (ROSSET, 2017).....	12
Figure 6 : colorant acide vert 25 en poudre et solution .....	16
Figure 7 : Structure du persulfate .....	18
Figure 8 : Spectrophotomètre UV-visible (OPTIZEN 2120 UV) .....	19
Figure 9: Le réacteur photocatalytique doté de sa lampe UV.....	19
Figure 10 : Courbe d'étalonnage de l'AG25.....	20
Figure 11 : Synthèse de la Nano-ferrite par la méthode d'auto combustion.....	24
Figure 12 : Schéma de synthèse de Nano-ferrite-d' aluminium .....	25
Figure 13 : équilibre d'adsorption à concentration 0.08 g/l.....	26
Figure 14 : équilibre d'adsorption à concentration 1.54 g/l.....	27
Figure 15 : équilibre d'adsorption à concentration 3 g/l .....	27
Figure 16 : Etude de la photocatalyse du nano- $AlFe_2O_4$ /RGO avec l'AG25 dans le soleil-UV.....	28
Figure 17 : le graphique des observés en fonction des valeurs obtenues .....	30
Figure 18 : La surface de réponse et la solution. ....	31
Figure 19 : Profileur de prévision avant et après maximisation. ....	31
Figure 20 : résumer des effets avant et après suppression des effets non significatifs.....	32
Figure 21 : Taux de décoloration par rapport le temps à différents masses et pH .....	35
Figure 22 : Décoloration du l'AG25 par le couplage du $AlFe_2O_4$ /rGO et KPS dans le soleil UV.....	36



## Liste des tableaux

<b>Tableau 1 : les propriétés physico-chimiques du AG25</b> .....	17
<b>Tableau 2 : Propriétés physiques et chimiques du persulfate</b> .....	17
<b>Tableau 3 : Valeurs obtenues en établissant une courbe d'étalonnage AG(25) longueurs d'onde (<math>\lambda_{\max}=643\text{nm}</math>)</b> .....	20
Tableau 4 : l'équilibre d'adsorption à concentration 0.08 g/l.....	26
Tableau 5: L'équilibre d'adsorption à concentration 1.54g/l.....	26
Tableau 6 : L'équilibre d'adsorption à concentration 3 g/l .....	27
Tableau 7: Domaine de variation des paramètres pour le plan de Box-Behnken. ....	28
Tableau 8 : matrice obtenue par le plan Box Behnken.....	29
Tableau 9 : les pourcentages obtenus dans chaque expérience.....	30
Tableau 10: La matrice du modèle après ajustement et obtention des Yprévu.....	32
Tableau 11: les erreurs entre les Y expérimental et Y prévu.....	33
Tableau 12 : Plan d'expériences et résultats expérimentaux. ....	34

## Liste des abréviations

AG25 : Acide green 25.

$\text{AlFe}_2\text{O}_4$  : nano-ferrites d'Aluminium.

POA : Procédés d'Oxydation Avancés.

RGO : graphite réduit oxydé.

KPS : Persulfate du Potassium.

UV: Ultra-violet.

Abs : absorbance.

$\lambda$  : Longueur d'onde.

## Introduction générale

En raison de leur stabilité chimique, de leur facilité de synthèse et de leur polyvalence, les colorants sont largement utilisés dans les applications industrielles, impression, alimentaires, cosmétiques et cliniques, ainsi que dans la teinture textile. Cependant, une fois que les colorants sont rejetés dans l'environnement sous forme d'eaux usées, leur stabilité devient une source de pollution. (Mensour, et al., 2018). Ces colorants subissent une décoloration anaérobie, sont de nature cancérigène et peuvent causer des problèmes allergiques. Par conséquent, il est très important de protéger l'environnement de ces polluants et il existe plusieurs méthodes physiques, chimiques et biologiques pour traiter et décolorer les eaux usées contaminées. Parmi ces méthodes, on peut citer la coagulation et la floculation, la biodégradation et le traitement par oxydation, l'ozonation, la photocatalyse et l'adsorption.

La présence de ces polluants émergents dans l'environnement est préoccupante et nécessite donc le développement de stratégies de traitement efficaces. Ces stratégies incluent l'application du procédé d'oxydation avancée POA. Il s'agit de processus oxydatifs basés sur la génération d'entités radicalaires, en particulier de radicaux hydroxyles ( $\bullet\text{OH}$ ) espèces oxydantes très réactives capables de dégrader et de minéraliser des molécules organiques. La photocatalyse, un type de POA, a reçu beaucoup d'attention ces dernières années dans le domaine de la purification de l'eau en tant que procédé d'élimination des micropolluants organiques (colorants, solvants, etc.).

C'est dans ce contexte que cette étude a été réalisée dans le but de démontrer l'effet d'un traitement photocatalytique sur la dégradation du colorant anthraquinonique vert acide 25 (AG25). Le photocatalyseur utilisé est des nanoparticules de type nano-ferrite (nano- $\text{AlFe}_2\text{O}_4/\text{RGO}$ ). Nous avons aussi étudié la possibilité de couplage entre les photocatalyseurs (nano- $\text{AlFe}_2\text{O}_4/\text{RGO}$ ) et les persulfates.

Ce mémoire est structuré en trois (03) chapitres :

- ❖ Le premier chapitre sera consacré à une étude bibliographique sur les nano-ferrites, les colorants, l'adsorption, procédés d'oxydation avancée et la photo-catalyse.
- ❖ Le second chapitre abordera la partie « matériels et méthodes ». Nous décrirons les protocoles expérimentaux, le matériel, ainsi que les méthodes expérimentales utilisées.
- ❖ Le troisième chapitre est consacré aux résultats obtenus et leurs discussions sont présentées.

Finalement, le manuscrit est achevé par une conclusion générale.

**CHAPITRE I.**  
**Etude bibliographique**

## I.1. Généralité sur les nano ferrites

### I.1.1. Définition

Les nano ferrites sont des substances chimiques obtenues sous forme de poudres ou de structures céramiques et possèdent des propriétés ferrimagnétiques dues à la présence d'oxydes de fer, que d'autres oxydes de métaux de transition peuvent partiellement modifier. Les ferrites hexagonales ( $MFe_{12}O_{19}$ ), grenat ( $M_3Fe_5O_{12}$ ) et spinelles ( $MFe_2O_4$ ) sont les principales classes de ferrites en fonction de leur forme cristalline. Parmi eux, M est n'importe quel ion métallique divalent, tel que Mg, Mn, Ni, Co, Fe, Cu, etc., qui sont largement utilisés dans de nombreux domaines. (Kumar, et al., 2019)

### I.1.2. Types de ferrites

Fondamentalement, les ferrites sont de trois types, à savoir le spinelle, le grenat et hexagonale. Tous ces types de ferrites ont leur propre identité et tous sont également importants pour les applications technologiques. Les ferrites spinelles sont représentées par la formule chimique ( $MFe_2O_4$ ). Les grenats ont la formule ( $R_3Fe_5O_{12}$ ). Les ferrites hexagonales sont généralement représentées ( $MFe_{12}O_{19}$ ). (Dr Manohara, 2020)

#### I.1.2.1. Les ferrites spinelles

Divers anions, dont le soufre (Thio-spinelle), le chlore (halogène-spinelle) et l'oxygène, peuvent former une structure spinelle. Une ferrite spinelle de formule générale  $MeFe_2O_4$  ou  $A[B_2O_4]$ , où Me fait référence au métal, peut être représentée comme un arrangement cubique compact d'atomes d'oxygène sur deux sites cristallins différents,  $Me^{2+}$  et  $Fe^{3+}$ . Ces sites ont une coordination d'oxygène tétraédrique (site A) et octaédrique (site B), de sorte que les deux sites ont des symétries locales synthétiques différentes. Dans la structure spinelle, les cations métalliques occupent les sites cationiques. L'un se compose de 8 sites A dans lesquels le cation métallique est coordonné de manière tétraédrique à l'oxygène, et le second se compose de 16 sites B avec une coordination octaédrique. Selon l'arrangement des cations métalliques  $Me^{2+}$ . (Kumar, et al., 2021)  
Les spinelles sont classés comme : (Bhargava, et al., 2021)

- a. Structure normale du spinelle,  $A[B_2O_4]$  Dans ce cas, tous les cations  $Me^{2+}$  occupent les sites A (tétraédriques) et les cations  $Fe^{3+}$  occupent les sites B (octaédriques), ces ferrites ont la formule  $Me^{2+}[Fe_2^{3+}]O_4$ . Cet arrangement se produit dans  $CdFe_2O_4$  et  $ZnFe_2O_4$ .

- b. Structure spinelle inversée,  $B [ABO_4]$  Ici les ions  $Me^{2+}$  occupent les sites B (octaédriques) et les ions  $Fe^{3+}$  sont disposés sur les sites B octaédriques et A tétraédriques. Les cations  $Fe^{3+}$  occupent complètement les sites A et les cations  $Me^{2+}$  et  $Fe^{3+}$  occupent les sites B aléatoire, la formule structurale des ferrites inverses est  $Fe^{3+} [Me^{2+} Fe^{3+}] O_4^{2-}$ , la magnétite  $Fe_3O_4$ , les ferrites  $MgFe_2O_4$ ,  $NiFe_2O_4$  et  $CoFe_2O_4$  ont une structure de spinelle inversée.
- c. Structure spinelle mixte,  $A_{1-x} B_x [A_x B_{2-x} O_4]$  ou  $(Me_{1-x} Fe_x [Fe_{2-x} Me_x] O_4)$  avec des ions  $Me^{2+}$  et  $Fe^{3+}$  répartis sur les sites octaédriques et tétraédriques, par exemple  $MnFe_2O_4$ . Où le degré d'inversion est x. Dans la majorité des spinelles, l'arrangement cationique a une valeur intermédiaire de degré d'inversion et où les deux sites ont une fraction des cations  $Me^{2+}$  et  $Fe^{3+}$ .

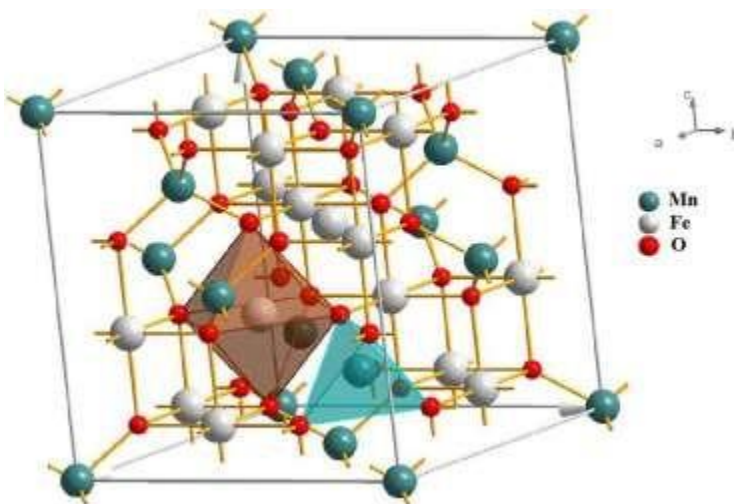


Figure 1 : structure spinelle de la ferrite  $MnFe_2O_4$  avec les ions Mn dans le site A et les ions Fe dans les sites B

### I.1.3. Méthodes de synthèse des nano ferrites

Il existe plusieurs méthodes de synthèse des ferrites. Le choix est basé sur des aspects environnementaux et économiques réactifs utilisés et applications envisagées en fonction de leurs propriétés magnétiques et optiques. Dans notre étude, nous avons appliqué la méthode d'auto combustion.

Les principales méthodes sont :

- ❖ décomposition thermique
- ❖ méthode de Co-précipitation

- ❖ méthode d'auto combustion
- ❖ méthode hydro thermique
- ❖ méthode sol-gel
- ❖ méthode par microémulsion
- ❖ synthèse verte
- ❖ autres méthodes

#### *1.1.3.1 Méthode d'auto combustion*

La technique de combustion en solution est d'une grande importance en raison de ses avantages potentiels tels que la simplicité, la rapidité de production, la faible température/le faible coût et la production de nanoparticules pures et homogènes. Le processus de combustion est une réaction d'oxydoréduction exothermique entre un oxydant et un combustible. L'oxydant (O) et le combustible (F) sont utilisés pour réaliser la combustion. Le combustible choisi a un effet très important sur la ferrite préparée. Dans ce processus, le combustible est soit l'urée, soit la glycine, soit leur mélange. En équilibrant la valence oxydante (O) et la valence réductrice (F) des réactifs, la stœchiométrie de (O/F) est maintenue à l'unité. La pureté, la taille des cristallites, la forme, la porosité et la teneur en carbone des échantillons préparés sont toutes influencées par le rapport F/O. Les deux matières premières sont dissoutes dans de l'eau déminéralisée avec une agitation constante et un chauffage à une température modérée. Le chauffage conduit à une oxydation complète à l'air libre, ce qui donne des particules fines ayant une symétrie homogène. (Kumar, et al., 2021)

#### *1.1.4. Applications des nanoparticules de ferrites spinelles*

Nouvelles propriétés électriques ou magnétiques des NFS, leur développement permet réaliser des gains de productivité significatifs et ouvrir de nouvelles perspectives dans tous les domaines tels que les transports, l'environnement et la santé. Quelques candidatures : (Tatarchuk, et al., Mai 2017)

- ❖ Science biomédicale
- ❖ capteurs et biocapteurs
- ❖ composants haute fréquence
- ❖ absorption des micro-ondes
- ❖ activité photo catalytique

### I.1.5. Les avantages des ferrites

Les ferrites présentent des avantages qui leur permettent de les remplacer dans de nombreuses applications. L'émergence récente du méta matériaux constitue une approche originale pour obtenir des propriétés magnétiques micro-ondes et ouvre la voie à des perspectives extraordinaires. S'ils ne peuvent pas remplacer les matériaux magnétiques traditionnels, ils peuvent être combinés avec eux pour augmenter leur potentiel. La petite taille des ferrites leur confère des propriétés intéressantes : elles ont une grande surface spécifique et une excellente stabilité. Ces particules ont certes l'avantage de former une solution homogène qui ne se dépose ni ne s'écume, mais surtout leur capacité à échapper aux défenses immunitaires et leur capacité à cibler des populations cellulaires spécifiques en font des vecteurs prometteurs. (Casbeer & Sharma ).

## I.2. Les colorants

### I.2.1. Définition d'un colorant

Les colorants sont des composés organiques, naturels ou synthétiques, qui ont la propriété de colorer durablement le support sur lequel ils sont appliqués dans certaines conditions. Les colorants sont la source la plus importante de pollution aquatique. L'élimination des colorants des effluents est une tâche difficile en raison de leur nature stable, qui doit être traitée avec les eaux usées avant d'être rejetées dans les plans d'eau. Différentes techniques dites « classiques » ou émergentes » sont en pratique pour réaliser la dépollution. Nous avons choisi pour notre étude un procédé d'oxydation avancée : la photo catalyse à l'aide de nanoparticules.

### I.2.2. Polluants modèle : colorant acide vert 25 (AG 25)

Le colorant Acide vert 25 (Acide Green : AG25) est de structure anthraquinonique appelé également acide Toluènesulfonique, 6, 6' - (1,4-Anthraquinonylenemino) sel di sodique. Les colorants anthraquinones sont caractérisées par une liaison C-O et représentent la deuxième classe des colorants utilisés dans l'industrie après les colorants azoïques. La formule de base dérivée de l'anthracène montre que le chromophore est un noyau qu'ionique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou aminés. En effet, cette classe de colorants présente la plupart du temps les meilleures stabilités à la lumière et aux agents d'attaque chimiques. Sa structure chimique est représentée dans la figure 2. (Ben Mensour, et al., 2018)



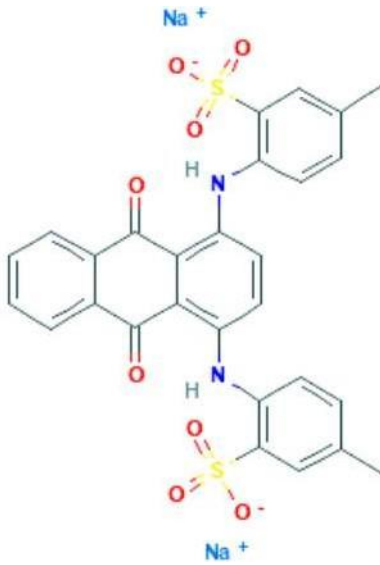


Figure 2: structure chimique de l'AG 25

### I.2.3. Toxicité des colorants

La production et l'utilisation des colorants naturels sont beaucoup moins polluantes que celle de la plupart des colorants et pigments de synthèse qui génèrent des sous-produits nocifs, lorsqu'ils sont déversés directement dans le milieu naturel (sous forme de rejets) sans aucun traitement spécifique des constituants toxiques. (Fghire, et al., 2006)

## I.2. Généralités sur l'adsorption

### I.2.1. Définition

L'adsorption est un procédé de traitement adapté pour éliminer divers composés toxiques de l'environnement. Principalement utilisé pour le traitement de l'eau et de l'air. Dans ce processus, des molécules fluides (gaz ou liquide) appelées adsorbats se fixent sur des surfaces solides appelées adsorbants. Ce processus définit la propriété de certains matériaux à ancrer des molécules (gaz, ions métalliques, molécules organiques, etc.) sur des surfaces de manière plus ou moins réversible. Par conséquent, au cours de ce processus, les substances passent de la phase aqueuse ou gazeuse à la surface solide. Le solide acquiert alors les propriétés de surface suivantes (hydrophobe ou hydrophile) : Modifier l'état d'équilibre du milieu (dispersion, agrégation). (Desjardins, 1990)

### I.2.2. Types d'Adsorption

L'adsorption peut être divisée en deux types :

#### *I.2.2.1. Adsorption chimique (également appelée chimisorption)*

Une liaison chimique se forme entre la surface de l'adsorbant et le substrat, conduisant à la chimisorption. Elle peut être de nature ionisée ou covalente. Par rapport à l'adsorption physique, elle utilise des énergies d'adsorption plus élevées, de l'ordre de 100 Kcal/mole. Ce processus se produit à des températures élevées, est généralement lent et irréversible, et entraîne une modification des molécules qui ont été adsorbées. Ces dernières ne peuvent être empilées sur plus d'une monocouche. (Richard LEBOURGEOIS, 10/02/2014).

#### *I.2.2.2. Adsorption de substance physique (ou physisorption)*

Le processus de physisorption est caractérisé par des énergies très faibles entre la matrice solide et le substrat. De plus, il s'agit d'un processus rapide et réversible qui n'a pas besoin d'être modifié. Les interactions entre les molécules du soluté (adsorbée) et la surface du solide (adsorbant) sont assurées par des forces. Électrostatiques type dipôles, liaison hydrogène ou Van der Waal. (Richard LEBOURGEOIS, 10/02/2014).

### I.2.3. Applications de l'adsorption

De nombreuses applications techniques de l'adsorption découlent de trois caractéristiques qui la distinguent des autres procédés de séparation, à savoir : [ (Mr.Boulmikh, 2015)]

- a. Retient les très petites particules telles que les colloïdes.

- b. Retient de très faibles concentrations d'ingrédients tels que : impuretés ou molécules et ions méthyle pouvant conférer aux produits une couleur, une odeur ou un goût désagréable, voire une toxicité.
- c. La sélectivité d'un adsorbant pour certains composants d'un mélange Dans diverses applications industrielles, mentionnons :
- ❖ Décoloration du jus sucré.
  - ❖ Traitement de l'eau : Généralement, le charbon actif est utilisé pour le traitement Purification de l'eau et des jus sucrés.
  - ❖ Séchage, purification et désodorisation des gaz.
  - ❖ Raffinage de produits pétroliers.
  - ❖ catalyse de contact.
  - ❖ Déshumidification et désodorisation de l'air.
  - ❖ Récupération des solvants volatils et de l'alcool pendant la fermentation.
  - ❖ changement de couleur liquide.
  - ❖ Chromatographie.

### I.3. Procédés d'oxydation avancée

#### I.3.1. Définition

Les procédés d'oxydation avancée (POA) sont des procédés physico-chimiques capables de provoquer des changements dans la structure des contaminants, augmentant leur biodégradabilité grâce à l'utilisation du radical hydroxyle (OH). Ils ont l'objectif de la désinfection ainsi que dans l'élimination des matières organiques dans les eaux usées industrielles principalement. (Emmanuel MOUSSET) ; (Auriane DIAMAND).

### I.3.2. Différents procédés d'oxydation avancée

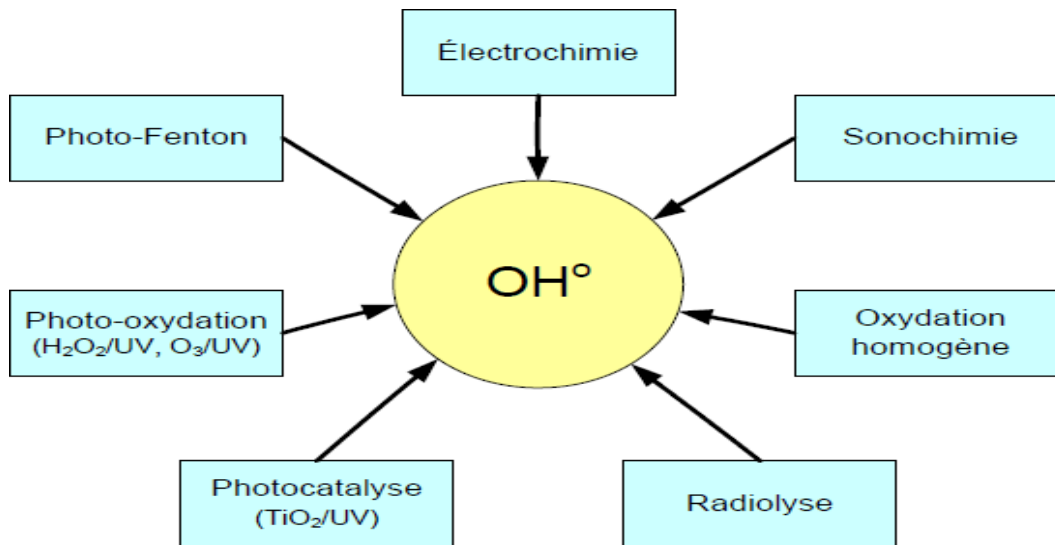


Figure 3: différents procédés d'oxydation avancée.

### I.3.3. Procédés d'oxydation photo catalytique

#### I.3.3.1. Principe de base des procédés d'oxydation photo catalytique

La théorie de la photo catalyse repose sur la capacité d'oxydoréduction de la photo catalyseurs en présence de lumière. En général, les semi-conducteurs sont utilisés comme catalyseurs dans les processus photo catalytiques pour dégrader les polluants organiques en  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ . Les photos catalyseurs semi-conducteurs comprennent des structures de bande de valence (VB) et de bande de conduction (CB). La région située entre la bande de conduction et la bande de valence est appelée bande interdite. Lorsque des photons d'une certaine énergie sont absorbés par le catalyseur semi-conducteur, celui-ci génère des électrons et des trous ( $e^-$  et  $h^+$ ) avec des capacités de réduction et d'oxydation, respectivement (da Costa Filho & Vilar, 2019). Immédiatement après, les  $e^-/h^+$  générés migrent vers la surface du catalyseur, et une partie d'entre eux participe directement au processus de dégradation du polluant, tandis que l'autre partie forme des ROS (par exemple,  $^*\text{OH}$ ,  $^*\text{O}_2$ ) pour participer à la réaction (Lai, et al., 2021). Cependant, au cours du processus de transfert, certains des électrons photo générés se recombinent avec des trous et ne participent donc pas à la réaction, ce qui réduit le rendement quantique (Ilinoiu, et al., 2013) ; (Ahmad, et al., 2016). Le principe photo catalytique du catalyseur semi-conducteur est illustré à la figure 4.

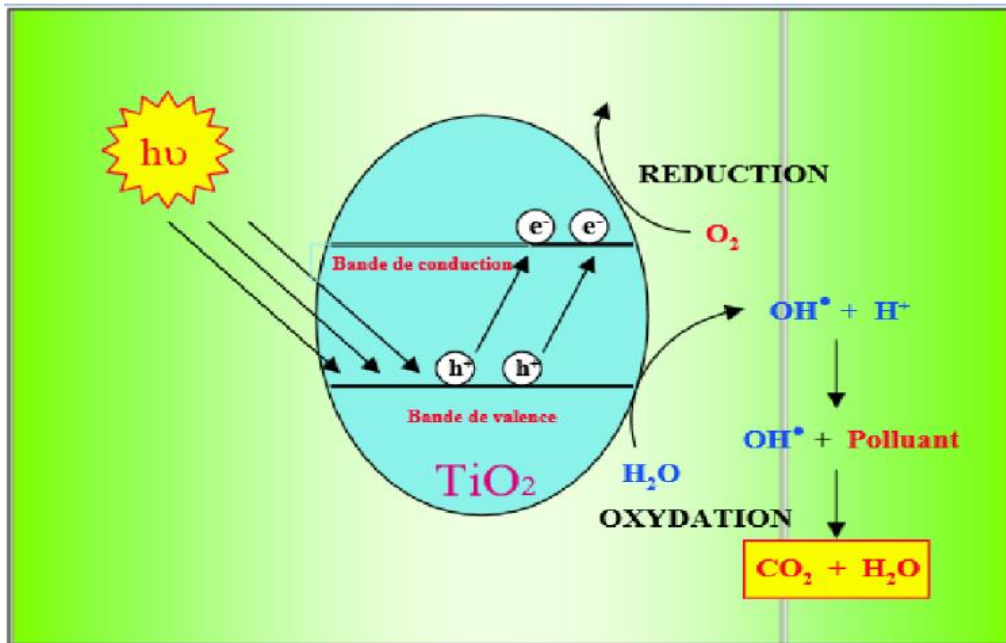


Figure 4 : principe photocatalyse du catalyseur semi-conducteur. Adapté de la réf (Ametta, 1999).

La technologie d'oxydation photocatalytique est une technologie verte efficace et économe en énergie pour traiter les eaux usées organiques. Par rapport à la méthode traditionnelle de traitement des eaux usées, la photocatalyse présente les avantages d'une grande efficacité et du recyclage dans le traitement avancé des eaux usées industrielles (EL-Mekkawi, et al., 2020), des eaux usées pharmaceutiques (Che, et al.), des eaux usées de teinture (Zangeneh, et al., 2015) et d'autres eaux usées contenant une variété de substances réfractaires (Hao, et al., 2019). L'oxydation photocatalytique est souvent utilisée en complément d'autres AOP. Sa combinaison avec d'autres technologies sera mentionnée ci-dessous.

## I.4. La photocatalyse

### I.4.1. Définition

La photocatalyse repose sur l'activation d'un semi-conducteur à l'aide de l'énergie fournie par la lumière. On pense qu'un semi-conducteur agit comme un catalyseur. Son idée de base est similaire à celle du catalyseur hétérogène, dans lequel la réaction d'oxydation-réduction a lieu à la surface du catalyseur. Le processus de photocatalyse implique l'absorption par un semi-conducteur d'un photon dont l'énergie est au moins égale à la largeur de la bande interdite, ce qui entraîne l'éjection d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction et la création d'un trou (ou d'une lacune) dans la bande de valence. La présence d'une paire de

réduction de l'oxygène appropriée provoque des réactions entre la photo génératrice d'électrons et les adsorbats d'espèces réductibles, ainsi qu'entre le trou et les adsorbats d'espèces oxydables. Parmi les semi-conducteurs utilisés récemment dans la photo catalyse, on peut citer les ferrites. Ils utilisent l'énergie de la lumière pour créer les paires électron/trou ( $e^-/h^+$ ) sur la surface de la photo catalyseur. Les  $e^-/h^+$  sont alors disponibles pour les processus d'oxydation et de réduction, qui impliquent habituellement la formation d'espèces réactives de l'oxygène, telles que les espèces radicalaires HO et  $O_2$  connues pour leurs pouvoirs oxydants assez élevés. Dans le but d'améliorer encore la production d'espèces réactives de l'oxygène, des oxydants tels que  $H_2O_2$  sont ajoutés au mélange réactionnel. (Bouziane, 2010).

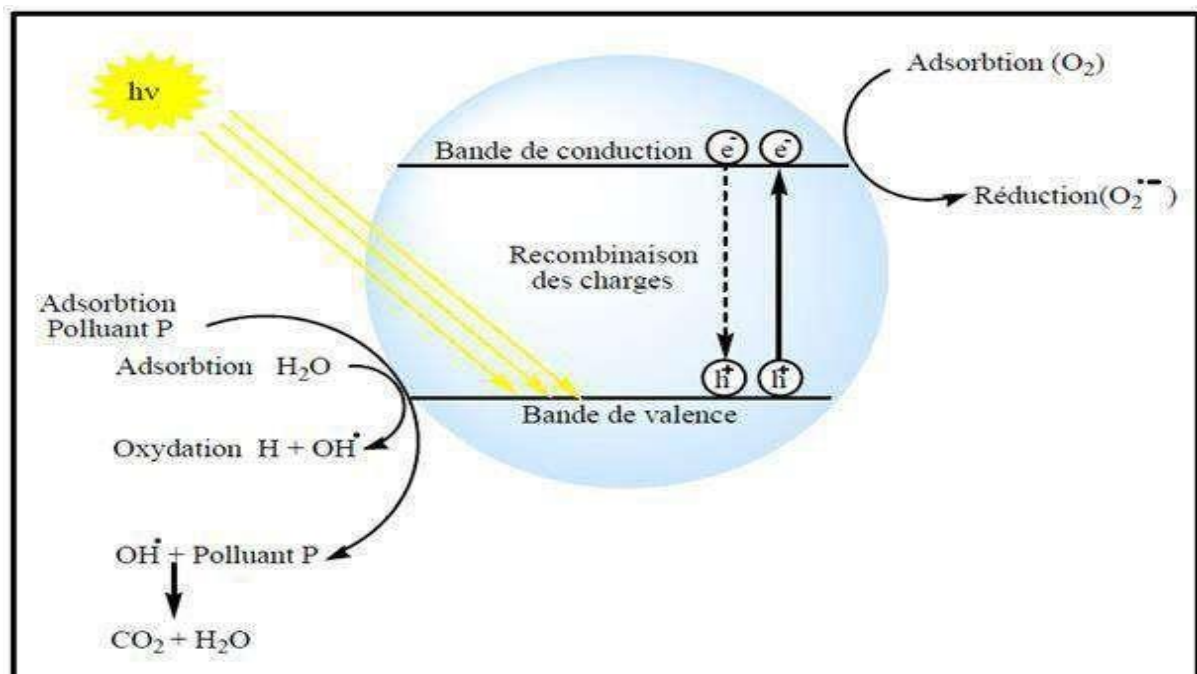


Figure 5 : principe de la photo catalyse (ROSSET, 2017)

#### I.4.2. La photocatalyse hétérogène

La photo catalyse hétérogène est un processus catalytique qui repose sur l'excitation d'un semi-conducteur par un rayonnement lumineux conduisant à l'accélération de la photo réaction en faisant intervenir des réactions entre les pairs électrons ( $e^-$ )/trou ( $h^+$ ) et les produits organiques adsorbés à la surface du semi-conducteur. Les semi-conducteurs possédant une grande bande interdite sont peu efficaces. Ceci est dû à une absorption très limitée dans le spectre solaire qui se cantonne aux UV et aux IR. De nombreuses stratégies ont été adoptées pour résoudre ce problème, parmi lesquelles :

- ❖ Dopage des matériaux par différents ions, afin d'introduire des états d'énergie intermédiaires dans la bande interdite, ce qui permet d'étendre le spectre d'absorption au spectre visible.
- ❖ Modification de la surface du semi-conducteur avec des espèces lumineuses.
- ❖ Traitement mécanique de la surface du semi-conducteur afin d'introduire des états d'énergies sub-band-gap. Par exemple le polissage.

C'est le semi-conducteur le plus utilisé en photo-catalyse hétérogène en raison de son faible coût et sa grande efficacité à minéraliser des polluants organiques. (Leygraf, et al., 1982) Plusieurs auteurs ont trouvé une efficacité photo-catalytique plus importante en présence de ZrO<sub>2</sub>. (Azrague, et al., 2009)

#### I.4.3. Applications de la photocatalyse

La photo-catalyse trouve son application dans différents domaines en particulier: (Guittouneau, et al., 1988)

- ❖ Application dans le revêtement autonettoyant de surfaces (verre, métaux, béton, ciments,...).
- ❖ Purification de l'eau.
- ❖ Potabilisation de l'eau.
- ❖ Purification de l'air.
- ❖ Elimination des odeurs.
- ❖ Détoxification des eaux de rinçage de matériel agricole ou industriel.
- ❖ Décoloration d'effluents aqueux colorés (industries textiles).

#### I.4.4. Les avantages et les inconvénients de la photo catalyse

(I. Nicole, 1990) ; (Dekker) .

##### a) Les avantages de la photo catalyse

- ❖ Installation simple, dégradation efficace des organiques.
- ❖ La minéralisation complète.
- ❖ Processus pouvant être exécuté à la basse température.
- ❖ Pas d'additif chimique.
- ❖ Pas de résidus polluants.
- ❖ Destruction par minéralisation complète des polluants (COV) à température ambiante
- ❖ Effet bactéricide fort.

- ❖ Destruction possible d'une grande variété de composés organiques.
- ❖ Aucun après traitement n'est nécessaire puisque les polluants organiques peuvent être minéralisés.
- ❖ Procédé favorisé par rayonnement solaire, ayant pour résultat le bas cout énergétique.
- ❖ Régénération sur place de l'adsorbant épuisé et destruction possible de la matière organique adsorbée.
- ❖ L'aide perte d'adsorbants dus à l'usure qui se produit dans la régénération thermique.

b) Les inconvénients de la photo catalysent

- ❖ Limitation par le Transfert de masse.
- ❖ Colmatage des filets.
- ❖ Efficacité et durée de vie de la lampe limitée.
- ❖ Eaux usées troubles posent des problèmes sur la dégradation photo catalytique.



# **CHAPITRE II.**

## **Matériel et méthodes**

## Chapitre II : Matériel et méthodes

### II.1. Synthèse des nano ferrites

Pour la préparation des nano-ferrites d'aluminium et nickel et cuivre aussi que le zinc par la méthode auto-combustion sol-gel nous avons adopté :

- La bonne quantité des nitrates de Fer ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ),
- La bonne quantité des nitrates d'aluminium ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ),
- La bonne quantité des nitrates de Cuivre ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ),
- La bonne quantité des nitrates de Zinc ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ),
- La bonne quantité des nitrates de Nickel ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ),
- La bonne quantité des nitrates de cobalt ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ),
- La bonne quantité d'acide citrique ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ ).

### II.2. préparation de solution de l'acide vert 25 (AG25)

Dans cette étude, nous intéressons à l'étude du colorant Acide Green 25 (AG-25). La solution mère du AG(25) de concentration 75 ( $\mu\text{M}$ ) a été préparée en mettant une quantité de la poudre de AG(25) dans un litre d'eau distillée.



Figure 6: colorant acide vert 25 en poudre et solution.

### II.3. les propriétés physico-chimiques du l'AG25

Le tableau résume les principales caractéristiques physico-chimiques de ce colorant.

Tableau 1 : les propriétés physico-chimiques du AG25

Nom	Acide green 25,Ag25
Nom scientifique	66'-(1,4-anthraquinonylenemino)
La famille	Colorants anthraquinoniques
Couleur	Vert
Origine	Synthétique
Formule brute	$C_{28}H_{22}N_2O_8S_{2.2}Na$
Masse molaire (g/mol)	622.58
Solubilité dans l'eau (g/L)	10 g/l à 25 ° C
Longueur d'onde maximale (nm)	643

### II.4. Propriétés physiques et chimiques du persulfate

Le persulfate (PS), également connu sous le nom de peroxydisulfate ou peroxodisulfate, est un peroxyde sulfate de structure chimique  $[O_3S-O-O-SO_3]^{2-}$ .

Le persulfate se dissocie dans l'eau sous forme d'anion persulfate ( $S_2O_8^{2-}$ ).

Le tableau résume les principales caractéristiques physico-chimiques du persulfate

Tableau 2 :Propriétés physiques et chimiques du persulfate

Formule brute	$K_2S_2O_8$
Masse molaire	$270.322 \pm 0,013$ g / mol
Densité	2,48
Solubilité dans l'Eau	47 g/l à 20 ° C
Aspect	Incolore

Figure 7 :Structure du persulfate

## II.5. spectrophotométrie UV-Visible

La spectrophotométrie est une technique analytique quantitative, qui consiste à mesurer l'absorbance ou la densité optique d'une substance chimique donnée en solution. La méthode repose sur la loi de Beer-Lambert.

Le taux de décroissance de l'intensité lumineuse en fonction de l'épaisseur du milieu absorbant est donné par la loi de Beer-Lambert

$$A = \epsilon \cdot l \cdot C$$

A : absorbance.

l : Longueur du chemin optique.

$\epsilon$ : Coefficient d'extinction molaire.

C : la concentration.

La spectrophotométrie UV-Visible permet de suivre la décoloration des solutions grâce aux absorbances qui évoluent en fonction du temps de traitement. Elle permet également de suivre l'évolution des ions grâce à leurs différents dosages.

La gamme UV est comprise entre 10 et 400 nm, mais la plupart des séparateurs de faisceau sont limités à 190 à 400 nm. De plus, ces appareils donnent accès à des longueurs d'onde visibles comprises entre 400 et 750 nm. Les deux principales caractéristiques d'une molécule dans le spectre UV-Visible sont sa longueur d'onde d'absorption maximale ( $\lambda_{\max}$ ) et son coefficient d'absorption ( $\epsilon_{\max}$ ) à un  $\lambda_{\max}$  donné.



Figure 8 : Spectrophotomètre UV-visible (OPTIZEN 2120 UV)

### II.6. Le photocatalyseur

Le système qui a été utilisé pour comparer les performances photocatalytique des nano ferrites, des semi-conducteurs 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 9: Le réacteur photocatalytique doté de sa lampe UV.

### II.7. Courbe d'étalonnage de l'AG25

Pour préparer les solutions standard pour l'établissement de la courbe d'étalonnage ainsi Pour tous les solutions utiliser au court de cette étude, nous avons utilisé la même méthode qui consiste à préparer d'abord une solution mère de concentration donnée, à partir de laquelle nous préparons par dilutions successives, une série de solutions de concentrations bien déterminées.

Nous avant tracer la droite de la courbe d'étalonnage de l'AG25. Les résultats de l'absorbance sont regroupés dans le tableau 3 et représentés graphiquement sur la figure

Tableau 3 : Valeurs obtenues en établissant une courbe d'étalonnage AG(25) longueurs d'onde ( $\lambda_{\max}=643\text{nm}$ ).

[AG25] $\mu\text{mol/l}$	0	5	10	20	40	80	100
Abs	0	0,067	0,151	0,202	0,392	0,809	1

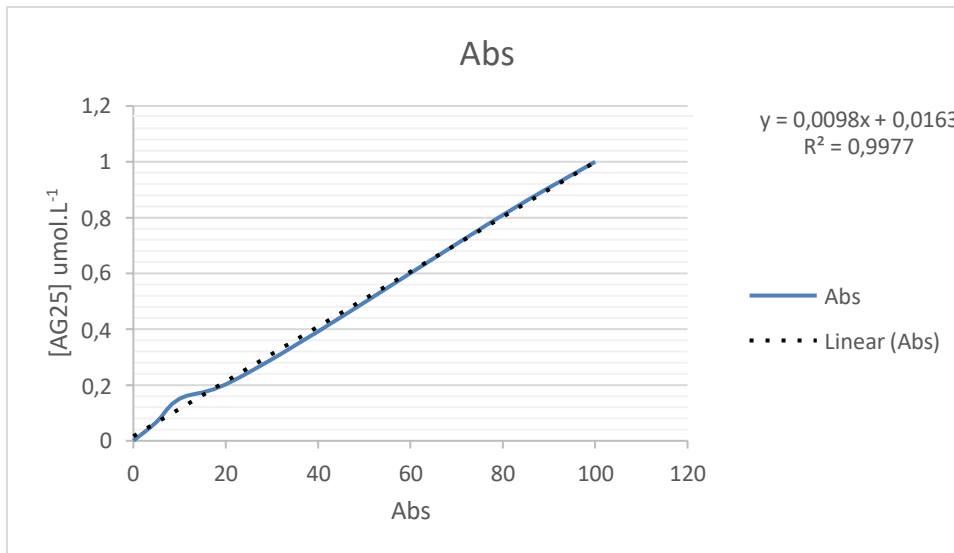


Figure 10: Courbe d'étalonnage de l'AG25.

La régression linéaire a donné  $Y = 0,0098X$  avec un coefficient de détermination  $R^2 = 0,9977$  ce qui représente un très bon ajustement linéaire. Cette équation est utilisée pour calculer les concentrations inconnues.

❖ Calcul du taux d'élimination du AG25

Le pourcentage de décoloration des polluants AG25 est donné par la relation suivante :

$$\text{Taux de décoloration}(\%) = \frac{(\text{Abs}_i - \text{Abs}_f)}{\text{Abs}_i} \times 100$$

Où : Abs<sub>i</sub> : l'absorbance initiale du AG25.

Et Abs<sub>f</sub> : valeurs d'absorbance du AG25 avant et après le traitement.

### II.8. Dose et pH optimaux

Les couples dose-pH jouent un rôle important dans la photocatalyse et la plupart des processus de détoxification. De nombreuses études ont montré qu'il s'agit d'un facteur clé dans l'élimination des colorants cationiques et/ou anioniques. Ci-dessous, nous montrons l'effet de la dose à différentes valeurs de pH à des temps de contact bien définis.

- Protocole de l'ajustement de pH :  
Deux solutions concentrées d'acide chlorhydrique (HCl) ou d'hydroxyde de sodium (NaOH) sont nécessaires pour ajuster le pH.

### II.9. Plan d'expérience : Box Behnken

Le plan de Box Behnken est parmi les plans les plus utilisés pour la détermination des conditions optimales d'une expérience.

C'est un groupe de plans de seconds ordre rotatifs d'où la formule  $m = 2l(1-1) + k$  d'où :

$m$  : le nombre d'expériences nécessaires

$l$  = nombre de facteur

$k$  = le nombre de points centraux

### II.10. Étude photo catalytique de l'Ag25 avec le AlFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/RGO

Pour la photocatalyse de solutions d'AG 25 contenant des nano-ferrites d'aluminium ou des semi-conducteurs, la photolyse et la photocatalyse ont été initiées en présence de différentes masses optimales d'AlFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Ceux-ci sont pesés et mélangés avec la solution de colorant AG25 pendant un temps spécifié dans la chambre de réaction avant d'être renvoyés dans la lampe. L'échantillon est ensuite agité pour atteindre l'équilibre d'adsorption. Tous les échantillons ont été centrifugés et analysés par spectrophotométrie à 643 nm comme première méthode «lampe-UV», puis dans les mêmes conditions en utilisant la lumière UV sous «soleil-UV». Cette méthode permet de déterminer la dose optimale à partir de l'absorbance mesurée. Le surnageant obtenu est ensuite séparé par centrifugation (centrifugeuse TOMOS MODEL 2-14A) à 10 000 rpm 'round (tour) par minute' pendant 4 minutes et son absorbance est mesurée.

Le principe de la photocatalyse dans « lampe-UV » et « soleil-UV »

Pour le traitement du colorant par photo-oxydation, 50 ml de solution de colorant AG25 ont été préparés à une concentration de 75 µM avec différentes concentrations de AlFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/RGO après avec AlFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/RGO-KPS [0,08-1,54-3 g/l]. Ces solutions ont été agitées magnétiquement pendant les temps indiqués. Pour tester le changement de couleur du colorant à l'étude, placer l'échantillon sous la lumière avec un indice d'UV déterminé, avec les deux méthodes dans l'obscurité.

Des ajustements ont été effectués pour les effets du pH (2 à 10) avec HCl(1N) et NaOH(1N).

### II.11. Couplage de $\text{AlFe}_2\text{O}_4/\text{RGO}$ avec le persulfate KPS

Dans des travaux ultérieurs ils ont trouvés la dose optimale de persulfate est 1.5g/L à un pH =2 pour une concentration de 75  $\mu\text{mol/L}$  de l'AG25 avec de taux 93.06%. Pour évaluer l'efficacité des traitements de l'AG25, nous avons procédé à un couplage entre nano- $\text{AlFe}_2\text{O}_4/\text{RGO}$ , ce qui nous donne les meilleures conditions et le persulfate de potassium (les mêmes conditions qu'ils ont trouvées) sans et avec l'UV soleil. Pour le traitement, Dans une bécher on met 50 ml de solution d'AG25 à 75  $\mu\text{mol}$  à pH=2 puis on ajoute une masse de nano- $\text{AlFe}_2\text{O}_4/\text{RGO}$  de 1.54 g/L avec une masse de persulfate de 1.5 g/L, la solution obtenue est agitée magnétiquement dans le noir pendant 20 mn et sous les rayons UV pendant un temps déterminé (30 mn), puis on les passe dans la centrifugeuse à 10000 rpm pendant 7 mn et on analyse par spectrophotométrie (643 nm).



# **CHAPITRE III.**

## **Résultats et discussion**

## Chapitre III : Résultats et discussion

### III.1. Synthèse des nano-ferrites «Aluminium, Cuivre, Nickel, Zinc, Cobalt»

Pour la préparation de  $\text{AlFe}_2\text{O}_4/\text{RGO}$  : nous avons mélangé une quantité de  $\text{AlFe}_2\text{O}_4$  avec une quantité de RGO dans de l'eau distillée sous agitation pendant quelques minutes puis nous avons récupéré le produit.

Comme nous avons procédé à la synthèse de d'autres nano-ferrites comme les nitrates de : (Zinc, Cuivre, Nickel, Cobalt) par la méthode auto-combustion sol-gel on a utilisé une quantité des nitrates de Fer ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ), avec une masse déterminée d'un mélange de trois composés [ $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ], et une bonne quantité d'acide citrique ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ ).

- ❖ La synthèse de chaque nano-ferrite a été faite pour un système complet (0.2 ; 0.4 ; 0.6 ; 0.8 ; 1) dans un total de 25 échantillons.

Le mélange des trois masses a été dissous dans un minimum d'eau distillée sous agitation continue, puis on a ajusté le pH de la solution entre 8 et 10 avec une solution d'ammoniaque ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ). Après l'ajustement du pH la solution a été chauffée dans une plaque chauffante avec agitation jusqu'à obtenir un gel ce chauffage a été suivi par une auto-combustion complète pour avoir une poudre noire. La poudre obtenue a été broyée puis calcinée à  $600^\circ\text{C}$  pendant 6h.

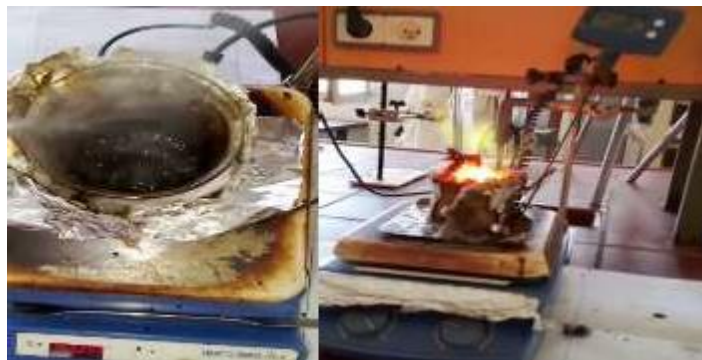


Figure 11 : Synthèse de la Nano-ferrite par la méthode d'auto combustion.

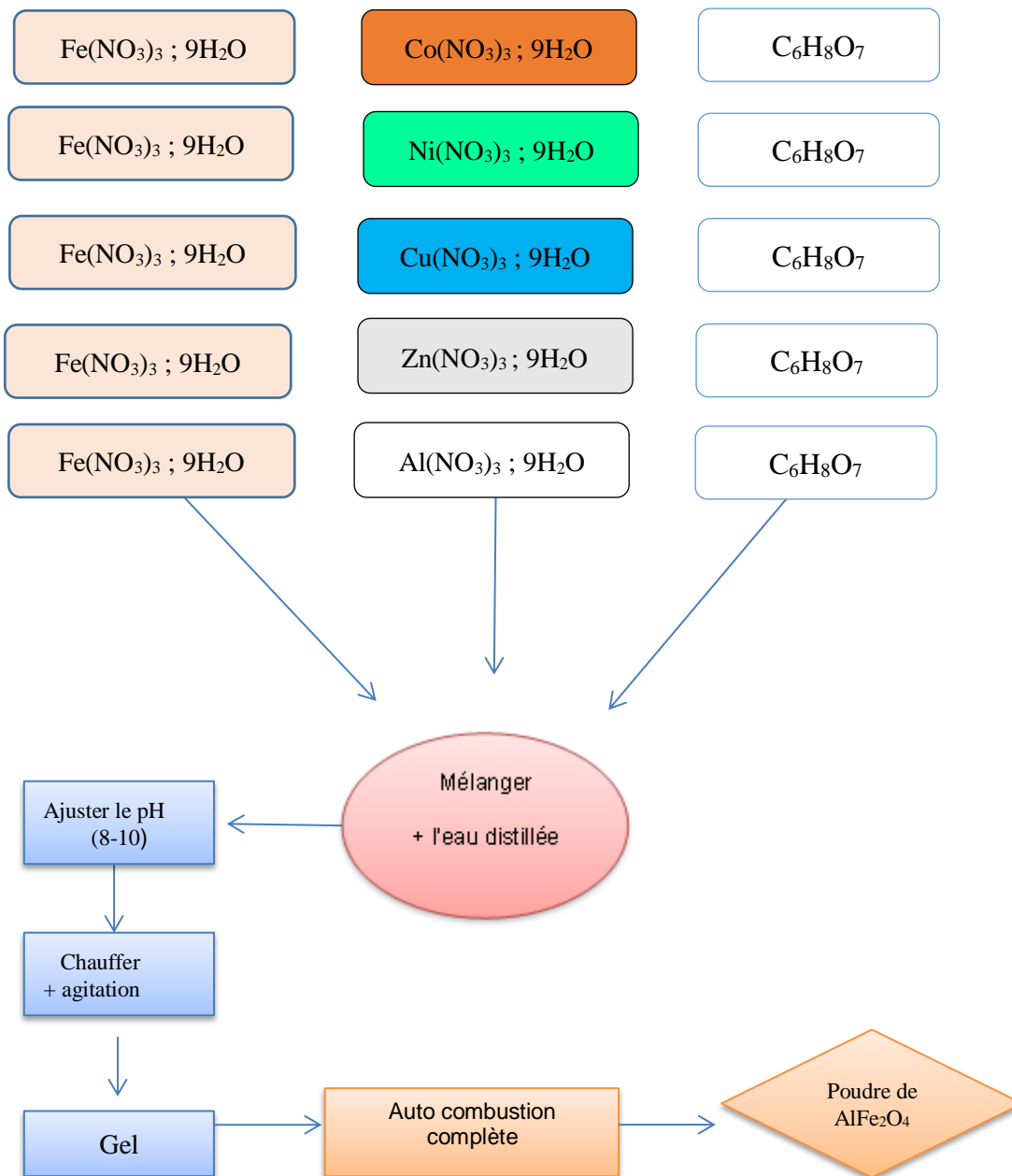


Figure 12 :Schéma de synthèse de Nano-ferrite-d'aluminium.

### III.2. Etude d'équilibre adsorption/désorption dans l'ombre du nanoAlFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/RGO avec l'AG25

L'adsorption de l'AG 25 par (nano-AlFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/RGO) en fonction du temps permet de déterminer le temps de contact adsorbant-adsorbat nécessaire pour établir un équilibre d'adsorption. Les expériences d'adsorption ont été réalisées dans l'obscurité après équilibrage pendant un temps déterminer (1, 5, 10, 15, 20, 30, 45, 60) pour des doses de {(0.08 ; 1.54 ; 3) g/l}.

Par conséquent, on constate que l'adsorption à différent masse dans l'obscurité tend à se stabiliser après un temps de contact de 20 min. Pour cela, on a pris 20 min comme un temps d'équilibre de l'adsorption pour les expériences à venir. Les résultats obtenus sont :

❖ Equilibre adsorption/désorption 0.08g/l

Tableau 4 : l'équilibre d'adsorption à concentration 0.08 g/l.

Temps(Min)	1	5	10	15	20	30	45	60
Abs	0.656	0.701	0.694	0.690	0.671	0.686	0.688	0.725
Taux (%)	0.144	0.096	0.095	0.100	0.115	0.105	0.105	0.104

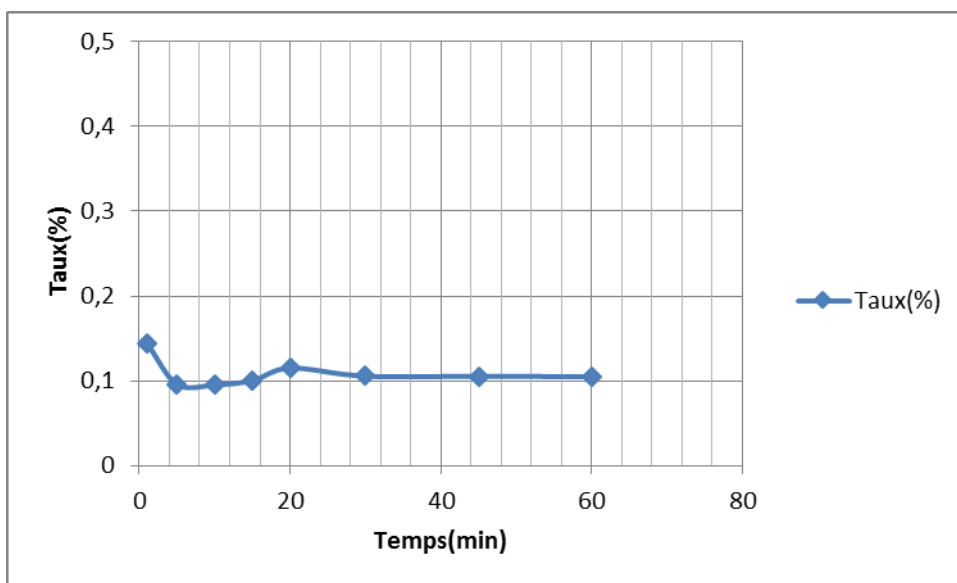


Figure 13: équilibre d'adsorption à concentration 0.08 g/l.

On observe qu'on a un taux élevée de 14.4% puis il se diminue jusqu'à 9% au début après il est constamment faible jusqu'à 15 min le taux de l'adsorption avoir une augmentation puis il s'abaisse et reste constant à 20 min avec un taux de 10.5%.

❖ Equilibre adsorption/désorption 1.54g/l

Tableau 5: L'équilibre d'adsorption à concentration 1.54g/l.

Temps(Min)	1	5	10	15	20	30	45	60
Abs	0.553	0.582	0.614	0.635	0.639	0.622	0.621	0.620
Taux(%)	0.287	0.250	0.208	0.181	0.178	0.176	0.175	0.173

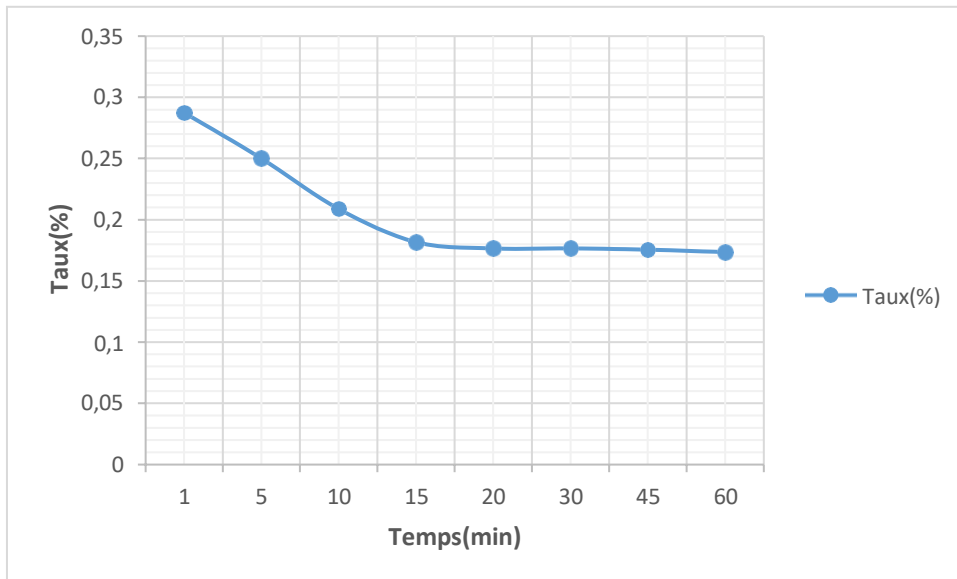


Figure 14: équilibre d'adsorption à concentration 1.54 g/l.

On observe après le lancement de l'adsorption une diminution régulière, à 20 min le taux devient constant à 17.5%.

#### ❖ Equilibre adsorption/désorption 3g/l

Tableau 6 : L'équilibre d'adsorption à concentration 3 g/l .

Temps(Min)	1	5	10	15	20	30	45	60
Abs	0.559	0.563	0.585	0.580	0.573	0.546	0.491	0.548
Taux(%)	0.279	0.274	0.246	0.252	0.261	0.263	0.262	0.265

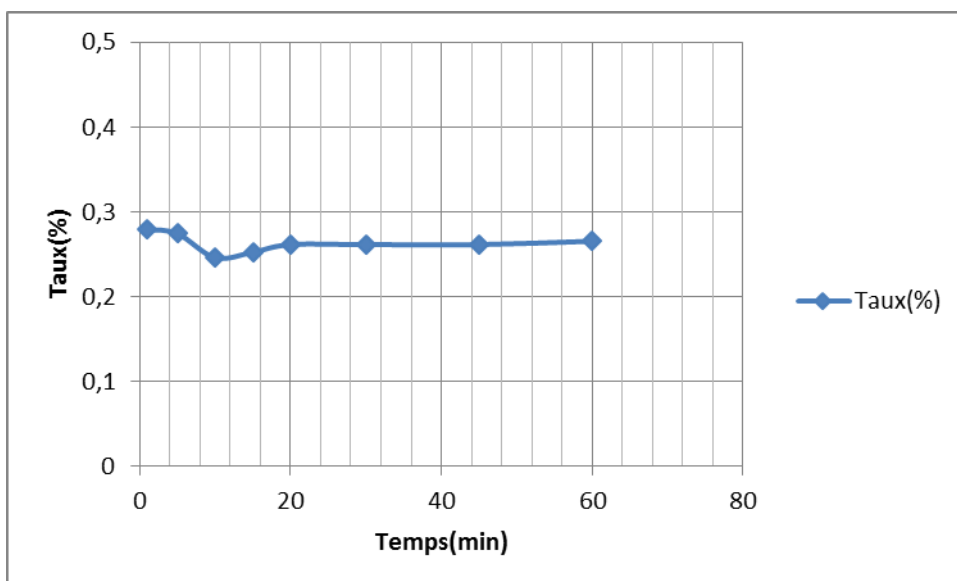


Figure 15: équilibre d'adsorption à concentration 3 g/l.

On observe que le taux de l'adsorption est constant à un taux élevé de 27.5% dans les premier 5 min après une diminution se produise puis il s'augmente jusqu'à 20 min il se stabiliser à 26.15%.

### III.3. Etude de la photocatalyse du nano- $\text{AlFe}_2\text{O}_4/\text{RGO}$ avec l'AG25 dans le soleil-UV

Nous avons testé la décoloration du (nano- $\text{AlFe}_2\text{O}_4/\text{RGO}$ ) en utilisant le colorant AG25 à différentes valeurs de pH (2, puis 6 et 10). Ces opérations ont été réalisées sous illumination UV. Le pH joue un rôle important dans la photocatalyse et certains processus de détoxification et dépollution. De nombreuses études ont montré qu'il s'agit d'un facteur clé dans l'élimination des composés organiques cationiques et anioniques. L'optimisation pour trouver la bonne valeur de pH qui donne le meilleur taux (%) de changement de couleur a été effectué pour divers tests comme suit. Les expériences ont été réalisées à différentes masses (0,08, 1,54 et 3  $\text{g.L}^{-1}$ ) de «Nano- $\text{AlFe}_2\text{O}_4/\text{RGO}$ ».



Figure 16: Etude de la photocatalyse du nano- $\text{AlFe}_2\text{O}_4/\text{RGO}$  avec l'AG25 dans le soleil-UV

### III.4. Application du plan de Box behnken sur notre étude

Dans ce travail les paramètres à étudier sont examinés par 15 expériences et trois points centraux. Les paramètres retenus sont les concentrations du nanocomposite  $\text{AlFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$  qui varient de 0.08-3g/L, le pH qui varie de 2 jusqu'à 10 et le temps de contact de 30 jusqu'à 120 minutes avec maintien d'une température constante de 25°C. Le tableau suivant représente les variables indépendantes et leurs niveaux :

Tableau 7: Domaine de variation des paramètres pour le plan de Box-Behnken.

Facteurs	Symboles	Maximum (1)	Moyen (0)	Minimum (-1)
[Nanocomposite](g/L)	$[\text{AlFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}]$	0,08	1,54	3

pH	pH	2	6	10
Temps de contact (min)	temps	30	75	120

- Le 1 dans le tableau représente le niveau maximum ou supérieur et le 0 représente le niveau moyen et le -1 représente le niveau minimal ou inférieur.

Après insertion des données dans le logiciel on a obtenu la matrice suivante :

Tableau 8 : matrice obtenue par le plan Box Behnken.

Expériences	[AlFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /rGO]	pH	Temps	Y <sub>expérimental</sub>
1	1,54	6	75	
2	0,08	6	30	
3	1,54	10	30	
4	1,54	2	30	
5	1,54	10	120	
6	3	10	75	
7	0,08	10	75	
8	3	6	30	
9	0,08	6	120	
10	0,08	2	75	
11	3	6	120	
12	1,54	6	75	
13	1,54	6	75	
14	3	2	75	
15	1,54	2	120	

- Pour confirmer que les données expérimentales sont dans la bonne dispersion et que la répétabilité ou la reproductivité est garantie le point central est répété trois fois.

Après réalisation des expériences obtenues par le plan le pourcentage de dégradation de chaque est rempli et représente la réponse Y.

Tableau 9: les pourcentages obtenus dans chaque expérience.

Expériences	[AlFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /rGO]	Ph	Temps	Y <sub>expérimental</sub>
1	1,54	6	75	15,51
2	0,08	6	30	4,92
3	1,54	10	30	4,46
4	1,54	2	30	41,94
5	1,54	10	120	3,46
6	3	10	75	3,14
7	0,08	10	75	1,08
8	3	6	30	18,81
9	0,08	6	120	7,75
10	0,08	2	75	22,87
11	3	6	120	6,56
12	1,54	6	75	15,02
13	1,54	6	75	15,88
14	3	2	75	51,64
15	1,54	2	120	38,49

Après remplissage des réponses le modèle a été exécuté avec obtention des résultats suivants :

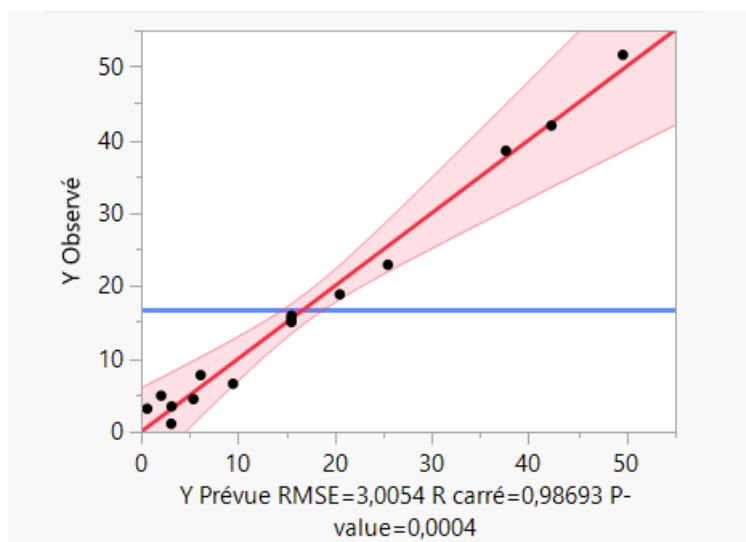


Figure 17 :le graphique des observés en fonction des valeurs obtenues.

- Selon la figure 17 on remarque que le  $R^2$  est significatif et s'approche de 1 avec une valeur de 0,98693



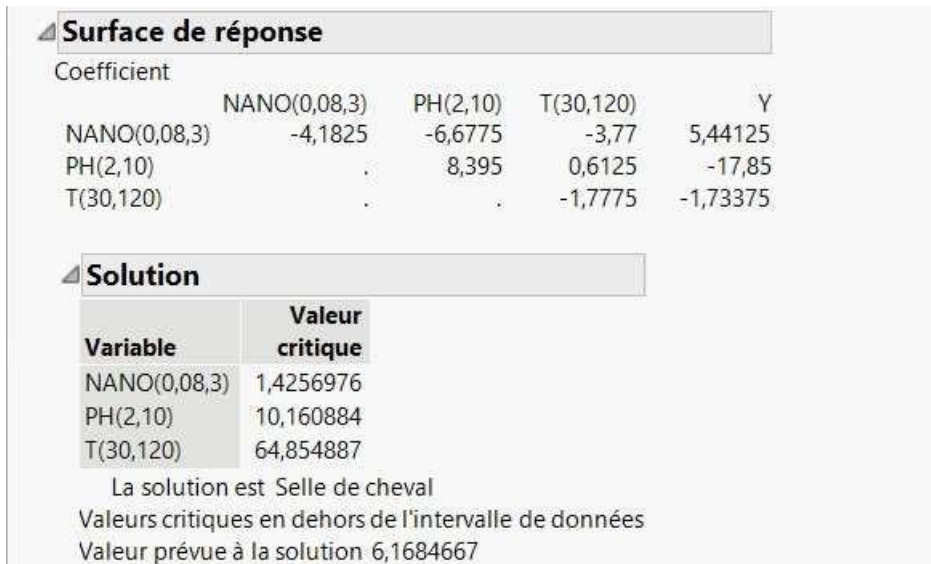


Figure 18 : La surface de réponse et la solution.

Après exécution du modèle on a obtenu deux tableaux représentant la surface de réponse et la solution avec un point critique qui prévoit une réponse de 6,16846.

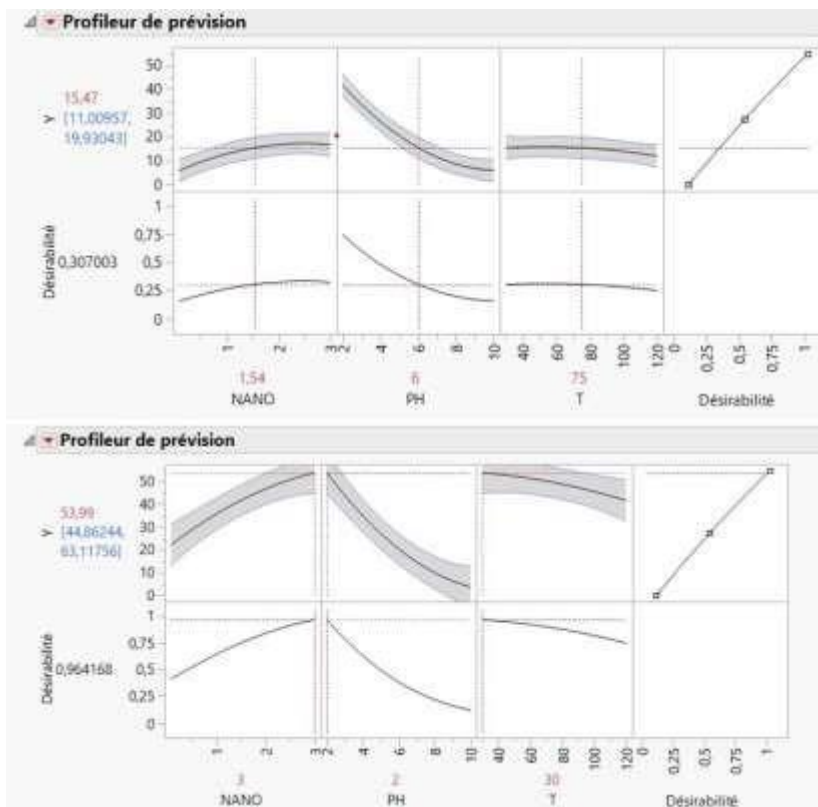


Figure 19 : Profileur de prévision avant et après maximisation.

Le profileur de prévision nous a en premier donner une valeur de Y de 15,47 avec une concentration de nano-composite égale à 1.54 g/L un pH de 6 et un temps de contact égale a 75min et une désirabilité de 0,307003 mais en maximisant les résultats change et on obtient

un nouveau point avec une réponse de 53,99 et une désirabilité de 0,964168 dans avec une concentration de nano-composite égale a 3g/L un pH de 2 et une temps de contact de 30 min qui montre l'effet de la maximisation dans le plan.

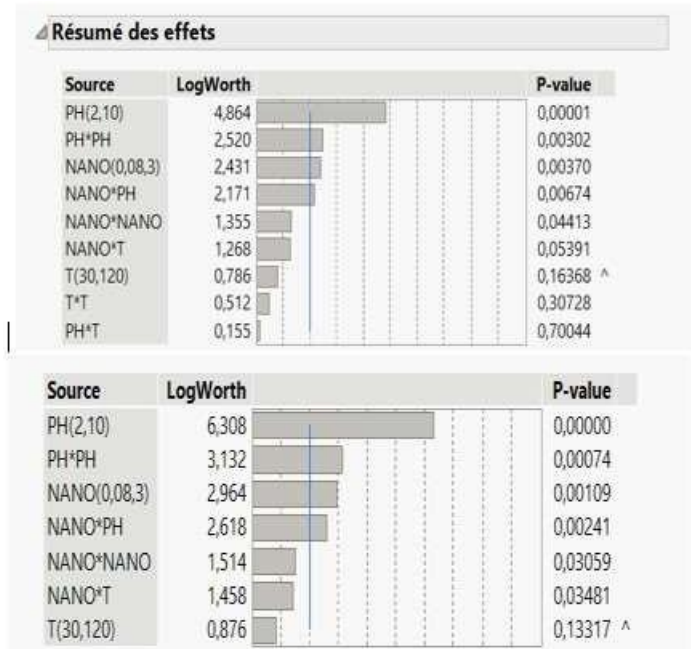


Figure 20 :résumer des effets avant et après suppression des effets non significatifs.

Pour ajuster les résultats on a supprimé des interactions avec un P-value inférieur à 5% sauf le temps car il représente un facteur important dans le modèle qu'on a nous-même fixé.

Après ajustement on a obtenu des valeurs prévues présentées dans la même matrice dans le tableau 04 :

Tableau 10: La matrice du modèle après ajustement et obtention des Yprévu

Expériences	[AlFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /rGO]	pH	Temps	Y expérimental	Y <sub>prévu</sub>
1	1,54	6	75	15,51	14,376153846
2	0,08	6	30	4,92	2,8528846154
3	1,54	10	30	4,46	6,7916346154
4	1,54	2	30	41,94	42,491634615
5	1,54	10	120	3,46	3,3241346154
6	3	10	75	3,14	-0,224134615
7	0,08	10	75	1,08	2,2483653846
8	3	6	30	18,81	21,275384615
9	0,08	6	120	7,75	6,9253846154

10	0,08	2	75	22,87	24,593365385
11	3	6	120	6,56	10,267884615
12	1,54	6	75	15,02	14,376153846
13	1,54	6	75	15,88	14,376153846
14	3	2	75	51,64	48,830865385
15	1,54	2	120	38,49	39,024134615

Donc selon le résultat obtenu on a remarqué qu'il y a une déférence entre les valeurs expérimentales de Y et les valeurs prédites ce qui montre l'influence des effets supprimés sur le modèle.

Pour vérifier si le plan box behnken prédit notre expérience on a calculé l'erreur entre les Y expérimentaux et les Y prévus avec l'équation suivante sur Excel :

$$\text{Erreur} = [\text{Abs} (Y - Y_{\text{prévu}}) / Y] * 100$$

Les résultats sont présentés dans le tableau suivant :

Tableau 11: les erreurs entre les Y expérimental et Y prévu

Expériences	Y expérimental	Y prévu	Erreur
1	15,51	14,37615	7,31042
2	4,92	2,852885	42,01454
3	4,46	6,791635	52,2788
4	41,94	42,49163	1,315295
5	3,46	3,324135	3,926745
6	3,14	-0,22413	107,138
7	1,08	2,248365	108,182
8	18,81	21,27538	13,10678
9	7,75	6,925385	10,6402
10	22,87	24,59337	7,535485
11	6,56	10,26788	56,52263
12	15,02	14,37615	4,286592
13	15,88	14,37615	9,470064
14	51,64	48,83087	5,439842
15	38,49	39,02413	1,387723

Selon les résultats des erreurs obtenues on remarque que les valeur des erreurs entre valeurs de Y expérimentales et prévues pour les expériences réalisées sont hautement élevées alors qu'il ne faut pas qu'elle dépasse la valeur de 5% sauf pour les expériences (4, 5, 12, 15), par contres pour les autres telle que l'expérience (6,7) l'erreur est égale à 107,138 et 108,182 respectivement ce qui rend notre modèle inefficace dans cette étude malgré que le R<sup>2</sup> est significatif et une désirabilité de 0,964168.

Les résultats des expériences sont motionné dans le tableau (III.5)

Tableau 12 : Plan d'expériences et résultats expérimentaux.

[AlFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ](g/L)	pH	Temps (Min)	Abs( brute )	Abs (L'obscurité)	Abs ( soleil )	Taux (%)
0.08	2	75	0.813	0.623	0.627	22.87
	6	30	0.792	0.753	0.753	04.92
	6	120	0.792	0.753	0.750	07.75
	10	75	0.827	0.818	0.816	01.08
1.54	2	30	0.813	0.490	0.472	41.94
	2	120	0.813	0.490	0.500	38.49
	6	75	0.812	0.686	0.686	15.51
	6	75	0.812	0.689	0.683	15.88
	6	75	0.762	0.626	0.625	16.01
	10	30	0.727	0.779	0.771	04.46
	10	120	0.727	0.779	0.778	05.80
3	2	75	0.790	0.394	0.382	51.64
	6	30	0.792	0.662	0.643	18.81
	6	120	0.792	0.662	0.740	06.56
	10	75	0.827	0.723	0.801	03.70

D'après le tableau précédent, on constate que les taux de décoloration diffèrent selon la variation du pH, du temps et de la dose.

On remarque que pour un pH acide et temps de 75 min donne les résultats les plus élevées comme la dose de l'AlFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> de 0.08g/l le taux est de 22.87% et pour une dose de 1.54g/l est entre 38.49% et 41.94%, pour la dose de 3g/l un taux de 51.64%. Pour les trois doses et différents temps on remarque que dans les deux milieux neutre et basique il n'y a une décoloration.

On a refait la même expérience de 1.54 (g/l) 3 fois (dans un milieu neutre et un temps de 75 min) pour confirmer la productivité de l'expérience est on a obtenu le même résultat avec un taux de 15.88%.

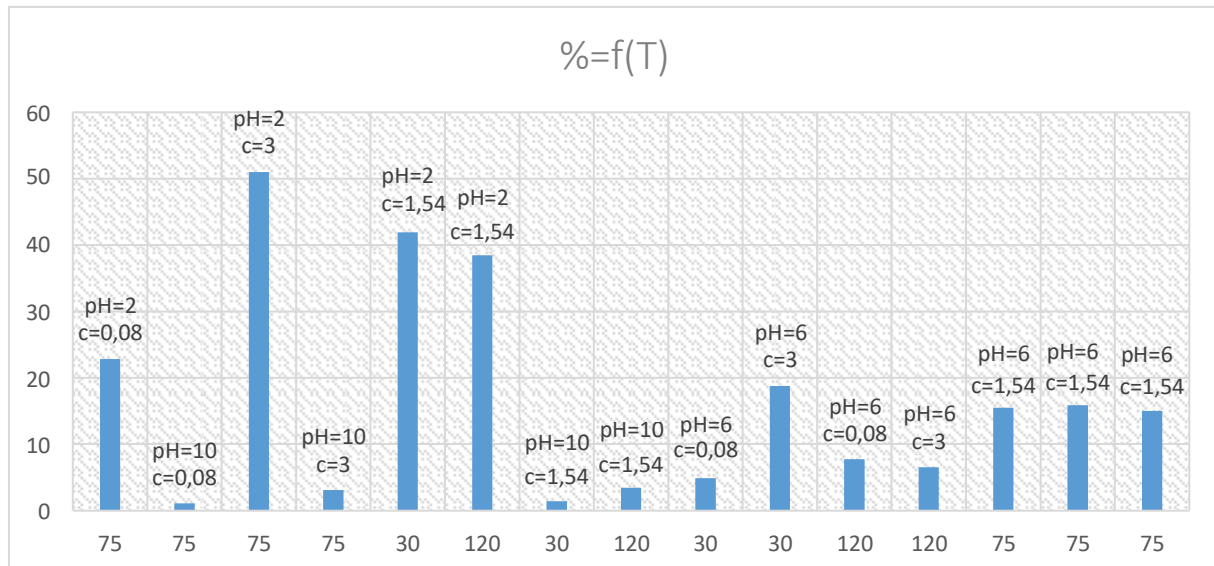


Figure 21: Taux de décoloration par rapport le temps à différents masses et pH.

On remarque que la décoloration est faible dans le milieu neutre de pH=6, elle est entre (4-19)% et presque nul dans un milieu basique de pH=10, elle est inférieure à 6%, par contre il y a une décoloration dans le milieu acide de pH=2, alors la décoloration se passe dans un milieu acide, car il y'a lieu des réaction d'oxydation et ces dernières sont favorables dans un milieu acides ainsi que le processus de la photocatalyse hétérogène contient des réactions d'oxydoréductions qui se passent à la surface du catalyseur qui sont l'une des étapes clés. Les résultats suivants :

Pour 0.08 g/l du nano-AlFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/RGO le taux de la décoloration est de 22.87% à un temps de contact de 75 min, pour 1.54 g/l et un temps de contact de 30 min le taux est 41.94% et pour 3 g/l pendant 75 min comme temps de contact le taux est de 51.64%.

- Donc les points où la photo-catalyse se produit sont à 1.54 g/l avec un temps du 30 min et 3 g/l pour 75 min, mais on remarque que le premier résultat est intensifié puisqu'on a moins de quantité et de temps par rapport à la deuxième avec un taux convergent.

### III.5. Couplage du nano- $\text{AlFe}_2\text{O}_4/\text{RGO}$ avec le Persulfate du Potassium $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$

Selon des travaux précédents déjà réalisés au niveau de laboratoire « STEVA », ils ont trouvés la dose optimal de Persulfate du Potassium est 1.5g/L a un pH =2 pour une concentration de 75  $\mu\text{mol/L}$  de l'AG25.

Nous avons suivi l'évolution du traitement par couplage sans et avec l'UV entre notre nano composé, ce qui nous donne les meilleures conditions et le Persulfate du Potassium (les mêmes conditions qu'ils ont trouvées), on constate que pour la dose 1,5 g/L l'oxydation est importante dans le milieu acide à pH=2 avec de taux 99.43%. 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 89l'efficacité de la dégradation augmente.

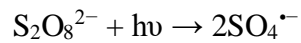


Figure 22 :Décoloration du l'AG25 par le couplage du  $\text{AlFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$  et KPS dans le soleil UV.

## Conclusion générale

Le problème des déchets liquides contaminés est devenu un sujet brûlant tant au niveau national qu'international. L'utilisation de composés réfractaires tels que les colorants à l'échelle domestique ou industrielle est l'un des principaux coupables. La photocatalyse hétérogène est l'un des processus de détoxification et de dépollution qui peut aider ici. Il appartient au POA (Procédés d'Oxydation Avancés). Les recherches présentées dans cet article visent à optimiser le traitement photocatalytique solaire en réduisant les coûts et l'énergie et en améliorant la productivité des nano ferrites utilisées.

Notre stage de projet final au laboratoire de recherche STEVA dans notre Faculté des sciences et technologies de l'Université de Mostaganem a été une expérience formidable pour nous. Cela nous a donné l'occasion de manipuler et de préparer des solutions et d'utiliser du matériel et des équipements scientifiques. Nous avons pleinement profité de ce contexte pour comprendre diverses théories et procédés de traitement chimique.

En conclusion, la décoloration des nanoferrites est une méthode prometteuse pour éliminer les colorants toxiques de l'eau. Bien que relativement nouveaux, les résultats obtenus jusqu'à présent sont prometteurs. Cette technologie a le potentiel de résoudre un grave problème environnemental en éliminant les colorants toxiques des déchets industriels et des eaux usées. Les chercheurs dans le domaine continuent de s'efforcer d'améliorer, d'affiner et de rendre cette technologie plus efficace, et c'est certainement une étape importante vers un avenir plus propre et plus durable

En fin de compte, il s'agit d'une solution créative et innovante avec un impact important sur notre environnement et notre santé.

Nous avons noté les observations suivantes :

- ❖ Les résultats de l'étude ont montré que l'efficacité de cette méthode dépend des conditions expérimentales telles que le pH et la concentration.
- ❖ Selon les résultats, le milieu acide donne une décoloration.
- ❖ Nous n'avons pas eu des résultats satisfaisants à propos le nano-AlFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/RGO.
- ❖ Le couplage du nano-AlFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/RGO avec le persulfate du potassium donne un excellent résultat (un taux de 99.9%).

Ce travail pourra être poursuivi et étendu ultérieurement par photocatalyse avec d'autres nanoferrites.



## Bibliographie

- Dr Manohara, B. M. (2020). *Magnetic Properties of TMI Doped Nano Zink Ferrites*. India: Exel Publications .
- Ahmad, R., Ahmad, Z., Khan, A., Mastoi, N., Aslam, M., & Kim, J. (2016). *Photocatalytic*.
- Auriane DIAMAND, C. P. (s.d.). france: VEOLIA Recherche & Innovation, Maisons-Laffitte, France.
- Azrague, K., Osterhus, S, W., Biomorgi, & G, J. (2009).
- Ben Mensour, H., Boughzala, O., Dridi, D., Barillier, D., Chekir, L., & Mosrati, R. (2018). *les colorants textiles sources de contamination de l'eau : criblage de la toxicité et des méthodes de traitement*. revue des sciences de l'eau, 24.
- Bhargava, G, K., Batoo, M, K., Singh, M, . . S. (2021). *Ferrites and Multiferroisc Fundamentals to Applications*. Singapore: Springer Nature Singapore.
- Bouziane, N. (2010). *Elimination Du 2- Mercaptobenzothiazole Par Voie Photochimique Et Par Adsorption Sur La Bentonite Et Le Charbon Actif En Poudre\_ Mémoire de magistère*. constantine: Magistère université Mentouri.
- Casbeer, E., & Sharma , V. K. (s.d.). *Xiang-Zhong Li band photocatalytic activity of ferrites under visible light*.
- Che, W., Luo, Y., Deng, F., Zhang, A., Zhao, L., Luo, X., & Ruan, Q. (s.d.). *Facile solvothermal fabrication of cubic-like reduced graphene oxide/AgIn5S8 nanocomposites with anti-photocorrosion and high visible-light photocatalytic performance for highly-efficient treatment of nitrophenols and real pharmaceutical wastewater*. Appl. Catal. Gen. 565, 170e180.
- da Costa Filho, B., & Vilar, V. (2019). *Strategies for the intensification of photocatalyticoxidation processes towards air streams decontamination, a review*.Chem. Eng. J. 123531.
- Dekker, A. J. (s.d.). *Solid State Physics*.
- Desjardins, R. (1990). *Le traitement des eaux 2éme édition revue*. Montréal: Edition de l'école polytechnique.
- EL-Mekkawi, D.M, Abdelwahab, N.A, Mohamed, W.A, . . . M. (2020). *Solar photocatalytic treatment of industrial wastewater utilizing recycled polymeric disposals as TiO2 supports*. J. Clean. Prod. 249,119430.
- Emmanuel MOUSSET, C. d. (s.d.). CNRS – Université de Lorraine (UMR 7274), Nancy, France: Laboratoire Réactions et Génie des Procédés (LRGP).
- Fghire, Rachid, Elbouhali, Hamid, Esshaimi, Mohsine, & Khouhaddo. (2006). *Mémoire de la licence, « Caractérisation d'un Colorant Naturel. »*. Marrakech: Université CadiAyyad.
- Guittouneau, S, Laat, D., J, Doré, M, . . . C. (1988). *Environ. Technol. Letters.*, 9, 1115-1128.
- Hao, M., Wang, J., Zhao, J., Liu, N., Feng, C., Wang, Z., . . . Wang, F. (2019). *Biological visual detection for advanced photocatalytic oxidation toward pesticide detoxification*. ACS Omega 4, 19655e19663.

- I. Nicole. (1990). *thèse de doctorat Contribution à l'étude de la dégradation de quelques composés organotialogénés en milieu aqueux par photolyse du peroxyde d'hydrogène. Etude Cinétique et modélisation.* université de Poitiers.
- Ilinoiu, E., Pode, R., Manea, F., Colar, L., Jakab, A., Orha, C., . . . Sfarloaga, P. (2013). *Photocatalytic activity of a nitrogen-doped TiO<sub>2</sub> modified zeolite in the degradation of Reactive Yellow 125 azo dye.* *J.Chem. Eng.* 44, 270e278. Taiwan institut.
- Kumar, A, Shurma, G, Dhiman, & P. (2021). *Ferrite Nanostructures With Tunable Properties And Diverse Applications.* USA: Materials Research Forum LLC.
- Kumar, M, Singh, J, Singh, S, . . . K. (2019). *Review on magnetic nano ferrites and their composites as an alternative in Waste Water Treatment: Synthesis, modifications and applications.* *Water Research & Technology.*
- Lai, C., An, N., Li, B., Zhang, M., Yi, H., Liu, S., . . . Zhou, X. (2021). *Future roadmap on nonmetal-based 2Dultrathin nanomaterials for photocatalysis.* *Chem. Eng. J.* 406, 126780.
- Leygraf, C, M, Hendewerk, A, G., & Somorjai. (1982). *Proc. Natl. Acad. Sci, USA* 79 (1982)5739.
- Long, Z., Li, Q., Wei, T., Zhang, G., & Ren, Z. (2020). *Historical development and prospects.*
- Mensour, B., H, Boughzala, O, Dridi, D, . . . R. (2018). *les colorants textiles sources de contamination de l'eau : criblage de la toxicité et des méthodes de traitement et revue des sciences de l'eau.*
- Mr.Boulmogh, A. (2015). *Matériaux argileux et leur Impact sur l'adsorption de certains polluants . doctorat de l'université Annaba.*
- Richard LEBOURGEOIS, D. d. (10/02/2014). *Palaiseau, France: Institut National Polytechnique de Grenoble, Thales Research & Technology.*
- ROSSET, A. (2017). *Synthèse et caractérisation de nanoparticules catalytiques pour une application en photocatalyse solaire. Thèse doctorat.* Université de Perpignan Via Domitia.
- Tatarchuk, T, Bououdina, M, Vijay, & J, J. (Mai 2017). *Spinelle Ferrite Nanostructure.* India.
- Zangeneh, H, Zinatizadeh, A, Habibi, M, . . . M.H. (2015). *Photocatalytic oxidation of organic dyes and pollutants in wastewater using different modified titanium dioxides: a comparative review.* *J. Ind. Eng. Chem.* 26, 1e36.