

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

N° d'ordre : M2...../GP/2024

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES DEMASTER ACADEMIQUE

Filière: Génie des Procédés

Spécialité :Génie des Procédés de l'Environnement

Thème

Intitulé

Initiation à la chimie durable pour la dépollution des eaux par les nanoparticules

Présenté par

1-...ADDA HOUARIA.....

2-...BELBEY ZINEB.....

Soutenu le 26/06/ 2024 devant le jury composé de :

Présidente :	Aouatef DRIOUCH	Maitre de Conférences "A"	Université de Mostaganem
Examinat :	Islam Safia ABDELLI	Maitre de Conférences "A"	Université de Mostaganem
Encadrante :	Fatiha ABDELMALEK	Professeur	Université de Mostaganem
Co-Encadrante :	Salima DAOUI	Doctorante	Université de Mostaganem

Année universitaire 2023 / 2024

Dédicaces

C'est avec une profonde gratitude et des mots sincères que je dédie ce modeste travail

À la lumière de mes yeux, ma mère : B. Halima

À mon père : Abdelkader

Mes parents, sources de tendresse et d'amour, merci pour votre encouragement et votre aide précieuse.

À mes sœurs : Nabila, Samira, Nawel

À mon frère : Mohammed

À tous mes oncles et mes cousins, chacun avec son prénom

À toute la famille ADDA et BELGUANDOUZE

À tous mes amis sans exception : Halima, Fatiha, Nadia, Kenza, Karima

À mon binôme, Belbey Zineb, avec qui j'ai partagé une expérience enrichissante pour parvenir à ce succès.

À tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin, je vous dis MERCI.

HOUARIA.A

Dédicaces

Je dédie ce travail :

À ma mère,
ma raison d'être, ma raison de vivre, la lanterne qui éclaire mon chemin et m'illumine de
douceur et d'amour.

À mon père,
en signe d'amour, de reconnaissance et de gratitude pour tout le soutien et les sacrifices dont il
a fait preuve à mon égard.

À mes chères sœurs,
aucun mot ne pourra décrire votre dévouement et vos sacrifices.

À mes chers frères,
qui sont mon soutien dans la vie. Je leur souhaite du succès dans toutes leurs entreprises.

À mon cher binôme,
pour son encouragement et pour tous les bons moments que nous avons partagés. J'espère que
notre amitié durera éternellement.

À tous mes amis,
en témoignage de l'amitié sincère qui nous lie et des bons moments passés ensemble. Je vous
dédie ce travail en vous souhaitant un avenir radieux et plein de promesses.

À tous ceux qui ont cru en moi et qui me donnent l'envie d'aller de l'avant,
je vous remercie de tout cœur. Votre soutien et vos encouragements me donnent la force de
continuer.

ZINEB.B

Remerciements

Tout d'abord, nous remercions Allah Tout-Puissant qui nous a aidés et qui a renforcé notre détermination à mener à bien cette recherche.

Ce travail a été effectué au laboratoire des Sciences et Techniques de l'Environnement et de la Valorisation (STEVA) de l'Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, sous la direction de Mme le Professeur F. Abdelmalek. Nous la remercions pour son encadrement et les efforts qu'elle a déployés pour nous aider.

Nous exprimons également notre profonde gratitude à Monsieur le Professeur A. Addou, membre fondateur du laboratoire STEVA, pour l'aide et le soutien qu'il nous a apportés.

Nos sincères remerciements vont à Mlle S. Daoui, qui nous a initié à la recherche et nous a prodigué des conseils précieux, permettant à ce mémoire de voir le jour.

Nous remercions également les membres du jury, la présidente Mme A. Driouch et l'examinatrice Mme I.S. Abdelli, pour l'honneur qu'elles nous ont fait en acceptant d'évaluer notre travail.

Nos vifs remerciements au professeur Absar Belkacem pour nous avoir offert l'opportunité d'utiliser un modèle « template » de mémoire de master qui a grandement facilité la rédaction grâce à ses fonctionnalités pratiques et automatiques, tant pour la forme que pour la présentation du mémoire.

Enfin, nous tenons à exprimer notre gratitude à l'équipe du laboratoire STEVA, et plus particulièrement à Mlle R. Bendahmane, Mme F. Benkrifa et Mme N. Bouabdellah.

Liste des figures

Figure I-1 Structure spinelle.....	- 14 -
Figure I-2 : les sites tétraédrique et octaédrique des spinelles.....	- 16 -
Figure I-3 : les domaines d'applications des nanoferrites	- 20 -
Figure I-4 : les procédés d'oxydation avancée (POA)	- 22 -
Figure I-5 : le principe de la photocatalyse hétérogène	- 23 -
Figure I-6 : l'impact du pH sur les surfaces du catalyseur-colorant.....	- 24 -
Figure II-1 : la structure chimique de l'AG25	- 31 -
Figure II-2 : les différentes sources de lumière	- 33 -
Figure II-3 : courbe de l'équilibre d'adsorption	- 37 -
Figure II-4 : effet de pH sur la décoloration de l'AG-25.....	- 40 -
Figure II-6 : effet de la concentration de polluant AG 25	- 42 -
Figure II-7 : effet de l'intensité de lumière sur la dégradation de l'AG25	- 44 -
Figure II-8 : expériences témoins de l'AG 25 sous différentes sources de lumière.....	- 45 -

Liste des tableaux

Tableau II-1 : propriétés physico-chimiques de l'Acid Green 25	- 32 -
Tableau II-2 : les paramètres utilisés pour l'élimination du colorant Acid Green 25	- 35 -
Tableau II-3 : absorbances des différentes solutions étalons de l'AG 25	- 36 -
Tableau II-4 : résultats expérimentaux pour l'élimination du colorant AG 25.....	- 38 -
Tableau II-5 : conditions optimales déduites pour l'élimination de l'AG25.	- 42 -

Liste des abréviations

AG25	Acide green 25.
POA	Procédés d'Oxydation Avancée.
NFSC ₄₀	Nanoferrites spinelle C ₄₀ .
UV	Ultra-violet.
Abs	Absorbance.

المخلص

يهدف البحث التجريبي إلى إيجاد طرق فعالة لإزالة الأصباغ الموجودة في النفايات المائية الناتجة عن صناعة النسيج. تم استكشاف نهجين رئيسيين: التحفيز الضوئي، الذي يستخدم محفزات منشطة بالضوء لتحطيم الأصباغ (AG25)، والامتزاز، الذي يتضمن الاحتفاظ بالأصباغ على الأسطح الصلبة. تعتبر هذه التقنيات حاسمة لتقليل التأثير البيئي لمياه الصرف الصحي الملونة الناتجة عن هذه الصناعة.

قمنا بدراسة تحلل الصبغة الحمضية الخضراء (AG 25) باستخدام الجسيمات النانوية، مع وبدون المحفزات الضوئية. الكلمات المفتاحية: الحمض الأخضر، التحلل، النانوفريت، الامتزاز، التحفيز الضوئي، أشباه الموصلات.

Abstract

The experimental research aimed to find effective methods for removing dyes present in aqueous effluents from the textile industry. Two main approaches have been explored: photocatalysis, which uses light-activated catalysts to break down dyes (AG25), and adsorption, which involves retaining dyes on solid surfaces. These techniques are crucial to minimizing the environmental impact of colored wastewater from this industry.

We studied the degradation of the dye Acid Green (AG 25) using nanoparticles, with and without photocatalysts.

Keywords: Acid Green, degradation, nanoferrite, adsorption, photocatalysis, semi-conductors.

Résumé

La recherche expérimentale vise à trouver des méthodes efficaces pour éliminer les colorants présents dans les effluents aqueux de l'industrie textile. Deux approches principales ont été explorées : la photocatalyse, qui utilise des catalyseurs activés par la lumière pour décomposer les colorants (AG25), et l'adsorption, qui consiste à retenir les colorants sur des surfaces solides. Ces techniques sont cruciales pour minimiser l'impact environnemental des eaux usées colorées issues de cette industrie.

Nous avons étudié la dégradation du colorant Acide Green (AG 25) en utilisant des nanoparticules, avec et sans photocatalyseurs.

Mots-clés : Acide Green, dégradation, nanoferrite, adsorption, photocatalyse, semi-conducteurs.

Table des matières

Dédicaces.....	i
Remerciements	iii
Liste des figures	iv
Liste des tableaux	v
Liste des abréviations	vi
Résumé	vii
Introduction Générale.....	- 11 -
Chapitre I : étude Bibliographique.....	- 13 -
I.1 Introduction	- 13 -
I.2 Définition des nanoferrites	- 13 -
I.2.1 Types des nanoferrites.....	- 13 -
I.2.2 Méthodes de synthèse des nanoferrites	- 16 -
I.2.3 Caractérisation des nanoferrites	- 17 -
I.2.4 Application des nanoferrites.....	- 19 -
I.3. Les procédés d'oxydation avancée (POA).....	- 20 -
I.3.1 Réactivité des radicaux hydroxyles.....	- 21 -
I.3.2 La Photocatalyse	- 22 -
I.4. Notions de chimie durable	- 27 -
Chapitre II Partie Expérimentale.....	- 30 -
II.1 Introduction.....	- 30 -

Chapitre II : Partie expérimentale

II.2 Matériels et méthodes	- 30 -
II.2.1 Polluant de l'étude	- 30 -
II.2.2 Dispositif photocatalytique	- 33 -
II.2.3 Etude d'équilibre adsorption.....	- 33 -
II.2.4 L'effet synergique adsorption/photocatalyse des nanoparticules	- 34 -
II.2.5 La spectrophotométrie UV-Visible.....	- 35 -
II.2.6 Courbe d'étalonnage de l'AG25	- 36 -
II.3 Résultats et discussions.....	- 37 -
II.3.1 Équilibre adsorption.....	- 37 -
II.3.2 Synergie adsorption-photocatalyse	- 37 -
Conclusion générale	- 46 -
Références bibliographiques	- 47 -

Introduction Générale

Les nanotechnologies, un atout pour un avenir durable, un domaine en plein essor, présente un potentiel significatif pour aborder les défis environnementaux et favoriser le développement durable. En manipulant la matière à l'échelle nanométrique, les nanotechnologies offrent la possibilité de créer des solutions novatrices pour protéger et régénérer notre environnement. Les applications actuelles de la nanotechnologie dans le traitement de l'eau, la lutte contre la pollution, le développement d'énergies renouvelables plus efficaces et des pratiques agricoles durables illustrent son impact positif sur la durabilité [1-3].

La nanotechnologie permet la création de nouveaux matériaux et dispositifs aux propriétés uniques, ouvrant ainsi la voie à des solutions innovantes pour préserver les ressources naturelles et minimiser l'impact environnemental. Par exemple, les nanoparticules sont utilisées pour nettoyer les déversements de pétrole, purifier l'eau, améliorer la capture et le stockage de l'énergie solaire, et développer des biocarburants à partir de sources renouvelables [1,2,4].

Cependant, il est important d'évaluer attentivement les impacts à long terme de la nanotechnologie sur la santé et l'environnement pour garantir un développement et une utilisation responsables. Les questions éthiques, réglementaires et la nécessité d'impliquer le public dans ces avancées technologiques sont des aspects essentiels à considérer pour assurer que la nanotechnologie contribue effectivement à la construction d'un avenir plus respectueux de l'environnement et durable pour tous [3,5].

En fin, la nanotechnologie offre des perspectives prometteuses pour relever les défis environnementaux actuels et promouvoir un développement durable. Son potentiel d'innovation et d'amélioration des pratiques existantes en matière de protection de l'environnement en fait un outil essentiel pour façonner un avenir plus vert et plus durable pour les générations futures.

C'est dans ce contexte que s'inscrit cette étude dont l'objectif est de montrer l'intérêt d'un procédé de traitement photocatalytique sur la dégradation d'un colorant anthraquinonique Acide vert 25 (AG25). Les photocatalyseurs utilisés sont des nanoparticules élaborées au laboratoire

Chapitre II : Partie expérimentale

des sciences et techniques de l'environnement et de la valorisation (STEVA) que nous avons appelé NFC₄₀.

Ce travail rentre dans le cadre des travaux de recherche menées dans le laboratoire STEVA par la doctorante Daoui Salima notre co-encadrante. À cet effet, notre stage de fin d'études s'oriente vers l'élaboration de nanoferrites et leurs applications dans le traitement des eaux.

Ce mémoire est composé d'une introduction et de deux chapitres :

- Le premier chapitre a été consacré à une étude bibliographique dans laquelle sont introduites des généralités sur les nanoparticules, les procédés d'oxydation avancée dont la photocatalyse et la notion de chimie durable, à travers ses 12 principes.
- Le deuxième chapitre décrit dans une première partie le matériel et de traitement et d'analyse utilisées. En deuxième partie, les résultats obtenus et leurs discussions sont présentés.

Une conclusion générale et des références terminent ce mémoire.

Chapitre I : Étude Bibliographique

I.1 Introduction

Ce chapitre présente une étude bibliographique qui expose les concepts fondamentaux nécessaires à la compréhension du sujet de ce mémoire. Il couvre notamment les nanoferrites, les différentes méthodes de traitement des polluants, les procédés d'oxydation avancée, en particulier la photocatalyse. De plus, il aborde les principes de la chimie verte, intégrant ainsi des approches durables et respectueuses de l'environnement dans le contexte de la dépollution.

I.2 Définition des nanoferrites

Les nanoferrites, une catégorie de matériaux ferromagnétiques de dimensions nanométriques, sont composés d'oxydes de fer combinés avec des métaux divalents tels que le magnésium, le cobalt ou le nickel [6]. Grâce à leur ratio surface/volume élevé, ces nanomatériaux présentent des propriétés magnétiques, électroniques et chimiques qui diffèrent fondamentalement de celles des ferrites à l'échelle macroscopique. En particulier, les nanoferrites possèdent une surface spécifique plus grande, ce qui améliore leur réactivité chimique et leur efficacité dans les applications de traitement des eaux, notamment par des procédés d'oxydation avancée (POAs). De plus, leurs propriétés magnétiques uniques facilitent leur séparation et récupération après traitement, rendant ces matériaux particulièrement avantageux pour des applications environnementales.

I.2.1 Types des nanoferrites

Les types de nanoferrites sont énumérés ci-dessous.

- nanoferrites spinelles ou ferrites mous
- nanoferrites hexagonales ou ferrites dures
- nanoferrites grenat

- nanoferrites orthorhombiques.

I.2.1.1 Les nanoferrites de structure spinelle :

Les nanoferrites de structure spinelle qui concernent les matériaux utilisés dans ce travail sont caractérisés par un empilement cubique à face centrée qui possède la même structure cristallographique que le spinelle minéral ($MgAl_2O_4$), tel que déterminé par Bragg [7]. Ils peuvent être définis par la formule générale MFe_2O_4 , où M représente un cation divalent de métal tel que Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, ou Mg. Cette structure cubique comprend deux types de sites interstitiels, appelés sites tétraédriques (A) et sites octaédriques (B). Tous les cations se trouvent sur ces deux types de sites et sont coordonnés par des ions oxygène [8], comme les montrent les figures I.1 et I.2. La répartition des cations sur ces sites interstitiels dans la structure du spinelle donne lieu à trois types de configurations distinctes : normale, inverse et partiellement inverse (mixte).

Ces configurations influencent les propriétés magnétiques et électroniques des nanoferrites, rendant ces matériaux particulièrement intéressants pour diverses applications technologiques et environnementales, telles que le traitement des eaux par catalyse hétérogène

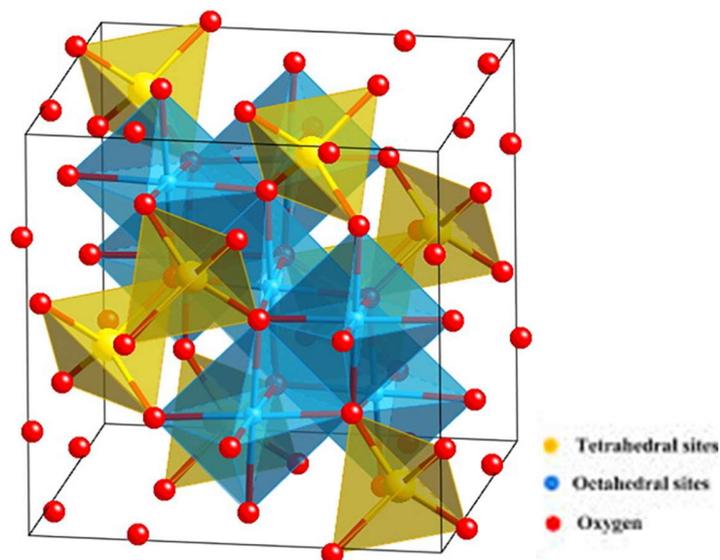


Figure I-1 : structure spinelle

I.2.1.2 Spinnelle normal :

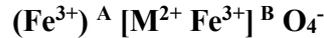
La configuration normale est caractérisée par la présence des cations divalents dans les sites tétraédriques et des cations trivalents dans les sites octaédriques. Les ions M^{2+} occupent exclusivement les sites A, tandis que les ions Fe^{3+} sont exclusivement localisés sur les sites B. Les nanoferrites de spinelle normal sont caractérisés par la configuration structurale suivante :



Par exemple, $ZnFe_2O_4$ et $CdFe_2O_4$ nano ferrites appartiennent à cette classe. [9]

I.2.1.3 Spinnelle inverse :

La configuration inverse est lorsque les cations trivalents occupent les sites tétraédriques et les cations divalents les sites octaédriques. Les sites B sont occupés par les ions métalliques M^{2+} et les ions de Fe^{3+} sont répartis de manière égale entre les sites A et B [10]



$NiFe_2O_4$ et $CoFe_2O_4$ possèdent une structure de spinelle inverse [11, 12]

I.2.1.4 Spinnelle mixte :

Enfin, la configuration partiellement inverse est un mélange des deux précédentes. Les cations M^{2+} et Fe^{3+} ont tendance à se distribuer de manière aléatoire entre les sites A et B, $MnFe_2O_4$ représente ce type de structure [13]

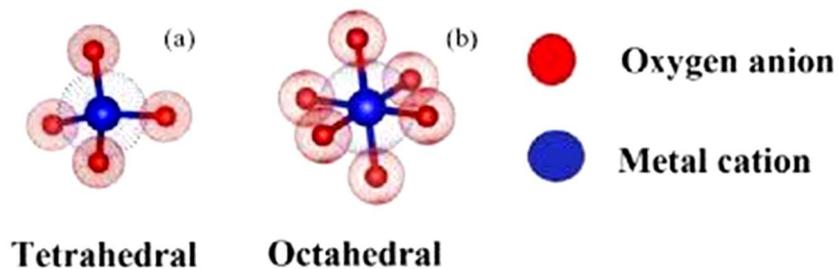


Figure I-2 : les sites tétraédrique et octaédrique des spinelles

I.2.2 Méthodes de synthèse des nanoferrites

Différentes méthodes sont disponibles pour produire des nanoferrites, notamment la Coprécipitation, la microémulsion, la synthèse hydrothermale et la méthode sol-gel auto-combustion. Le choix de la méthode appropriée est essentiel pour garantir la qualité optimale des nanoferrites, en contrôlant leur taille de particules, leur distribution et leur stœchiométrie [14]

I.2.2. 1 La méthode sol-gel auto-combustion

La méthode sol-gel d'auto-combustion offre une manière efficace et rapide de synthétiser des nanoferrites de spinelle, garantissant simultanément une homogénéité optimale et un contrôle précis de la taille des particules à l'échelle nanométrique, le tout en une seule réaction [15]. Notre choix s'est porté sur cette méthode pour la préparation de nos matériaux. Nous allons présenter dans ce qui suit le principe et les étapes à suivre.

Principe général

La méthode sol-gel auto-combustion implique la réaction des précurseurs métalliques en solution aqueuse avec un combustible organique tel que l'urée, le glycérol ou l'acide citrique. Lorsque la solution est chauffée, une réaction d'oxydoréduction se déclenche entre le combustible et les nitrates métalliques, générant une importante libération de chaleur qui conduit à la formation directe des nanoparticules de ferrite. Cette technique permet non seulement de synthétiser des nanoferrites de manière rapide et efficace, mais aussi de contrôler précisément la taille et la morphologie des particules, tout en assurant une bonne homogénéité du produit final [16].

Exemple de synthèse de CoFe_2O_4 par sol gel auto-combustion

a. Préparation de la solution : Les nitrates métalliques tels que $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ et $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, utilisés par exemple pour CoFe_2O_4 , sont dissous dans de l'eau en présence d'un combustible organique comme l'urée ou le glycérol. Le pH est ajusté si nécessaire.

b. Évaporation et auto-combustion : La solution est chauffée à environ 80°C pour évaporer l'eau, formant ainsi un gel. Lorsque ce gel est exposé à des températures plus élevées (entre 300 et 500°C), une réaction d'auto-combustion violente se déclenche, produisant une importante libération de chaleur et de gaz. Cela conduit directement à la formation des nanoparticules de ferrite.

c. Calcination : Le résidu solide obtenu est ensuite soumis à une calcination à des températures comprises entre 600 et 900°C . Ce processus permet de cristalliser la phase spinelle des nanoparticules et d'éliminer les résidus carbonés [16].

I.2.3 Caractérisation des nanoferrites

Les nanoferrites affichent des caractéristiques singulières telles qu'une perméabilité magnétique élevée, une stabilité thermique accrue, une faible perte magnétique et une résistance à la corrosion, ce qui en fait des candidats prometteurs pour des applications électroniques et magnétiques [17]. Leurs propriétés sont influencées par la taille des particules, l'effet de surface, la répartition des cations, la méthode de synthèse employée ainsi que les conditions de frittage. Pour exploiter ces propriétés physico-chimiques des nanoferrites, une caractérisation s'impose en utilisant diverses méthodes d'analyse telles que la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB), la spectroscopie de vibration magnétique (VSM), la spectroscopie Raman et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).

I.2.3.1 Diffraction des Rayons

La méthode DRX est efficace pour examiner la structure cristalline des matériaux [18] notamment celle des nanoferrites, révélant leurs compositions ; des pics bien définis signalent des matériaux cristallins, tandis qu'une largeur de pic élevée ou l'absence de pics nets témoignent de la présence de matériaux amorphes [19]

I.2.3.2 La Magnétométrie à Echantillon Vibrant (VSM : Vibrating Sample Magnetometer)

C'est une technique précieuse pour évaluer les propriétés magnétiques des échantillons en réponse à des variations de champ magnétique et de température. Elle repose sur la mesure du flux induit ϕ dans une bobine, générée par les mouvements périodiques de l'échantillon. Celui-ci est maintenu en vibration à une fréquence et une amplitude constantes, permettant une caractérisation précise de ses propriétés magnétiques dans des conditions contrôlées [20].

I.2.3.3 Microscopie Électronique à Balayage (MEB)

Cette technique offre l'énorme avantage de fournir une image topographique précise de la surface d'un échantillon et permet une analyse détaillée de la forme et des dimensions des particules, tout en offrant une description morphologique et structurale complète de la surface. Grâce à sa haute résolution et à sa capacité à visualiser les échantillons à des échelles nanométriques, la MEB est essentielle pour caractériser les structures et les textures à l'échelle microscopique [21].

I.2.3.4 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et la spectroscopie Raman sont des méthodes d'analyse chimique avancées permettant de détecter et d'identifier les groupes fonctionnels responsables de divers phénomènes, tels que l'adsorption, l'émission, la photoconductivité ou la diffusion Raman, dans la plage infrarouge d'un échantillon, qu'il soit solide, liquide ou gazeux. Ces techniques offrent une compréhension approfondie de la structure moléculaire et des interactions intermoléculaires, aidant ainsi à caractériser les matériaux avec une précision exceptionnelle. Grâce à leur sensibilité et à leur polyvalence, le FTIR et la spectroscopie Raman sont des outils essentiels dans de nombreux domaines, de la chimie à la biologie en passant par la science des matériaux [22].

I.2.4 Application des nanoferrites

Les nanoferrites sont utilisées dans une variété de secteurs technologiques (figure I.3), notamment dans les dispositifs électroniques, électriques et magnétiques classiques, ce qui en fait des matériaux très polyvalents [23].

En raison de leurs propriétés magnétiques exceptionnelles et de leur capacité à être fonctionnalisées, présentent un large éventail d'applications prometteuses, notamment dans le domaine du traitement des eaux. Leur utilisation dans la dépollution des eaux contaminées par des métaux lourds, des polluants organiques ou des agents pathogènes est particulièrement remarquable. Les nanoferrites fonctionnalisées peuvent être utilisées comme adsorbants efficaces, capables de piéger sélectivement les ions métalliques et les contaminants organiques présents dans l'eau [23]. Leur grande surface spécifique et leur forte affinité pour certains polluants en font des matériaux idéaux pour la purification de l'eau à des niveaux de concentration très faibles. De plus, leur capacité à être régénérées et réutilisées les rend économiquement attrayantes pour des applications à grande échelle [24]. En combinant les propriétés magnétiques des nanoferrites avec des techniques de séparation magnétique, il est également possible de récupérer efficacement les matériaux adsorbés, simplifiant ainsi le processus de purification de l'eau.



Figure I-3 : les domaines d'applications des nanoferrites

I.3. Les procédés d'oxydation avancée (POA)

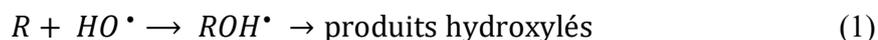
Les procédés d'oxydation avancée (POA) représentent une avancée significative dans le domaine du traitement des eaux, englobant diverses techniques physico-chimiques adoptées à grande échelle pour éliminer les matières organiques présentes dans les eaux résiduares, qu'elles soient d'origine urbaine ou industrielle. Ils offrent des solutions efficaces pour éliminer les polluants résistants aux méthodes conventionnelles d'épuration. Ces méthodes impliquent l'utilisation d'oxydants tels que l'ozone, le peroxyde d'hydrogène, la lumière UV, voire les ultrasons pour générer des radicaux hydroxyles (HO^\bullet), des oxydants forts et non sélectifs

agissant rapidement et efficacement sur la plupart des composés organiques [25]. Leur réactivité surpassant celle d'autres oxydants plus traditionnels comme le chlore ou l'ozone [26].

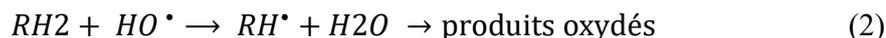
I.3.1 Réactivité des radicaux hydroxyles

Les réactions d'oxydation en milieu aqueux impliquant des radicaux hydroxyles et des substrats organiques se caractérisent principalement par des réactions d'addition électrophile et des réactions d'abstraction d'hydrogène [27] a proposé les équations (1) et (2) pour modéliser ces mécanismes d'addition et d'abstraction :

1er cas: addition du radical OH^\bullet sur le composé organique R



2^e cas : élimination d'un atome d'hydrogène



Lors de ces processus, des radicaux organiques se forment et peuvent réagir de deux manières : soit par une réaction de terminaison en se combinant avec d'autres radicaux, soit par une réaction de propagation en interagissant avec un autre oxydant moléculaire présent en solution. L'activation initiale de l'oxydant moléculaire génère des radicaux hydroxyles, déclenchant une réaction d'initiation. Cette génération de radicaux est souvent le point de départ de réactions en chaîne, comprenant les étapes d'initiation, de propagation et de terminaison. La réaction de propagation joue un rôle crucial en produisant de nouvelles espèces radicalaires (par exemple, HO_2^\bullet , O_2^{2-} , O^\bullet , etc.), qui contribuent également à l'oxydation des polluants.

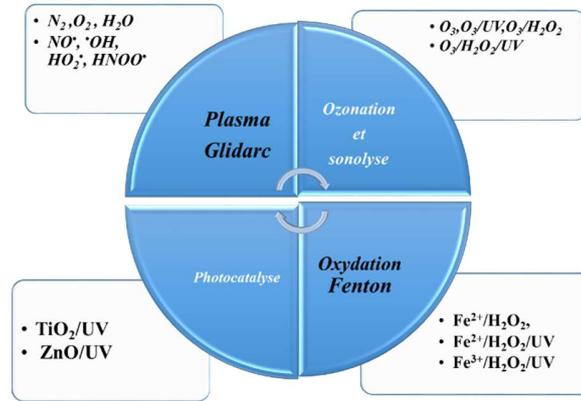


Figure I-4 : Les procédés d'oxydation avancée (POA)

L'objectif principal des POA est de convertir les polluants organiques en composés inorganiques stables, tels que l'eau et le dioxyde de carbone, accélérant ainsi leur minéralisation pour réduire la pollution organique et la toxicité des effluents, les rendant ainsi potables ou aptes à être réintroduits dans l'environnement. Cependant, il est essentiel de noter que les POA ne peuvent éliminer les toxines minérales et métalliques, nécessitant souvent une activation catalytique supplémentaire [27-30]

I.3.2 La Photocatalyse

La photocatalyse compte parmi les POA c'est une technologie innovante qui fait appel à des catalyseurs pour décomposer et éliminer les polluants chimiques et bactériologiques présents dans l'eau et l'air [31], en les exposant à une source de lumière, qu'elle soit naturelle ou artificielle. Deux principales formes de photocatalyse sont distinguées : la version homogène, où un catalyseur soluble réagit de manière uniforme dans le milieu, et la version hétérogène, qui implique l'activation d'un semi-conducteur formant deux phases distinctes avec les réactifs et les produits. Ce dernier type est plus répandu, notamment avec l'utilisation du dioxyde de titane (TiO_2) comme catalyseur [32]. La photocatalyse offre ainsi une approche écologique et efficace pour dégrader divers contaminants présents dans l'environnement, contribuant ainsi à améliorer la qualité de l'air et de l'eau dans les zones contaminées.

I.3.2.1 Principe de la photocatalyse hétérogène

Lorsqu'un semi-conducteur tel que le TiO_2 , le ZnO , le Fe_2O_3 , le ZnS , le CdS , etc., est excité par un rayonnement, cela engendre des modifications électroniques au sein de sa structure. L'absorption de photons par un semi-conducteur, dont l'énergie est égale ou supérieure à la largeur de la bande interdite ($E_c - E_v$), déclenche le transfert d'électrons (e^-) de la bande de valence (E_v) à la bande de conduction (E_c) [33]. Cette transition engendre la formation de lacunes électroniques, également appelées trous positifs (ou "holes", h^+), dans la bande de valence. Les électrons (e^-) et les trous (h^+) ainsi générés participent à la création de radicaux dans le milieu en réagissant avec des molécules adsorbées telles que les polluants, l'oxygène, l'eau et des ions hydroxydes, formant ainsi des radicaux libres tels que OH^\bullet et O_2^\bullet [34].

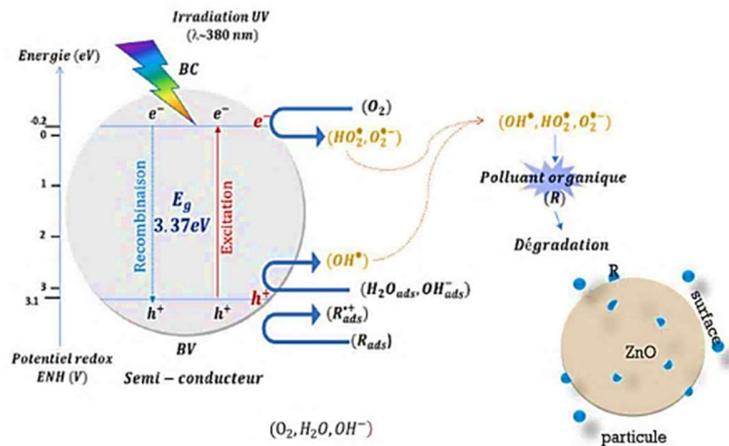
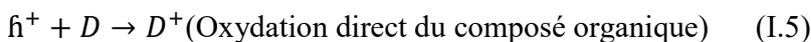
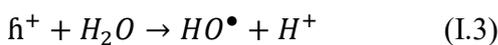
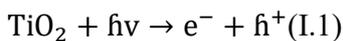
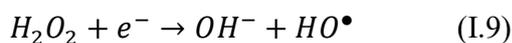
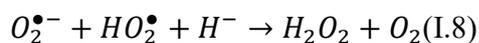


Figure I-5 : le principe de la photocatalyse hétérogène

Les équations décrivant le phénomène photocatalytique montrent la formation de radicaux hydroxyles, le point commun à tous les POA :



Chapitre II : Partie expérimentale



I.3.2.2 Les principaux facteurs qui influençant la cinétique de la photocatalyse.

L'oxygène

L'oxygène joue un rôle important dans la décomposition photocatalytique des composés organiques. La recombinaison des charges (h^+/e^-) constitue un obstacle à l'efficacité photocatalytique, mais la présence d'oxygène qui agit comme accepteur d'électrons favorise la séparation de ces charges [35].

Le pH de la solution

Le pH a un impact majeur sur l'efficacité de la photodégradation des colorants, notamment sur la surface du semi-conducteur [36]. Cette dernière est composée de zones amphotères qui peuvent acquérir une charge positive ou négative en fonction du pH de la solution. En effet, la charge de la surface du photocatalyseur varie (voir Fig I.6) : elle est positive lorsque le pH est inférieur au point de charge nulle (pHPZC), négative lorsque le pH est supérieur au pHPZC, et neutre lorsque le pH correspond au point de charge nulle (PZC) [21].

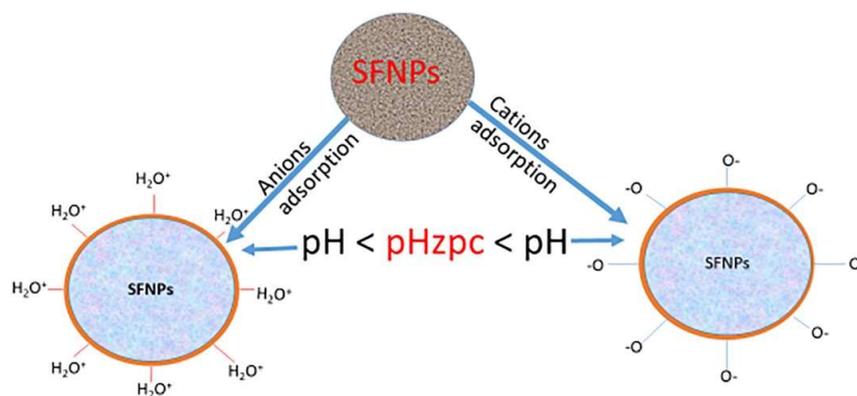


Figure I-6 : l'impact du pH sur les surfaces du catalyseur-colorant

L'intensité du flux lumineux

L'impact de l'irradiation lumineuse dans les réactions photocatalytiques est déterminant, ainsi le nombre de paires électron-trou (e^-/h^+) générées [37]. Par conséquent, une augmentation de l'intensité lumineuse entraînerait une augmentation de la vitesse de la réaction photocatalytique. Des études ont indiqué qu'au-delà d'un certain seuil de flux photonique, l'influence de l'intensité sur la vitesse de réaction diminue, ce phénomène étant potentiellement lié à la formation excessive d'espèces photogénérées (e^- , h^+ et OH^\bullet) [38].

La température

On considère généralement que la température a un impact mineur, car sa contribution énergétique à l'excitation électronique du catalyseur est limitée. Cependant, des variations importantes de température peuvent altérer les propriétés d'adsorption du catalyseur, ce qui pourrait modifier la vitesse de dégradation [39].

La concentration du catalyseur

La vitesse initiale de la réaction est directement liée à la masse du catalyseur, car une plus grande surface irradiée est disponible pour l'adsorption et la dégradation [40]. Cependant, au-delà d'une certaine masse de catalyseur m , la vitesse de réaction devient indépendante de la masse du catalyseur. Ce phénomène est attribué à un effet de saturation du photocatalyseur, résultant en l'existence d'une masse optimale qui varie en fonction des conditions opérationnelles et des propriétés du photocatalyseur [41].

Effet de la concentration initiale du polluant

En photocatalyse hétérogène, la dégradation est étroitement liée à la concentration initiale du polluant, le processus étant plus favorable aux faibles concentrations. Cette tendance est également observée pour les colorants, tels que le Méthyle Orange (MO), la Rhodamine 6G (R6G) [42], le Bleu Direct 53 et le noir réactif 5, ainsi que le Rouge Réactif 198 [43]. Ainsi, avec l'augmentation de la concentration en colorant, la quantité de colorant adsorbée sur la surface du catalyseur augmente également. En effet, à des concentrations élevées, les molécules

Chapitre II : Partie expérimentale

de colorant peuvent absorber une quantité significative de lumière à la place du catalyseur, réduisant ainsi la production de paires électron-trou (e^-/h^+), ce qui diminue par conséquent son activité catalytique [42].

Remarque

Dans la photocatalyse hétérogène, l'effet écran résulte à la fois de la concentration élevée de polluants dans la solution et de la quantité excessive de photocatalyseur en suspension. Cette double influence peut perturber l'efficacité du processus de dégradation des contaminants. Les polluants absorbent une quantité importante de lumière incidente, réduisant ainsi la production de paires électron-trou (e^-/h^+), essentielles pour initier les réactions photochimiques nécessaires à la dégradation. Simultanément, une suspension dense de photocatalyseur peut limiter la pénétration de la lumière dans la solution, diminuant ainsi l'interaction entre les photons et le catalyseur. Ces deux facteurs combinés contribuent à l'effet écran, restreignant la capacité du catalyseur à décomposer efficacement les contaminants, soulignant ainsi l'importance de maintenir des conditions optimales pour maximiser l'efficacité de la photocatalyse hétérogène.

I.3.2. 3 L'adsorption

L'adsorption constitue la première phase du processus photocatalytique. Ce phénomène physico-chimique se caractérise par une interaction entre une molécule adsorbable (adsorbat) et la surface d'un matériau solide, tel que le catalyseur hétérogène. Cette interaction découle de phénomènes de diffusion et d'interactions entre la surface de l'adsorbant et les molécules adsorbables, ce qui favorise son occurrence sur des matériaux présentant de larges surfaces spécifiques. Les forces responsables de cette interaction, agissant entre l'adsorbant et l'adsorbat, peuvent être de nature physique ou chimique, ce qui conduit à deux types d'adsorption : l'adsorption chimique, également connue sous le nom de "chimisorption", et l'adsorption physique, également appelée "physisorption" [44]. Les nanoferrites sont particulièrement attractifs pour l'adsorption des polluants dans les eaux usées en raison de leurs propriétés magnétiques et de leur vaste surface spécifique [45].

I.3.2.4 Utilisation des nanoferrites dans l'activité photocatalytique

Les nanoferrites sont couramment employées en photocatalyse pour des applications environnementales, notamment dans le processus de décoloration des colorants. Des recherches ont révélé que l'utilisation de nanoferrites telles que le CuFe_2O_4 , le CoFe_2O_4 , le ZnFe_2O_4 , le NiFe_2O_4 , et l' AlFe_2O_4 ainsi que des nanostructures composites comme l' $\text{AlFe}_2\text{O}_4/\text{RGO}$, a entraîné la dégradation de composés organiques tels que le colorant AG25 via la photocatalyse [46]. Ces nanoparticules se révèlent particulièrement efficaces dans le traitement des effluents contenant des colorants toxiques rejetés par diverses industries, offrant ainsi une méthode de dégradation efficace pour la protection de l'environnement et de la santé humaine [47].

I.4. Notions de chimie durable

La chimie durable joue un rôle de plus en plus important dans le développement de nouvelles technologies photocatalytiques. En adoptant des méthodes de synthèse respectueuses de l'environnement, les chercheurs visent à minimiser l'impact écologique tout en maximisant l'efficacité des photocatalyseurs. Ces procédés de chimie verte permettent de créer des matériaux avancés pour la dégradation des polluants, en réduisant l'utilisation de substances toxiques et les déchets produits. Ainsi, l'intégration de principes de durabilité dans la photocatalyse ouvre la voie à des solutions innovantes et écologiques pour le traitement des effluents industriels et la protection de l'environnement.

La chimie verte et la durabilité reposent sur 12 principes :

1. **Prévention des déchets** : Il est préférable de prévenir la formation de déchets plutôt que de les traiter ou les nettoyer après leur production.
2. **Conception de méthodes synthétiques moins dangereuses** : Les méthodes de synthèse doivent être conçues pour utiliser et générer des substances présentant peu ou pas de toxicité pour la santé humaine et l'environnement.
3. **Synthèses efficaces** : les méthodes de synthèse doivent être conçues pour maximiser l'incorporation de tous les matériaux utilisés dans le processus dans le produit final.

Chapitre II : Partie expérimentale

4. **Utilisation de substances renouvelables** : les matières premières utilisées dans les processus chimiques doivent être renouvelables plutôt que non renouvelables, lorsque cela est techniquement et économiquement viable.

5. **Réduction des dérivés** : l'utilisation de dérivés temporaires, comme les groupes de protection, les modifications temporaires et les agents auxiliaires, doit être minimisée ou évitée si possible, car ces étapes ajoutent des déchets supplémentaires.

6. **Catalyse** : Les catalyseurs, qui peuvent être utilisés en petites quantités et avoir des effets multiples, sont préférables aux réactifs stœchiométriques.

7. **Conception pour la dégradation** : les produits chimiques doivent être conçus de manière à ce qu'ils se dégradent en produits de décomposition inoffensifs après avoir accompli leur fonction, et ne persistent pas dans l'environnement.

8. **Analyse en temps réel pour la prévention de la pollution** : des méthodologies analytiques doivent être développées et mises en œuvre pour permettre une surveillance et un contrôle en temps réel des processus avant la formation de substances dangereuses.

9. **Utilisation d'agents de processus inoffensifs** : les substances utilisées dans les processus chimiques, comme les solvants et les agents de séparation, doivent être choisies de manière à minimiser leur dangerosité.

10. **Efficacité énergétique** : les besoins énergétiques des processus chimiques doivent être reconnus pour leurs impacts environnementaux et économiques, et doivent être minimisés. Les synthèses chimiques doivent de préférence être conduites à température et pression ambiantes.

11. **Minimisation des risques chimiques** : les substances et la forme des produits chimiques utilisés dans un processus doivent être choisis pour minimiser les risques potentiels d'accidents chimiques, y compris les explosions, les incendies et les rejets de substances toxiques.

12. **Prévention des pollutions atomiques** : la conception des synthèses chimiques doit viser à maximiser l'efficacité atomique, ce qui signifie que les atomes des matières premières doivent autant que possible se retrouver dans le produit final.

Chapitre II : Partie expérimentale

Ces principes constituent les fondements de la chimie verte, visant à rendre les processus chimiques plus durables et moins nocifs pour l'environnement et la santé humaine. En intégrant ces principes, les chercheurs et les industriels peuvent développer des technologies plus respectueuses de l'environnement, alignées avec les objectifs de développement durable.

C'est dans ce contexte que nous avons synthétisé le photocatalyseur utilisé dans cette étude nommé NFSC₄₀ pour le traitement d'un colorant anthraquinonique [48].

Chapitre II

Partie Expérimentale

II.1 Introduction

Notre travail de mémoire qui est une initiation à la recherche vise à mettre en œuvre un procédé respectueux de l'environnement et économiquement avantageux pour le traitement du colorant AG25. À cette fin, nous avons opté pour un bionanomériau (NFSC₄₀) synthétisé et étudié au sein du laboratoire STEVA. L'étude de l'élimination de l'AG25 se base sur l'effet synergique entre l'adsorption et la photocatalyse.

II.2 Matériel et méthodes

II.2.1 Polluant de l'étude

Le colorant Acid Green 25 (AG25), de structure anthraquinonique, est également connu sous le nom d'acide toluène sulfonique, 6, 6'- (1,4-Anthraquinonylenemino) sel disodique (R. Parimalam et al ,2012). Les colorants anthraquinoniques, reconnaissables à leur liaison C=O, constituent la deuxième classe de colorants la plus utilisée dans l'industrie, juste après les colorants azoïques. Sa structure chimique est illustrée dans la figure II.1.

Pour les besoins de l'étude, nous avons préparé des solutions d'AG25 à des concentrations différentes de 37,5, 75 et 100 μM (figure II.2).

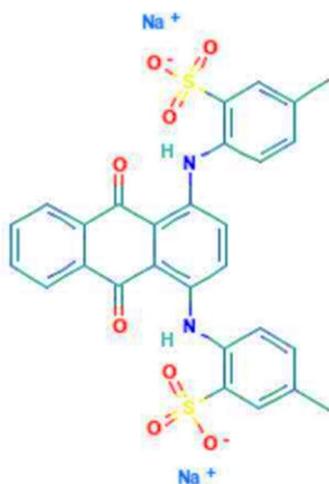


Figure II-1 : La structure chimique de l'AG25

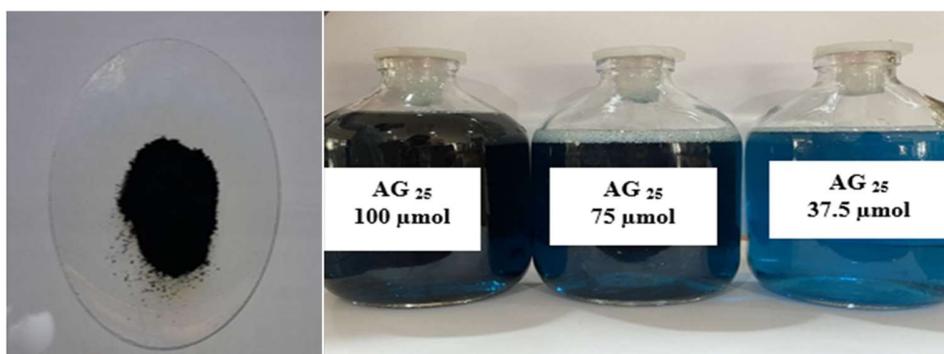


Figure II-2 : les solutions d'AG25 à différentes concentrations

L'AG25 est couramment utilisé dans l'industrie textile en raison de sa structure anthraquinonique, qui confère une grande stabilité et des propriétés colorantes efficaces. Cette structure comprend des groupes sulfonates qui améliorent sa solubilité dans l'eau, facilitant ainsi son utilisation dans divers procédés de teinture

Les colorants acides verts sont toxiques pour les organismes aquatiques et peuvent causer des dommages à long terme. Voici un résumé de leur toxicité et de leurs autres utilisations :

Chapitre II : Partie expérimentale

Toxicité [49]

- Effet sur les algues : La fuchsine, en concentration supérieure à 1 mg/l, ralentit l'activité vitale des algues.
- Effet sur les poissons : La plupart des colorants acides sont toxiques pour les poissons et peuvent causer des tumeurs à l'emplacement de leur application.
- Effet sur les humains : Les colorants acides peuvent causer des irritations gastrointestinales, des nausées, des vomissements et des diarrhées.

Autres utilisations

- Textile : Utilisés pour teindre les fibres animales et végétales, notamment les fibres cellulosiques sans mordant.
- Pigments : Utilisés dans la production de peintures et de pigments pour les industries de construction et de matières plastiques.

Tableau II-1 : propriétés physicochimiques de l'Acid Green 25

Le tableau ci-dessous récapitule les principales caractéristiques de l'AG25

Nom	AG-25
Origine	Synthétique
Formule brute	$C_{28}H_{22}N_2O_8S_2 \cdot 2Na$
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.2.4 L'effet synergique adsorption/photocatalyse des nanoparticules

La purification de l'eau des polluants est un secteur en perpétuelle évolution, notamment en ce qui concerne les technologies et les procédés avancés utilisés à cet effet. Auparavant, il était courant de combiner des matériaux adsorbants avec des catalyseurs pour traiter les polluants, Par exemple, Nicolas Petit (2008) a associé le charbon actif (en tant qu'adsorbant) au TiO₂ [50], un photocatalyseur, pour traiter les polluants organiques. Cependant, cette approche nécessitait l'utilisation de matériaux distincts et de conditions de fonctionnement variées.

La maîtrise des nanomatériaux a révolutionné le traitement des polluants en intégrant les fonctions d'absorption et de photocatalyse dans une seule entité. En 2021, plusieurs études ont utilisé des nanoparticules pour combiner l'adsorption et la photocatalyse. Par exemple, les travaux de recherche sur l'élimination des pesticides [51], ainsi sur la dégradation des colorants azoïques industriels, ont montré que la synergie entre l'adsorption et la photocatalyse utilisant des nanoparticules représente une avancée majeure vers des solutions environnementales plus efficaces et durables [52].

II.2.4.1 Etude des performances synergiques adsorption –photocatalyse

Dans le but d'étudier les effets synergiques de l'adsorption et de la photocatalyseur le NFSC₄₀ dans l'élimination du colorant AG25, une série d'expériences a été menée simultanément, impliquant l'adsorption dans l'obscurité et la photocatalyse sous différentes sources lumineuses (UV, soleil, visible). Pour l'ensemble des essais, des concentrations précises du polluant cible AG25 (37,5 ; 75 et 100 µM) ont été combinées avec une concentration spécifique du catalyseur (NFSC₄₀), puis centrifugées à des intervalles de temps définis pour récupérer le surnageant. La concentration des polluants cibles (AG25) a ensuite été mesurée à une longueur d'onde sélectionnée (643 nm) à l'aide d'un spectrophotomètre UV-vis. Afin d'évaluer leur capacité d'adsorption et leur efficacité photocatalytique, nous allons examiner les effets de paramètres essentiels tels que la concentration du colorant, la concentration de catalyseur, le pH, le temps et la nature de lumière (voir tableau II.2).

Tableau II-2: les paramètres utilisés pour l'élimination du colorant Acid Green 25

Paramètres			
pH	6,7	2	8
Concentration des nanoferrites (g.L ⁻¹)	0,1	0,25	0,5
Concentration de polluant (μM)	37.5	75	100
Temps (min)	60	60	60

II.2.5 La spectrophotométrie UV-Visible

Dans notre travail, nous avons utilisé la spectrophotométrie UV-Visible pour suivre le traitement du colorant. Cette technique analytique permet de mesurer l'absorbance de la lumière par la solution de colorant à différentes longueurs d'onde, fournissant ainsi des informations sur la concentration du colorant au cours du processus de dégradation. En prélevant des échantillons à des intervalles de temps bien définis et en analysant leurs absorbances à une longueur d'onde de 643 nm, nous avons suivi l'évolution de la concentration du colorant AG25, ce qui nous a permis d'évaluer l'efficacité photocatalytique des nanoferrites utilisées.

Cette méthode s'appuie sur la loi de Beer-Lambert, où le taux de décroissance de l'intensité lumineuse en fonction de l'épaisseur du milieu absorbant est décrit par l'équation ;

$A = \epsilon \cdot l \cdot C$, où A représenté l'absorbance, l est la longueur du chemin optique, ϵ est le coefficient d'extinction molaire, et C représente la concentration.

Le pourcentage de décoloration des solutions del'AG25 est donné par la relation suivante :

$$\text{Élimination du colorant}(\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100$$

où C_0 (μM) est la concentration initiale et C_t (μM) est la concentration du colorant après traitement à un temps donné.

II.2.6 Courbe d'étalonnage de l'AG25

Les solutions standards utilisées pour l'établissement de la courbe d'étalonnage ont été obtenues par des dilutions successives jusqu'aux concentrations souhaitées. Le suivi de l'évolution de la concentration de l'AG 25 au cours du traitement a été effectué par analyse spectrophotométrique UV/Visible. Des échantillons ont été prélevés à des intervalles de temps bien définis. Nous avons tracé la courbe d'étalonnage de l'AG25. Les valeurs des absorbances lues sont regroupées dans le tableau II.3 et représentées graphiquement dans la figure II.4

Tableau II-3 : Absorbances des différentes solutions étalons de l'AG 25

[AG25] $\mu\text{mol/l}$	0	5	10	20	40	80	100
Abs	0	0,066	0,152	0,203	0,393	0,808	1

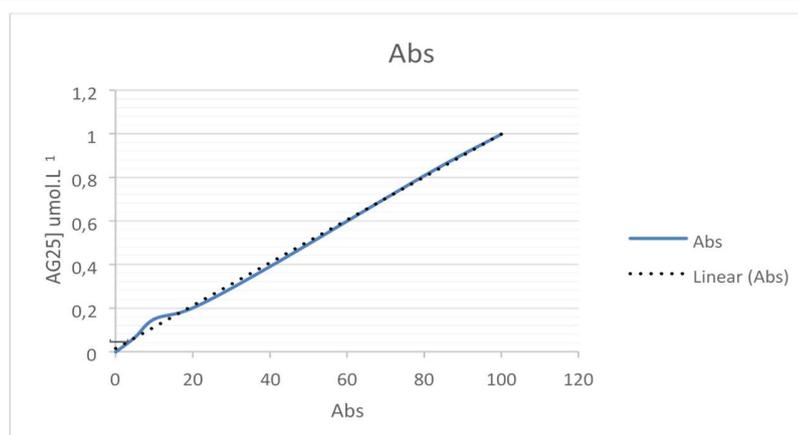


Figure II-4 : courbe d'étalonnage de l'AG25

Le coefficient de détermination $R^2=0,9977$ explique le bon ajustement de la courbe de tendance par rapport aux données expérimentales. Cette courbe permettra de déterminer les concentrations de différents échantillons traités utilisant l'équation de la droite $Y=0,0098x$. avec Y comme concentration et (x) est remplacé par l'absorbance.

II.3 Résultats et discussions

II.3.1 Équilibre adsorption

L'adsorption de l'AG25 par NFSC₄₀ en fonction du temps a permis de déterminer le temps de contact adsorbant-adsorbat nécessaire pour établir un équilibre d'adsorption. Les expériences d'adsorption ont été réalisées à l'obscurité à des temps définis (5, 10, 15, 20, 30, 45 et 60 min) La figure III.1 indique que cet équilibre est atteint en 20 minutes, ce temps sera appliqué à toutes les expériences de photocatalyse

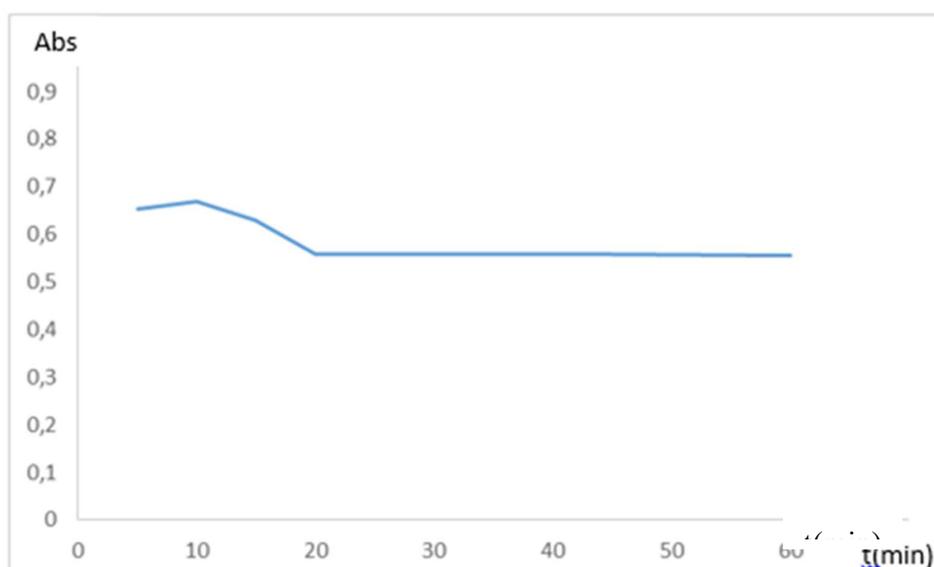


Figure II-5 : courbe de l'équilibre d'adsorption

II.3.2 Synergie adsorption-photocatalyse

L'association de l'adsorption et de la photocatalyse lors de l'utilisation des nanoferrites est censée être efficace pour éliminer les polluants organiques. Les données et résultats de 27 expériences sont résumés dans le tableau II.4

Chapitre II : Partie expérimentale

Tableau II-4 : résultats expérimentaux pour l'élimination du colorant AG 25

	Concentration de catalyseur (g.L ⁻¹)	Concentration de Polluant (AG-25) (µM)	pH	Élimination d'AG-25 par Adsorption (%)	Élimination d'AG-25 par Photocatalyse (%)
1	0,1	37,5	6,7	10	17
2	0,1	37,5	2	49	72
3	0,1	37,5	8	1,8	2,9
4	0,1	75	6,7	14	20
5	0,1	75	2	46	53
6	0,1	75	8	4,6	2,6
7	0,1	100	6,7	5	9
8	0,1	100	2	28	33
9	0,1	100	8	7,8	7,5
10	0,25	37,5	6,7	16	14
11	0,25	37,5	2	77	97
12	0,25	37,5	8	11,4	13
13	0,25	75	6,7	14	18
14	0,25	75	2	44	57
15	0,25	75	8	8,65	8,65

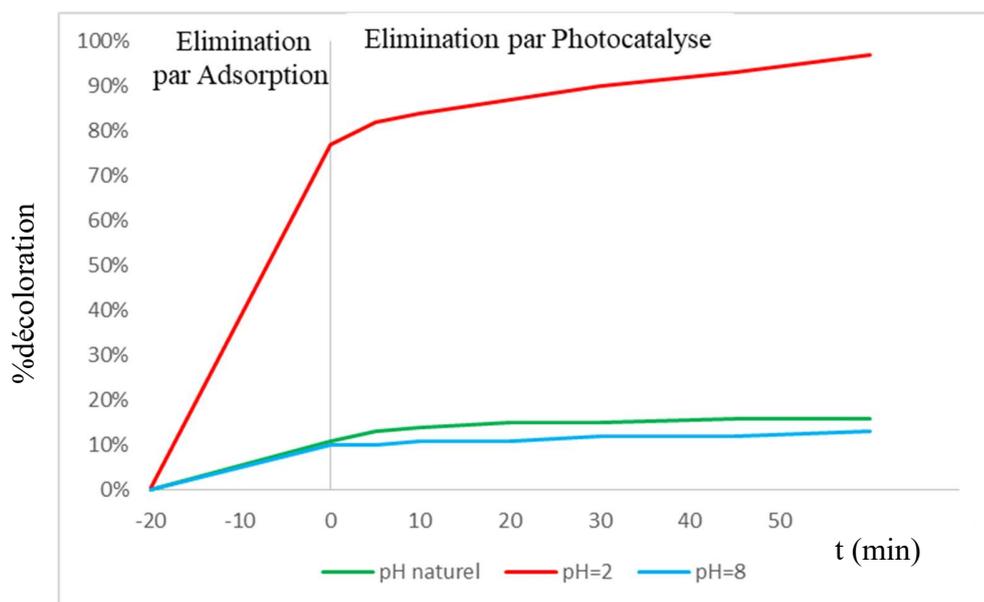
Chapitre II : Partie expérimentale

16	0,25	100	6,7	12	16
17	0,25	100	2	42	54
18	0,25	100	8	13,2	9,3
19	0,5	37,5	6,7	23	26
20	0,5	37,5	2	90	100
21	0,5	37,5	8	5,8	12
22	0,5	75	6,7	18	23
23	0,5	75	2	63	83
24	0,5	75	8	7	9,34
25	0,5	100	6,7	16	17
26	0,5	100	2	54	64
27	0,5	100	8	10	9,5

Cette synergie s'est révélée particulièrement significative dans l'élimination totale de l'AG25, avec des performances intéressantes des NFSC₄₀. Ces résultats ont été obtenus en examinant l'impact de cinq paramètres clés (pH, concentration de nanoferrites, concentration d'AG25, durée et nature de la lumière).

II.3.2.1 Effet de pH :

Les conditions opératoires affectent les performances des traitements photocatalytiques. L'un des paramètres les plus pertinents est le pH de la solution car il peut modifier la charge des polluants cibles et celle de la surface des catalyseurs. L'effet du pH initial sur la dégradation photocatalytique de l'AG25 en utilisant des nanoferrites de NFSC₄₀ a été étudié en faisant varier le pH initial de 6,7;2 et 8, avec des concentrations en catalyseurs différentes (0,1; 0,25 et 0,5 g.L⁻¹); en fixant à chaque fois la concentration du polluant (37,5; 75 et 100 μM). La figure II.6 montre l'efficacité de la décoloration de l'AG 25 en faisant varier le pH initial. Il a été observé que le catalyseur (NFSC₄₀) à une concentration de 0,25g.L⁻¹ a montré la plus haute efficacité de dégradation à pH2. Le taux de décoloration de l'AG 25 est passée de 16% à 77% d'adsorption pour des valeurs de pH de 6,7 et 2. Tandis que la photocatalyse a augmenté de 14% à 97% aux mêmes pH pour une concentration de 37,5 μM d'AG25. A pH 8 le taux d'adsorption et de décoloration photocatalytique ont diminué à 11,4% et 13% respectivement.



II.3.2.2 Effet de concentration de catalyseur (NFSC₄₀)

La quantité de catalyseur est un paramètre important affectant le processus d'élimination des colorants. Comme le montre la figure II.7, le pourcentage d'élimination du colorant AG 25 est

Chapitre II : Partie expérimentale

proportionnel à la concentration de catalyseur dont les valeurs sont 0, 1, 0,25 à 0,5 g.L⁻¹ en termes d'adsorption et de photocatalyse. Pour une concentration de 0,5 g.L⁻¹, nous avons obtenu une décoloration totale après 20 min de traitement. Pour les deux autres expériences, l'élimination de l'AG 25 a donné 72% et 97 % pour 0,1 et 0,25 en NFSC₄₀ respectivement, après 60 min de traitement.

La raison la plus probable de ce résultat est que la concentration des NFSC₄₀ n'est plus le facteur déterminant car à ce stade, tous les pores sont saturés.

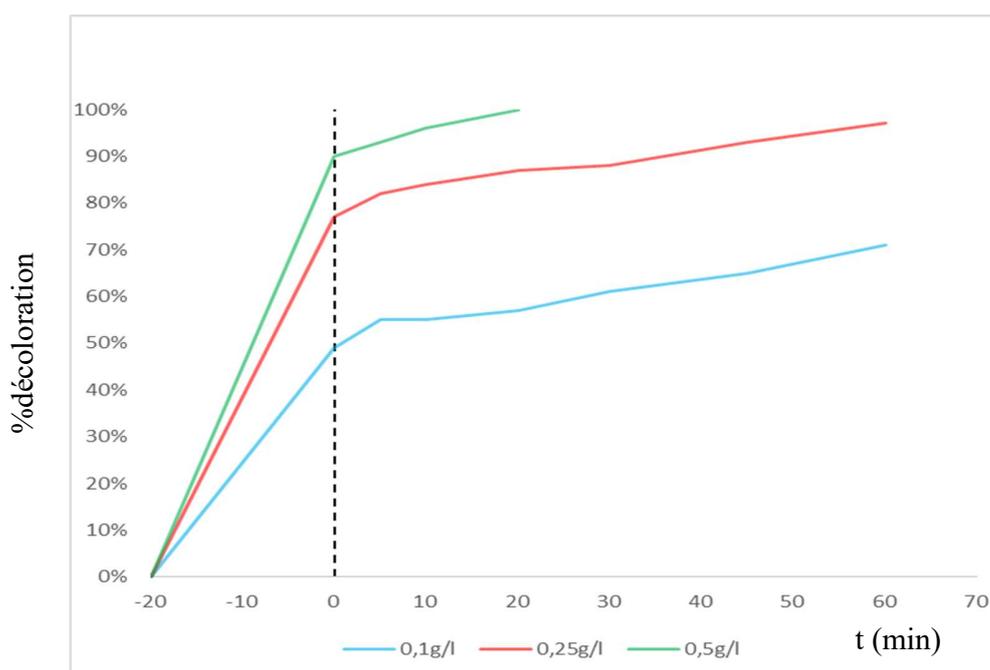


Figure II-7 : effet de concentration de catalyseur NFSC₄₀ sur la décoloration de l'AG 25

II.3.2.3 Effet de la concentration en polluant

La concentration du colorant exerce également une influence dans la décoloration de l'AG 25. Dans notre étude, nous avons analysé l'effet des différentes concentrations de colorant, variant de 37,5 à 100 μ M. Nos résultats révèlent une diminution de l'efficacité du processus à mesure que la concentration du colorant augmente (Fig.II.8). La décoloration maximale est observée à une concentration de 37,5 μ M. L'adsorption diminue considérablement avec l'augmentation de la concentration du colorant en raison de la saturation des sites actifs du catalyseur NFSC₄₀. De

Chapitre II : Partie expérimentale

plus, l'activité photocatalytique qui suit l'adsorption diminue également en raison de l'effet d'écran. En effet, la turbidité des solutions augmente par la présence des nanoferrites qui donne une suspension qui s'ajoute à la coloration par l'AG 25. Sous ces conditions, les irradiations lumineuses n'activent pas le photocatalyseur et le processus photocatalytique ne se déclenche pas.

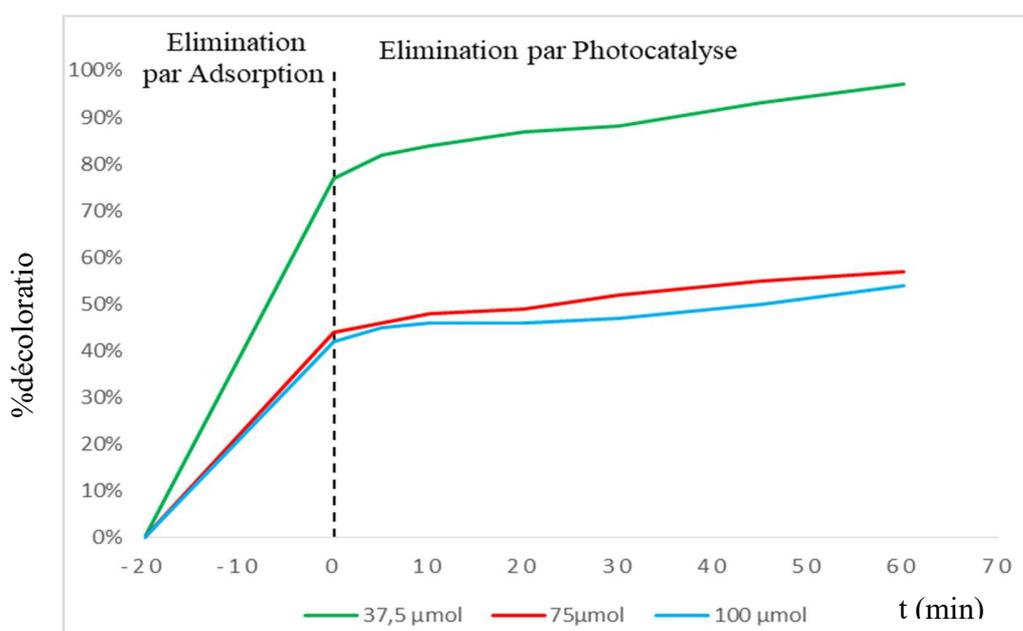


Figure II-8 : effet de la concentration de polluant AG 25

Les résultats de nos expériences, qui ont impliqué 27 essais combinant les processus d'adsorption et de photocatalyse sous lumière visible (FigII.9), nous ont permis d'identifier les conditions idéales pour assurer le succès et l'efficacité de l'élimination de l'AG25 (tableau III.2). En se basant sur ces conditions optimales, nous allons varier les sources de lumière afin d'étudier leur influence sur la photocatalyse.

Tableau II-5 : conditions optimales déduites pour l'élimination de l'AG25.

Variable			
pH	2	2	2
Concentration des nanoferrites (g.L ⁻¹)	0,25	0,25	0,25
Quantité de polluant (μmol)	37,5	37,5	37,5
Temps (min)	60	60	60
Lumière	UV	Soleil	Visible

II.3.2.4 Effet de la nature de la lumière

L'activité photocatalytique est étroitement liée à l'irradiation lumineuse. Une source lumineuse donnée peut plus ou moins accélérer la réaction par l'énergie donnée aux électrons qui participent au processus de catalyse. Dans notre étude, nous avons examiné trois sources lumineuses distinctes : les UV, la lumière solaire et la lumière visible. La figure II.9 met en évidence l'impact de ces trois sources sur l'activation photocatalytique de NFSC₄₀ dans la décoloration de l'AG25.

Chapitre II : Partie expérimentale

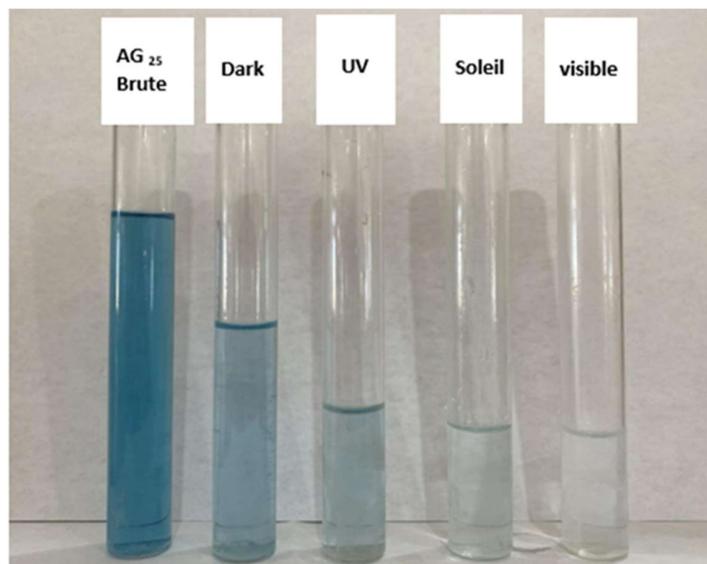
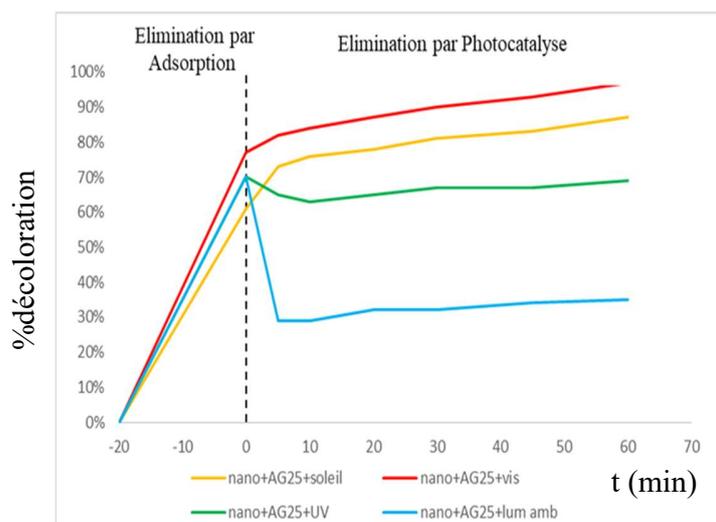


Figure II-9 : effet de l'intensité de lumière sur la dégradation de l'AG25

Nous avons constaté que les sources lumineuses les plus efficaces sont la lumière solaire et la lumière visible, qui ont donné les meilleurs résultats avec 83% et 97% de décoloration respectivement, tandis que les UV ont atteint 63%. La photocatalyse en présence de lumière ambiante a donné des résultats négligeables. Notons que pour la lumière ambiante et celle des UV, nous avons constaté une désorption du colorant.

Expériences témoins :

La figure II.10 présente les résultats d'expériences de photolyse de l'AG 25 dans le but de mettre en évidence l'efficacité du système NFSC₄₀/lumière dans l'élimination de l'AG 25. Il s'est avéré que la lumière seule, quelle que soit sa source, ne peut pas éliminer les colorants. Par conséquent, l'élimination de la coloration requiert la présence d'un photocatalyseur activable sous irradiation donnée.

Chapitre II : Partie expérimentale

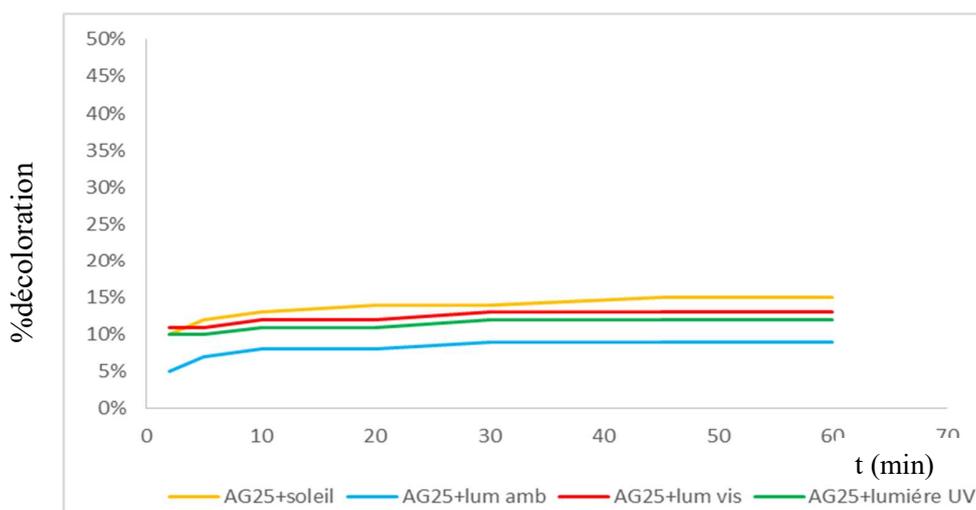


Figure II-10 : Expériences témoins de l'AG 25 sous différentes sources de lumière

Conclusion

Les principaux résultats des expériences de décoloration du colorant AG 25 révèlent que les nanoferrites NFSC₄₀ démontrent une performance synergique remarquable, combinant à la fois des capacités d'adsorption et de photocatalyse efficaces. L'efficacité photocatalytique est fortement influencée par plusieurs paramètres clés, notamment le pH, la concentration des polluants, la concentration des catalyseurs et le type de source lumineuse utilisée.

Conclusion générale

La gestion des déchets liquides contaminés, largement attribuée à l'utilisation répandue de colorants dans les milieux domestiques et industriels, est devenue une préoccupation mondiale et nationale urgente. Pour aborder ce défi, la photocatalyse hétérogène est promue comme une méthode efficace au sein des Procédés d'Oxydation Avancés (POA) pour détoxifier et dépolluer les eaux.

Notre expérience de réalisation du projet de fin d'études au laboratoire de recherche STEVA de la Faculté des Sciences et Techniques de l'Université de Mostaganem a été très instructive. Durant cette période, nous avons développé nos compétences en manipulation et préparation de solutions, ainsi qu'en utilisation avancée d'instruments scientifiques. Cette expérience nous a permis d'approfondir notre compréhension des théories variées et des processus complexes liés au traitement chimique.

Les résultats principaux des expériences sur la décoloration du colorant AG 25 indiquent que les nanoferrites NFSC₄₀ démontrent une performance synergique notable, en associant efficacement des capacités d'adsorption et de photocatalyse. L'efficacité de la photocatalyse est fortement influencée par divers paramètres clés tels que le pH, la concentration des polluants, la quantité de catalyseurs, et le type de source lumineuse utilisée. Le système couplé de nanoferrites et de lumière visible a permis d'obtenir une décoloration complète. L'utilisation de la lumière solaire comme source alternative présente des opportunités intéressantes, notamment en matière d'économie d'énergie.

Références bibliographiques

- [1] <https://sigmaearth.com/fr/nanotech-for-a-greener-tomorrow-revolutionizing-the-environment-with-nanotechnology/>
- [2] https://www.environnement.gouv.qc.ca/jeunesse/sais_tu_que/2015/1508-nanotechnologies.htm
- [3] <https://ijsoc.goacademica.com/index.php/ijsoc/article/view/563>
- [4] <https://www.tomorrow.bio/fr/poste/nanotechnologie-cryopreservation>
- [5] <https://anr.fr/fileadmin/documents/2012/Cahier-ANR-5-nanotechnologies.pdf>
- [6] M. Amani, P. Amani, A. Kasaeian, O. Mahian, F. Kasaeian, S. Wongwises Experimental study on viscosity of spinel-type manganese ferrite nanofluid in attendance of magnetic field. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* (2017), doi : doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.12.129
- [7] F. WALZ, The Verwey transition-a topical review. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2002, doi : 10.1088/0953-8984/14/12/203
- [8] H. D. Megaw-Crystal Structures: A Working Approach—Ed. Saunders Company (1973). ISBN : 9780721662602
- [9] AN. Birgani, M. Niyafar, Hasanpour A Study of cation distribution of spinel zinc nanoferrite by X-ray. *J Magn Mater* (2015), doi:10.1016/j.jmmm.2014.07.066
- [10] S. M. Daliya, R. S. Juang, An Overview of the Structure and Magnetism of Spinel Ferrite Nanoparticles and Their Synthesis in Microemulsions. *Chemical Engineering Journal*(2007), doi.org/10.1016/j.cej.2006.11.001
- [11] S. Feng, W. Yang, ; Z. Wang, Synthesis of porous NiFe₂O₄ microparticles and its catalytic properties for methane combustion. *Mater. Sci. Eng. B* (2011), doi.org/10.1016/j.mseb.2011.09.007
- [12] M. Streckova, , H.Hadraba, , R. Bures , M. Faberova, , P. Roupcova, , I. Kubena, , E. Cizmar,. Chemical synthesis of nickel ferrite spinel designed as an insulating bilayer coating on ferromagnetic particles. *Surface and Coatings Technology*, (2015), doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.02.054

- [13] XY. Zhang, Xu J, Li ZZ, Qi WH, Tang GD, Shang ZF, Ji DH, Lang LL Experimental evidence for the magnetic moment directions of Cr²⁺ and Cr³⁺ cations in the spinel ferrites Cu_x1Cr_x2Fe_{3-x1-x}2O₄. *Physica B Condens Matter* (2014), doi.org/10.1016/j.physb.2014.04.045
- [14] T. Dippong, E. A. Levei, and O. Cadar, Recent Advances in Synthesis and Applications of MFe₂O₄ (M = Co, Cu, Mn, Ni, Zn) Nanoparticles 2021. doi.org/10.3390/nano11061560
- [15] R. BENZINA, Caractérisation physico-chimique des ferrites de cobalt CoFe_{2-x}Al_xO₄ par voie sol-gel, Mémoire (2019)
- [16] A. Sutka, , G. Mezinskis, Sol-gel auto-combustion synthesis of spinel-type ferrite nanomaterials. *Front. Mater.* (2012), doi.org/10.1007/s11706-012-0167-3
- [17] H. Kaur, A. K. Tyagi ,D. S. Ahlawat ,Structural, magnetic and dielectric properties of Co_{0.4}Zn_{0.6-x}Cr_xFe₂O₄ (x=0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20) nanoferrites .*Ceramics International* (2024), doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.11.380
- [18] J. W. Jeffry, *Method In X-R Cristallography Et Radiographie*, (2000), ISBN : 0123822505
- [19] S .Chaturvedi, P.N. Dave, N.N. Patel.. Nano-alloys: Potential catalyst for thermal decomposition of ammonium perchlorate. *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Nano-Met. Chem* (2014). doi:10.1080/15533174.2013.770756
- [20] S.D Yassine, Étude des Propriétés Magnétiques des Composés à Base d'oxyde de Cérium. Mémoire master (2021)
- [21] M. Mansour Synthèse et caractérisations de matériaux a base d'oxyde de bismuth. application a l'adsorption et la photo-catalyse. Thèse doctorat (2020)
- [22] K. S. Sharma, Editor *Spinel Nanoferrites Synthesis, Properties and Applications*, (2021) doi.org/10.1007/978-3-030-79960-1
- [23] S Hazra, N.N. Ghosh, Preparation of nanoferrites and their applications, *J Nanosci Nanotechnol* (2014). doi: 10.1166/jnn.2014.8745
- [24] I. Amin. Ghoneim, *Applications of Nano-Ferrites in Medicine*, IntechOpen (2023), doi: 10.5772/intechopen.1003615

- [25] F. Zaviska, P. Drogui, Guy Mercier et Jean-François Blais, advanced oxidation processes for waters and wastewater treatment : Application to degradation of refractory pollutants, (2009) .doi:10.7202/038330ar
- [26] C. Bradu, E-A. Oлару, M. Magureanu, G. Crini, Chapitre XIV. Procédés d'oxydation avancée pour le traitement des eaux, (2017). doi:10.4000/books.pufc.11177.
- [27] D. Fontaine, P. Striolo, M. Chakchouk, J. N. Foussard, J. Besombes-Vailhe, Elimination of phenolic aqueous wastes using new chemical oxidation processes. *Revue des sciences de l'eau/journal of water science*, (1992), 555-572.
- [28] D. Hermosilla, N. Merayo, A. Gascó, *et al.* The application of advanced oxidation technologies to the treatment of effluents from the pulp and paper industry: a review. *Environ Sci Pollut Res*(2015), doi.org/10.1007/s11356-014-3516-1
- [29] F. Abdelmalek, M. R. Ghezzar, M. Belhadj, A. Addou, J. Brisse, Bleaching and degradation of textile dyes by nonthermal plasma process at atmospheric pressure, *nd. Eng. Chem. Res.* (2006), doi.org/10.1021/ie050058s
- [30] M. R. Ghezzar, F. Abdelmalek, M. Belhadj, N. Benderdouche, A. Addou, Gliding arc plasma assisted photocatalytic degradation of anthraquinonic acid green 25 in solution with TiO₂, *Applied Catalysis B: Environmental* (2007), doi.org/10.1016/j.apcatb.2006.11.008
- [31] J-M. Herrmann: Environmental photocatalysis : perspectives for China. *Science China Chemistry* (2010), DOI : 10.1007/s11426-010-4076-y
- [32] S. Malato, P. Fernand-Ibanez, M.I. Maldonado, J. Blanco, W. Gernjak : Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: recent overview and trends. *Catalysis Today* (2009), doi.org/10.1016/j.cattod.
- [33] S. N. Frank and A. J. Bard, Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide and sulfite in aqueous solutions at semiconductor powders, *J. Phys. Chem* (1977). doi: 10.3390/ma2042228
- [34] H. C Neppolian. S. Choi, B. Sakthivel, Arabindoo, V. Murugesan, "Solar/UV induced photocatalytic degradation of three commercial textile dyes," *J. Hazard. Mater.*, (2002), doi.org/10.1016/S0304-3894(01)00329-6
- [35] S. Bakardjieva, J. Subrt, V. Stengl, M. J. Dianez, M. J. Sayagues, *Applied Catalysis B : Environmental.*, (2005), doi:10.1016/j.apcatb.

- [36] A. Fernández, G. Lassaletta, V.M. Jiménez, A. Justo, A.R. González-Elipe, J.-M. Herrmann, H. Tahiri, Y. Ait-Ichou, Preparation and characterization of TiO₂ photocatalysts supported on various rigid supports (glass, quartz and stainless steel). Comparative studies of photocatalytic activity in water purification, *Applied Catalysis B: Environmental*, 1995, doi.org/10.1016/0926-3373(95)00026-7
- [37] D.F. Ollis, *Solar*, Kluwer academic publishers, 1991. (mémoire 2009)
- [38] A. Blazkova, ;C. solleva.I, V. Brezova,. *journal of photochemistry and photobiology A : Chemistry*, 1998,113: 251.
- [39] A. PISCOPO, D. ROBERT, J.V. WEBER, - *Applied Cata. B: Env.* 2001,35:117 ... *Applied Catalysis B: Environmental* 2001,34: 241- 252.
- [40] T. Morikawa, R. Asahi, T. Ohwaki, K. Aoki, and Y. Taga, "Band-gap narrowing of titanium dioxide by nitrogen doping," *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2001, doi 10.1143/jjap.40.1561
- [41] M. Muruganandham, M. Swaminathan, Photocatalytic decolourisation and degradation of Reactive Orange 4 by TiO₂-UV process *Dyes and Pigments*, 2006, DOI:10.1016/j.dyepig.2005.01.004
- [42] S. K. Kansal, M. Singh, and D. Sud, "Studies on photodegradation of two commercial dyes in aqueous phase using different photocatalysts," *J. Hazard. Mater.*, 2007. DOI: 10.3923/jas.2012.1809.1816
- [43] N. M. Mahmoodi, M. Arami, and N. Y. Limaee, "Photocatalytic degradation of triazinic ring-containing azo dye (Reactive Red 198) by using immobilized TiO₂ photoreactor: Bench scale study," *J. Hazard. Mater.*, 2006. Doi :10.1016/j.dyepig.2007.03.003
- [44] M. Badaoui, *etude de l'activitephotocatalytique des catalyseurs bi2o3 et wo3 synthetisesvis-a-vis la degradation de l'orange ii et du phenol. Thèse doctorat (2018)*
- [45] A. Khalladi, F. DAMANE *Elimination d'un polluant organique (Rouge Congo) par adsorption, Mémoire de master (2020)*
- [46] A. Benmeghazi, K. Chaa *Etude photocatalytique de décoloration du colorant AG25 par l'utilisation des nanoferrites, Mémoire master (2023)*
- [47] D. Schaming, C. Colbeau-Justin, H . Remita, *Photocatalyse : des matériaux nanostructurés aux réacteurs photocatalytiques*, 2021, doi:10.51257/a-v1-nm3600

[48] P. T . Anastas,. and J. C. Warner, Green Chemistry: Theory and Practice, Environmental Impact Assessment Review1998. doi:10.1016/j.eiar.2004.06.006

[49] <https://datasheets.scbt.com/sc-217572.pdf>

[51] N. Petit, Couplage des procédés d'adsorption sur charbon actif et de photocatalyse TiO₂ /UV pour l'élimination de composés organiques volatiles,2008

[52] A. Iqbal, , A. ulHaq, G. Antonio Cerrón-Calle, S. A. R. Naqvi, P. Westerhoff, S. Garcia-Segura Green Synthesis of Flower-Shaped Copper Oxide and Nickel Oxide Nanoparticles via Capparis decidua Leaf Extract for Synergic Adsorption-Photocatalytic Degradation of Pesticides, *Catalysts* (2021), doi.org/10.3390/catal11070806

[53] N. Bel Haj Mohamed, M. Bouzid, A. Bonilla-Petricioletd, M. Haouari ,Adsorption and Photocatalytic Degradation of an Industrial Azo Dye Using Colloidal Semiconductor Nanocrystals, Conference Proceedings 2021, DOI:10.21203/rs.3.rs-1057236/v1

[50] P. T . Anastas,. and J. C. Warner, Green Chemistry: Theory and Practice, Environmental Impact Assessment Review1998. doi:10.1016/j.eiar.2004.06.006

[51] N. Petit, Couplage des procédés d'adsorption sur charbon actif et de photocatalyse TiO₂ /UV pour l'élimination de composés organiques volatiles,2008

[52] A. Iqbal, , A. ulHaq, G. Antonio Cerrón-Calle, S. A. R. Naqvi, P. Westerhoff, S. Garcia-Segura Green Synthesis of Flower-Shaped Copper Oxide and Nickel Oxide Nanoparticles via Capparis decidua Leaf Extract for Synergic Adsorption-Photocatalytic Degradation of Pesticides, *Catalysts* (2021), doi.org/10.3390/catal11070806

[53] N. Bel Haj Mohamed, M. Bouzid, A. Bonilla-Petricioletd, M. Haouari ,Adsorption and Photocatalytic Degradation of an Industrial Azo Dye Using Colloidal Semiconductor Nanocrystals, Conference Proceedings 2021, □ DOI:10.21203/rs.3.rs-1057236/v1