

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

N° d'ordre : M2...../GP/2024

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES DE MASTER ACADEMIQUE

Filière : Génie des Procédés

Spécialité : Génie des Procédés de l'Environnement

Thème

**Initiation à la planification des expériences pour le traitement
des eaux par les nanoferrites**

Présenté par

- 1- AMARI Nadia.
- 2- BOUOUDA Fatiha

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

Présidente :	Salima ATTOUTI	Maitre de Conférences "A"	Université de Mostaganem
Examinatrice :	El Batoul BENIDRIS	Maitre de Conférences "B"	Université de Mostaganem
Encadrante :	Fatiha ABDELMALEK	Professeur	Université de Mostaganem
Co-Encadrante :	Rachida BENDAHDAN	Doctorante	Université de Mostaganem

Année universitaire 2023 / 2024

Dédicaces

Au nom de Dieu clément et miséricordieux,

Au nom de Dieu clément et miséricordieux,

Avec nos profondes affections, nous dédions ce modeste travail :

- *À nos chers parents,*
- *À nos frères et sœurs,*
- *À tous nos proches,*
- *À nos chères amies et chers collègues de l'Université de*

Mostaganem : Hayet, Rahmouna, Kenza, Hamida, Zineb,

Halima, Karima.

Remerciements

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

Nous tenons à exprimer notre profonde gratitude à notre encadrante, Professeure Fatiha ABDELMALEK, directrice du laboratoire STEVA, pour la confiance qu'elle nous a accordée, le temps précieux qu'elle nous a consacré, ainsi que pour son soutien moral et ses précieux conseils.

Nous souhaitons également exprimer notre respect et notre profonde reconnaissance au Professeur A. ADDOU pour sa disponibilité constante, ainsi que pour l'aide et le soutien qu'il nous a apportés.

Un grand merci à notre co-encadrante, Rachida BENDAHMAN, pour ses encouragements et ses précieux conseils. Nous lui sommes reconnaissants pour avoir dirigé ce travail et guidé la rédaction de ce mémoire, ce qui a grandement facilité notre progression.

Nous adressons nos sincères remerciements aux membres du jury, en particulier au présidente, madame S. ATTOUTI, et à l'examinatrice, madame B. BENIDRIS, pour l'honneur qu'ils nous ont fait en acceptant d'évaluer notre travail.

Notre gratitude va également à toute l'équipe du laboratoire STEVA ainsi qu'à tous ses membres pour leurs encouragements précieux et leur soutien.

Enfin, nous remercions chaleureusement toutes les personnes qui ont contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce travail.

Liste des figures

Figure I-1 : structure des ferrites spinelles	- 6 -
Figure I-2 : la structure des spinelles inverse.....	- 7 -
Figure I-3 : schéma représentant la méthode sol gel auto combustion pour la synthèse des nanoferrites	- 9 -
Figure I-4 : schéma représentant le Procédé Fenton hétérogène.....	- 13 -
Figure I-5 : domaine de variation des facteurs.....	- 21 -
Figure I-6 : disposition géométrique des points expérimentaux dans un plan de Box-Behnken à trois facteurs	- 22 -
Figure II-1 : acid green 25 2D and 3D structure.....	- 26 -
Figure II-2 : spectrophotomètre OPTIZEN 3220U	- 29 -
Figure II-3 : la courbe d'étalonnage pour l'AG25.....	- 30 -
Figure II-4 : variation des C/C_0 en fonction du temps pour les différentes doses du nanoferrites	- 35 -
Figure II-5 : variation des C/C_0 en fonction du temps pour les différentes concentrations du H_2O_2	- 36 -
Figure II-6 : diagramme représentant les pourcentages obtenus pour les différentes expériences	- 39 -
Figure II-7 : graphique des valeurs observées en fonction des valeurs prévues.....	- 40 -
Figure II-8 : le profileur de prévision	- 43 -
Figure II-9 : variation du rapport C/C_0 en fonction du temps au point optimal pour les matériaux M1 et M2.....	- 45 -

Liste des tableaux

Tableau I-1: Plan de Box behnken pour 3 facteurs.....	- 23 -
Tableau II-1 : les principales caractéristiques physico-chimiques de ce colorant du AG25-	27
-	
Tableau II-2 : variation des ABS en fonction des concentrations	- 29 -
Tableau II-3 : Les facteurs influençant le procédé	- 31 -
Tableau II-4: Matrice donnée par le plan Box Behnken.....	- 32 -
Tableau II-5 : matrice BOX behnken Après remplissage des résultats et calcul des erreurs-	38
-	
Tableau II-6: résumé des effets	- 41 -
Tableau II-7: résumé des effets	- 42 -
Tableau II-8: les pourcentages de décoloration pour le point optimal	- 44 -

Liste des abréviations

UMAB	Université Abdelhamid Ibn Badis – Mostaganem
FST	Faculté des Sciences et de la Technologie
POA	Procédés d'oxydation Avancée
NPs	Nanoparticules
AG25	Acid Green 25

Résumé

تلخيص:

في السنوات الأخيرة، جذبت النانوفريتات النانوية الانتباه بفضل خصائصها الاستثنائية وتطبيقاتها العديدة. تُظهر النانوفريتات النانوية خصائص مغناطيسية وثباتًا كيميائيًا عاليًا و عدم سمية وتوافقًا حيويًا وقدرة امتصاص ملحوظة على امتصاص المعادن الثقيلة وتنقية مياه الصرف الصحي. في هذه الدراسة، نقدم معالجة لصبغة الأنثراكينون الحمضية الخضراء 25 (AG25) باستخدام الفريتات النانوية المصنعة في المختبر، والتي تسمى M1 و M2، عن طريق عملية الأكسدة المتقدمة غير المتجانسة فينتون. يتم إجراء التحسين باستخدام التصميم التجريبي "Box-Behnken"، مع تغيير العوامل الرئيسية الثلاثة: تركيز النانوفريت النانوي وتركيز H_2O_2 ووقت المعالجة.

الكلمات المفتاحية : النانوفريتات, النانوي, الملوثات العضوية, بوكس بوهنكن فنتون الاكسدة المتقدمة

Abstract:

In recent years, nanoferrites have attracted attention due to their exceptional properties and numerous applications. Synthesized through various methods, nanoferrites exhibit magnetic characteristics, high chemical stability, non-toxicity, biocompatibility, and remarkable adsorption capacity for heavy metals and wastewater purification. In this study, we present the treatment of the anthraquinonic dye Acid Green 25 (AG25) using nanoferrites synthesized in the laboratory, referred to as M1 and M2, via the advanced oxidation process of heterogeneous Fenton. Optimization was carried out using the Box-Behnken experimental design, varying three key factors: nanoferrite concentration, H_2O_2 concentration, and treatment time.

Key words : nanoferrites, organic pollutants , AOP, BOX Behnken, Fenton

Résumé :

Au cours de ces dernières années, Les nanoferrites ont attirées l'attention grâce à leurs propriétés exceptionnelles et leurs nombreuses applications. Les nanoferrites présentent des caractéristiques magnétiques, une grande stabilité chimique, une non-toxicité, une biocompatibilité et une capacité d'adsorption remarquable pour les métaux lourds et la purification des eaux usées. Dans cette étude, nous présentons un traitement du colorant anthraquinonique Acid Green 25 (AG25) en utilisant des nanoferrites synthésés au niveau du

laboratoire, appelés M1 et M2, via le procédé d'oxydation avancée Fenton hétérogène. L'optimisation est réalisée par le plan d'expérience « Box-Behnken », en variant les trois facteurs clés : la concentration de nanoferrites, la concentration de H₂O₂ et le temps de traitement.

Mots clés : nanoferrites, polluants organiques, POA, BOX Behnken, Fenton

Table des matières

Dédicaces.....	i
Remerciements	ii
Liste des figures	iii
Liste des tableaux	iv
Liste des abréviations	v
Résumé	vi
Introduction Générale.....	- 1 -
Chapitre I : Synthèse bibliographique.....	- 4 -
I.1 Introduction.....	- 4 -
I.2 Généralités sur les nanoferrites :.....	- 5 -
I.2.1 Définition :.....	- 5 -
I.2.2 Méthodes de synthèses :	- 8 -
I.2.3 Applications des nanoferrites dans les Procédés d'oxydation avancées (POA) :	- 9 -
I.3 Procédés d'oxydation avancée.....	- 10 -
I.3.1 Les types de POA	- 10 -
I.3.2 La réactivité des radicaux libres	- 11 -
I.4 Le Procédé Fenton :.....	- 11 -
I.4.1 Le processus de Fenton hétérogène :.....	- 13 -
I.4.2 Le Peroxyde d'hydrogène :	- 14 -
I.4.3 Les paramètres influençant le procédé Fenton :.....	- 14 -

1.4.4	Exemple d'application du procédé Fenton pour la dégradation des colorants :-	15
-		
1.5	Impact Écologique des Colorants :	17 -
1.5.1	Toxicité des colorants :.....	17 -
1.5.2	Étude de la dégradation des colorants dans le domaine de la recherche :	17 -
1.5.3	Classement des colorants :.....	18 -
1.6	Plan d'expérience :.....	18 -
1.6.1	Plan de criblage :	19 -
1.6.2	Plans de modélisation : [61]	19 -
1.6.3	Terminologie :	20 -
1.6.4	Box Behnken :	21 -
1.7	Conclusion :.....	23 -
Chapitre II : Matériel et méthodes & Résultats et discussion		25 -
II.1	Introduction.....	25 -
II.2	Matériels et méthodes :	26 -
II.2.1	Acide Green 25 (AG25).....	26 -
II.2.2	Méthodes d'analyse	28 -
II.2.3	Courbe d'étalonnage :.....	29 -
II.2.4	Partie expérimentale :	30 -
II.3	Résultats et discussion :	34 -
II.3.1	Effet de la variation des concentrations des nanoferrites M1 sur l'élimination d'AG25 dans l'obscurité :	34 -
II.3.4	Ajustement des valeurs observées avec les valeurs prévues.....	40 -

II-3-5 Résumé des effets :	- 40 -
II-3-6 Estimation des coefficients :	- 42 -
II-3.7 Profileur de prévision :	- 43 -
II.3.8 Comparaison de l'efficacité des matériaux et traitement dans la décoloration d'AG25 dans de différentes conditions :	- 44 -
II.4 Conclusion :	- 46 -
Conclusion générale	- 47 -
Bibliographie	- 49 -

Introduction Générale

Les avancées technologiques et les changements dans nos modes de vie ont considérablement transformé notre utilisation de l'eau, mais malheureusement, cette transformation n'est pas toujours bénéfique pour la qualité de nos ressources en eau naturelle.

La croissance industrielle, l'urbanisation rapide et l'intensification de l'agriculture ont provoqué une augmentation notable de la pollution de l'eau. Les déversements industriels, les déchets urbains et l'utilisation de pesticides en agriculture se retrouvent fréquemment dans les cours d'eau, les lacs et les nappes phréatiques, mettant en péril leur qualité.

La dégradation de la qualité de l'eau, due aux activités humaines, est désormais une préoccupation majeure à l'échelle mondiale. Cette détérioration se traduit par des changements physiques, chimiques et biologiques qui mettent directement en danger la vie humaine et l'équilibre des écosystèmes aquatiques.

Parmi les différentes formes de pollution de l'eau, la pollution par les colorants est devenue un problème de plus en plus préoccupant. Les colorants utilisés dans diverses industries comme le textile, la peinture et l'impression peuvent se retrouver dans les eaux usées industrielles, entraînant des dommages pour les écosystèmes aquatiques. Ces substances peuvent altérer la qualité de l'eau, impacter la santé des organismes aquatiques et perturber les chaînes alimentaires.

La préservation de la qualité de l'eau est une responsabilité collective qui nécessite une action concertée à l'échelle mondiale. La protection de cette ressource vitale est essentielle pour assurer la santé humaine, la durabilité des écosystèmes aquatiques et la préservation de la biodiversité. Pour lutter contre ces menaces, les scientifiques ont consacré tous leurs efforts pour trouver des techniques afin de minimiser ou éliminer définitivement le risque causé par ces substances.

Parmi les méthodes de dégradation ou d'élimination de cette forme de pollution, on retrouve les procédés d'oxydation avancée (POA), qui reposent sur la création de radicaux $\bullet\text{OH}$ capables de dégrader et de minéraliser les molécules polluantes. Parfois, ces POA sont couplés avec des nanoparticules pour améliorer leur efficacité. Dans cette étude les nanoferrites sont associés à l'un des POA les plus répandus et connus, le procédé Fenton.

Au sein du laboratoire des sciences et techniques de l'environnement et de la valorisation (STEVA), l'accent est mis sur la recherche et le développement des nanoferrites ainsi que leur utilisation dans le traitement des eaux. Lors de notre stage de fin d'études, nous avons eu l'occasion d'être initiées à la recherche en participant à une partie du travail de thèse de la doctorante Rachida Bendahman, qui est également notre co-encadrante. Grâce à ses conseils éclairés et à son encadrement rigoureux, nous avons pu approfondir nos connaissances et acquérir une précieuse expérience pratique dans notre domaine d'étude.

Ce mémoire est structuré en deux chapitres principaux et une conclusion générale, présentés comme suit :

Chapitre I : synthèse bibliographique

Synthèse bibliographique sur les nanoferrites ainsi que leurs applications dans le traitement des eaux polluées. Nous avons également examiné des techniques de dépollution spécifiques : les procédés d'oxydation avancée (POA) et le procédé Fenton assisté par les nanoferrites. En outre, nous avons abordé l'importance du plan d'expérience dans la conception et l'optimisation des expériences de laboratoire.

Chapitre II : matériel et méthodes & résultats et discussion

Ce chapitre est divisé en deux parties :

Partie 01 : le matériel et les méthodes nécessaires aux expérimentations sont décrits, notamment en ce qui concerne le procédé Fenton, les techniques analytiques employées et le plan d'expérience mis en œuvre pour mener à bien nos recherches.

Partie 02 : Les résultats obtenus et leur discussion sont présentés, en particulier concernant la décoloration de l'Acid Green 25 à l'aide des nanoferrites combinées au procédé Fenton, selon le plan d'expérience. Nous incluons également les interprétations de ces résultats issues du plan d'expérience.

Chapitre I :

Synthèse bibliographique

I.1 Introduction

Depuis leur introduction en 1959 par le physicien et lauréat du prix Nobel Richard Feynman, les nanosciences et les nanotechnologies ont gagné en importance. Ces disciplines promettent des avancées considérables dans divers domaines tels que l'industrie manufacturière, l'électronique, les télécommunications, la santé et même la dépollution de l'environnement. En se basant sur la conception et l'ingénierie de matériaux, structures et systèmes avec des propriétés et fonctionnalités spécifiques à l'échelle nanométrique, ces technologies permettent d'exploiter des propriétés nouvelles des matériaux. Cela ouvre la voie à des applications innovantes et jusqu'alors inédites [1-3].

Les nanoferrites, une classe spécifique de nanoparticules magnétiques, présentent de nombreux avantages, tels qu'une haute résistivité, une forte aimantation à saturation, une perméabilité magnétique significative, une faible dissipation d'énergie et un coût compétitif. Leurs propriétés magnétiques sont influencées par la taille des cristaux, la température de calcination et la méthode de synthèse utilisée. [4]

Les recherches actuelles se concentrent sur l'amélioration des techniques de synthèse afin de mieux maîtriser la taille, la forme et la composition des nanoferrites pour optimiser leurs performances. Il est essentiel de comprendre les liens entre les conditions de synthèse, la structure et les propriétés magnétiques de ces matériaux nanostructurés. Cela permettra d'ouvrir de nouvelles voies pour des applications innovantes. [5]

Les nanoferrites jouent un rôle déterminant dans le traitement des polluants organiques grâce à des processus comme la réaction de Fenton-like qui compte parmi les procédés d'oxydation avancée (POA). Ces nanomatériaux sont particulièrement efficaces pour catalyser la décomposition du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), produisant des radicaux hydroxyles hautement

réactifs. Ces radicaux, capables d'oxyder rapidement et efficacement les molécules de colorants, transforment ces polluants en substances moins nocives ou totalement inoffensives. Le couplage des nanoferrites avec H_2O_2 dans les procédés de Fenton-like permet ainsi de traiter efficacement les eaux usées contenant des colorants, offrant une solution prometteuse et durable pour la dépollution environnementale.

I.2 Généralités sur les nanoferrites :

I.2.1 Définition :

Les ferrites, en tant que matériaux magnétiques, ont une longue et éminente histoire. Les peuples anciens ont découvert le magnétisme vers 600 avant J.-C, les premières références connues aux propriétés magnétiques datent du VI^e siècle avant J.-C., attribuées au philosophe grec Thalès de Milet [6], Les ferrites sont des matériaux céramiques possédant des propriétés magnétiques, couramment utilisés dans divers dispositifs électroniques. Composés d'oxyde de fer combiné avec un ou plusieurs autres métaux, ils acquièrent des propriétés spécifiques telles que [7] :

- Durs et cassants
- Contenant du fer
- Dotés de propriétés magnétiques
- À haute résistivité électrique
- À faible coercivité

Les matériaux magnétiques nanocristallins suscitent un vif intérêt dans divers domaines tels que la physique, la chimie, la biologie et la médecine en raison de leurs propriétés uniques. Avec des particules de moins de 100 nm et un rapport surface/volume élevé, ils possèdent des propriétés améliorées sur les plans réactif, thermique, mécanique, optique, électrique et magnétique. [8]. Ils existent plusieurs classes de ferrites selon leurs structures cristallines : les grenats, les hexaferrites et les spinelles :

- **Ferrites Spinelles**

La structure des ferrites spinelles est dérivée de celle du minéral spinelle . Dans cette structure, 32 ions oxygène forment une maille cubique compacte comprenant deux types de sites : les sites tétraédriques (A), entourés par quatre atomes d'oxygène, et les sites octaédriques (B), entourés par six atomes d'oxygène. La maille contient 64 sites tétraédriques et 32 sites octaédriques, dont une partie est occupée pour garantir une structure électriquement neutre. [9, 10] Les ferrites spinelles sont très intéressantes en raison de leur structure spéciale et de leurs propriétés magnétiques uniques, ce qui les rend utiles dans de nombreux domaines.[11]

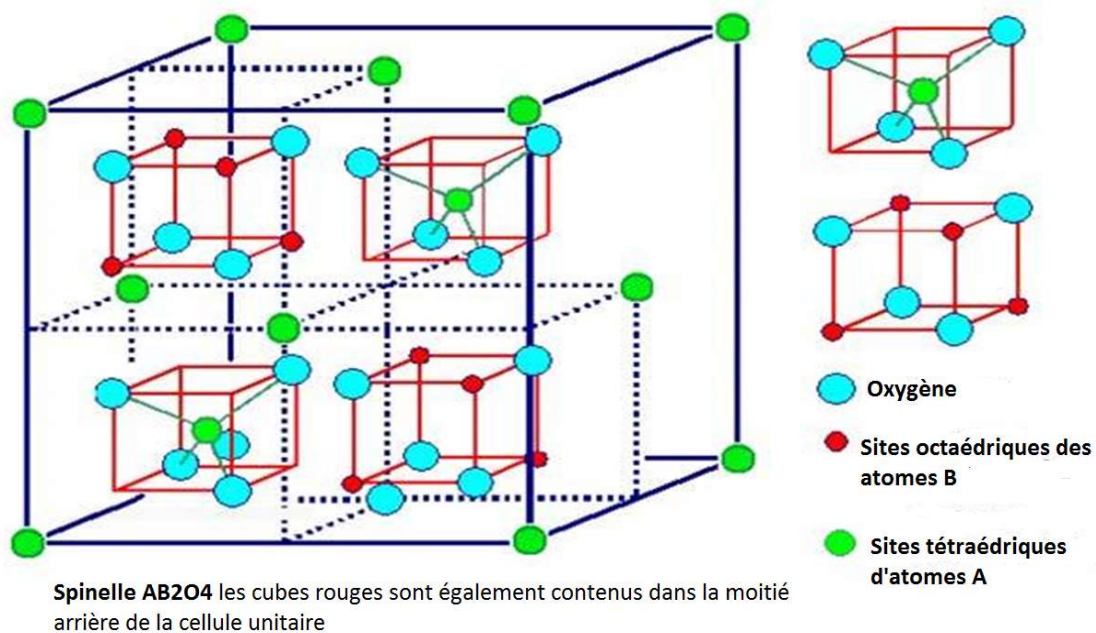


Figure I-1 : Structure des ferrites spinelles [12]

➤ Spinelle directe :

Les spinelles normaux sont une catégorie de structures où tous les ions A^{2+} occupent des sites tétraédriques et tous les ions B^{3+} occupent des sites octaédriques, conformément à la formule chimique générale AB_2X_4 . Cette disposition spécifique des cations définit la structure des spinelles normaux. Parmi les exemples de spinelles normaux figurent $MgAl_2O_4$, Mn_3O_4 ,

$ZnFe_2O_4$ et $FeCr_2O_4$. À l'échelle nanométrique, ces substances présentent des caractéristiques particulières qui les rendent attractives pour diverses applications, notamment dans les domaines des biosenseurs, de la remédiation environnementale et de la biomédecine. [13,14]

➤ **Spinnelle Mixte :**

Un spinelle mixte combine les caractéristiques des spinelles normaux et inversés. Dans un spinelle normal, tous les cations A occupent des sites tétraédriques et tous les cations B des sites octaédriques. Dans un spinelle inversé, la moitié des cations B occupent des sites tétraédriques, tandis que l'autre moitié, avec tous les cations A, se trouvent dans des sites octaédriques. Dans un spinelle mixte, les cations A et B se répartissent à la fois dans les sites tétraédriques et octaédriques, créant une structure intermédiaire. [15]

➤ **Spinnelle inverse :**

Dans une structure de spinelle inversée, tous les cations A et la moitié des cations B occupent des sites octaédriques, tandis que l'autre moitié des cations B se positionne dans des sites tétraédriques. Cela contraste avec la structure de spinelle normale, où les ions B remplissent la moitié des sites octaédriques et les ions A occupent 1/8 des sites tétraédriques.

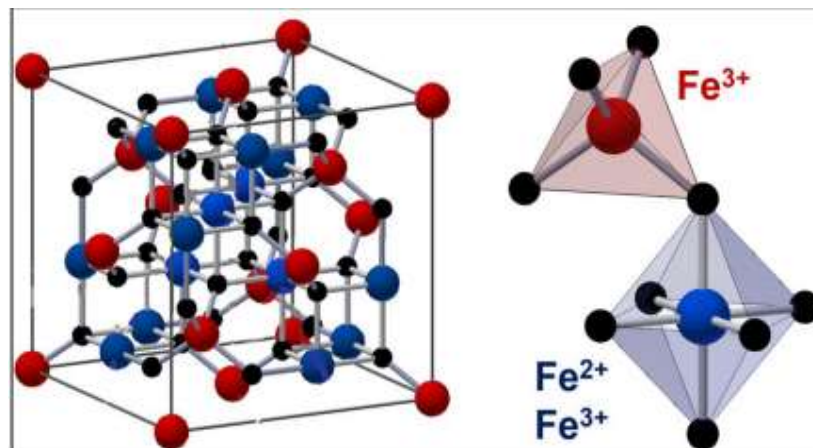


Figure I-2 : la structure des spinelles inverse

I.2.2 Méthodes de synthèses :

De nombreuses méthodes de synthèse sont employées pour améliorer les propriétés, la reproductibilité et pour réduire les coûts de production : [16]

- Co- précipitation
- L'auto-combustion
- Sol gel
- Hydrothermal
- Solvothermal

A- Sol–Gel Combustion

La combustion en gel est un processus exothermique se produisant entre les oxydants et le combustible. Les oxydants, généralement des nitrates métalliques ou des oxynitrates, fournissent l'oxygène nécessaire à la combustion. Les combustibles, tels que l'urée, la glycine ou l'acide citrique, réagissent avec les oxydants à une basse température d'allumage, tout en maintenant une composition homogène. Les propriétés de la poudre, notamment la taille des cristaux, peuvent être ajustées en modifiant le type de combustible et le rapport oxydant-combustible. [17,18]

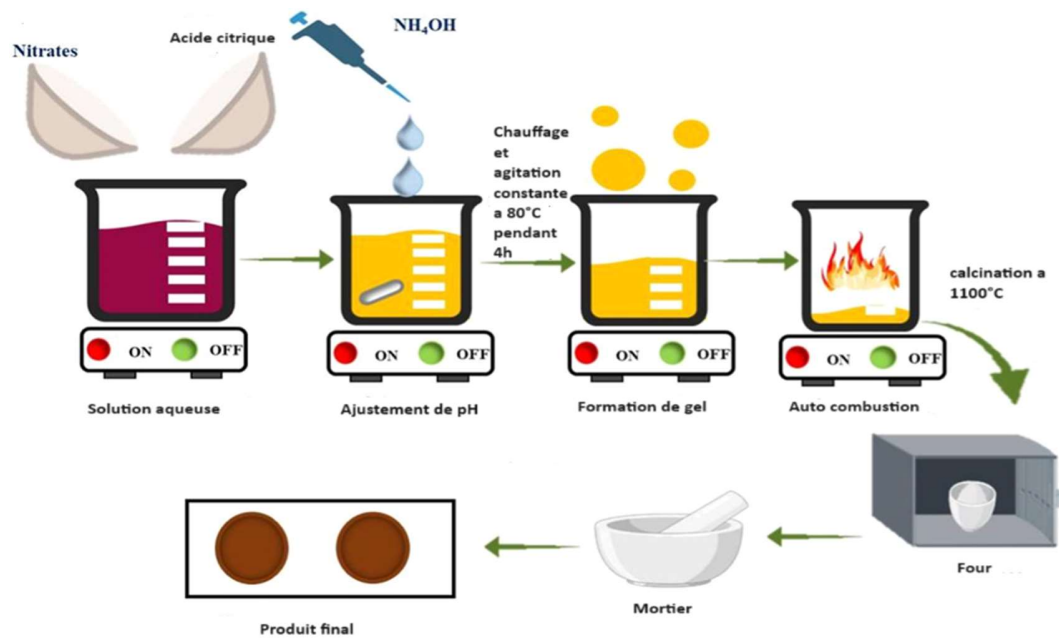


Figure I-3 : Schéma représentant la méthode sol gel auto combustion pour la synthèse des nanoferrites [19]

I.2.3 Applications des nanoferrites dans les Procédés d'oxydation avancée (POA) :

Les nanoferrites trouvent de nombreuses applications dans les secteurs de la santé et de l'environnement. En ce qui concerne l'environnement, ils sont particulièrement utiles dans les procédés d'oxydation avancée (POA), où ils jouent un rôle crucial en tant que catalyseurs. Ces procédés permettent de décomposer efficacement les contaminants organiques et inorganiques dans les eaux usées. Les nanoferrites sont utilisés pour la purification de l'eau et le traitement des eaux usées, où ils facilitent la décomposition des colorants organiques et inorganiques. En plus de leur application dans les POA pour le traitement de l'eau, les nanoferrites sont également employés dans la dépollution de l'air, où ils détectent et traitent les polluants atmosphériques. [20].

I.3 Procédés d'oxydation avancée

Au cours des deux dernières décennies, de nouvelles approches respectueuses de l'environnement et efficaces pour le traitement des polluants ont émergé. Parmi celles-ci, les procédés d'oxydation avancée (POA), qu'ils soient de nature chimique ou électrochimique, jouent un rôle crucial. Ces méthodes sont spécialement conçues pour convertir les substances organiques polluantes en composés moins nocifs, prêts à être traités biologiquement ou même complètement minéralisés [21, 22].

Les procédés d'oxydation avancée (POA) sont des méthodes puissantes pour éliminer divers polluants en générant des radicaux très réactifs tels que le radical hydroxyle sur place. Leur utilité réside dans leur capacité à décomposer complètement les polluants organiques sans créer de nouveaux problèmes de déchets. Il existe généralement quatre types de POA, chacun présentant ses avantages et ses limites. Le choix du procédé approprié dépend du type de pollution, des ressources disponibles et des besoins spécifiques en matière de traitement. [23]

I.3.1 Les types de POA

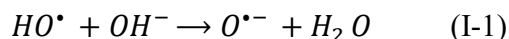
Les POA sont regroupés principalement en quatre catégories :

1. Procédés d'oxydation chimique en phase homogène ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ -Fenton et $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ -peroxonation)
2. Procédés photocatalytiques en phase homogène et/ou hétérogène ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, O_3/UV , $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ et TiO_2/UV)
3. Procédés d'oxydation sonochimique
4. Procédés d'oxydation électrochimique

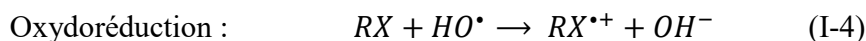
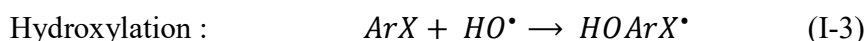
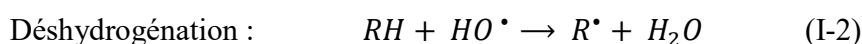
Ces technologies reposent toutes sur la production d'entités radicalaires, notamment les radicaux hydroxyles ($\bullet\text{OH}$), qui sont parmi les espèces oxydantes les plus puissantes utilisées dans le traitement des eaux et des effluents industriels [25].

I.3.2 La réactivité des radicaux libres

Le radical hydroxyle est une espèce chimique hautement réactive en raison de la présence d'un électron non apparié, ce qui le rend électrophile [24]. Le couple redox ($\bullet\text{OH}$, $\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}$) présente le potentiel d'oxydation le plus élevé de la famille de l'oxygène, Les radicaux hydroxyles ont une forte réactivité sur les composés organiques, En milieu fortement alcalin ($\text{pH} > 11,9$), ils sont convertis en leur base conjuguée $\text{O}^{\bullet-}$.



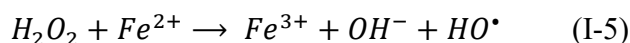
Ces radicaux sont capables de réagir avec des composés organiques, organométalliques et minéraux, principalement par les réactions suivantes :



I.4 Le Procédé Fenton :

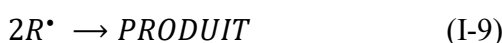
La réaction possède un fort potentiel d'oxydation, mais son utilisation pour le traitement des eaux usées n'a commencé que récemment. La capacité du réactif Fenton à produire des composés biodégradables en fait un excellent prétraitement pour les procédés biologiques. Parmi les avantages du procédé Fenton, on trouve sa simplicité et l'absence de substances nocives ou toxiques. [26,27]

La réaction du peroxyde d'hydrogène avec l'ion ferreux (Fe^{2+}) en solution aqueuse acide (réaction Fenton) produit des radicaux hydroxyles ($\bullet\text{OH}$), de puissants oxydants des polluants organiques, et des ions ferriques (Fe^{3+}), selon le mécanisme suivant : [28]



Le Fe(III) formé dans la réaction peut régénérer Fe^{2+} de différentes manières. Le Fe^{2+} régénéré réagit alors avec le peroxyde d'hydrogène, entraînant une production catalytique de radicaux hydroxyles. Les radicaux hydroxyles peuvent oxyder presque toutes les substances organiques et les transformer en dioxyde de carbone et en eau grâce à leur potentiel d'oxydation élevé, Ils sont deux fois plus réactifs que le chlore et ont le deuxième plus grand potentiel d'oxydation après le fluor. Le réactif Fenton est efficace à un pH de 2 à 4, avec un optimum à 3. À pH élevé, le fer peut précipiter sous forme d'hydroxyde. [29] [30]

Le mélange des produits organiques avec le réactif Fenton entraîne des réactions supplémentaires : [31]



- Le HO^{\bullet} déclenche la dégradation des produits organiques. Les radicaux organiques (R^{\bullet}) peuvent se combiner pour créer des dimères en l'absence d'oxygène dissous ou former des radicaux organiques (ROO^{\bullet}) en présence d' O_2 . [32]
- Les R^{\bullet} peuvent être oxydés par Fe(III) pour régénérer Fe(II) ou réduits par Fe(II) pour régénérer le substrat parent. Les réactions secondaires entre Fe(II) et les radicaux (R^{\bullet} et ROO^{\bullet}) ainsi que celles entre Fe(III) et ces radicaux affectent l'équilibre de Fe(II), principal producteur de (HO^{\bullet}). Cet équilibre influence également la vitesse de décomposition de H_2O_2 et des produits organiques. [31]
- Les radicaux hydroxyles réagissent beaucoup plus vite qu'ils ne sont générés, leur durée de vie est très courte. L'oxydation des produits organiques dépend initialement de la sélectivité des radicaux hydroxyles pour ces composés, puis de leur disponibilité pour continuer la réaction. [33]

I.4.1 Le processus de Fenton hétérogène :

L'efficacité du procédé Fenton homogène est limité par la production de boues d'hydroxydes de fer, nécessitant des traitements supplémentaires pour respecter les réglementations environnementales.

Le procédé Fenton homogène nécessite un pH étroit (2-3), demandant un conditionnement important avant et après le traitement. Les ions ferreux peuvent être désactivés par des agents complexant comme les anions phosphate et certains intermédiaires d'oxydation. De plus, il est impossible de recycler le catalyseur à la fin de la réaction, car il est dans la même phase que la solution à traiter. [34]

Dans le procédé Fenton hétérogène, les catalyseurs sont solides et le fer reste immobilisé sur les supports solides ou dans la structure du catalyseur. Cela permet de générer des radicaux hydroxyles à partir du peroxyde d'hydrogène sans précipitation d'hydroxydes de fer. En outre, malgré les limites liées à la lixiviation du fer, les catalyseurs peuvent être facilement récupérés après la réaction et restent actifs lors des opérations successives.

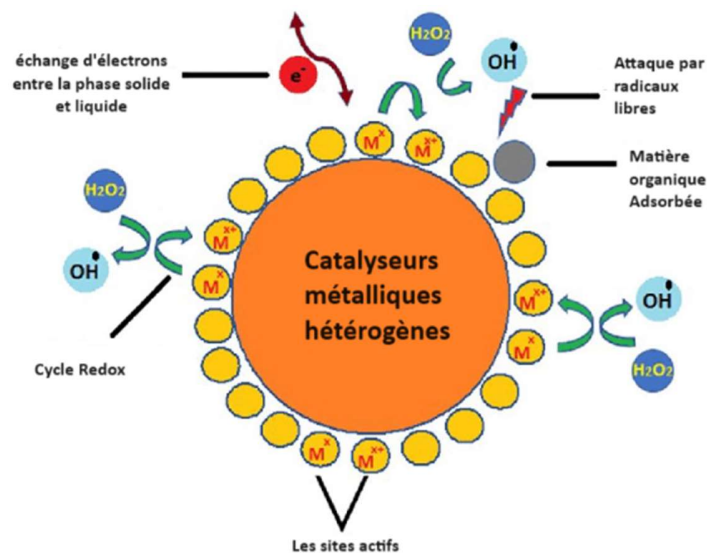


Figure I-4: Schéma représentant le Procédé Fenton hétérogène

I.4.2 Le Peroxyde d'hydrogène :

Le peroxyde d'hydrogène est un oxydant polyvalent qui fonctionne efficacement sur toute la gamme de pH ($E^\circ = 1,763 \text{ V}$ à pH 0, $E^\circ = 0,878 \text{ V}$ à pH 14). Il peut oxyder une large variété de substances inorganiques et organiques dans des conditions douces. En industrie, il est utilisé comme un agent de blanchiment efficace, remplaçant les agents chlorés. En raison de sa faible masse moléculaire, il est plus efficace que d'autres oxydants comme l'acide nitrique et l'hypochlorite de sodium. De plus, il est respectueux de l'environnement car il se décompose en eau et en oxygène, ce qui en fait l'un des oxydants chimiques les plus propres et polyvalents. [35]. Le peroxyde d'hydrogène commercial est souvent stabilisé pour éviter sa décomposition catalytique. Il ne serait pas suffisamment réactif pour détruire efficacement certains polluants organiques contrairement au H_2O_2 produit in situ. Pour augmenter son efficacité dans des applications comme la dégradation des contaminants, il est nécessaire de l'activer en le combinant avec un réactif catalytique. Cela permet d'accélérer les réactions d'oxydation. [36]

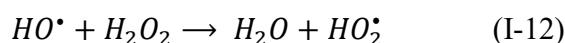
I.4.3 Les paramètres influençant le procédé Fenton :

I.4.3.1 Effet de pH :

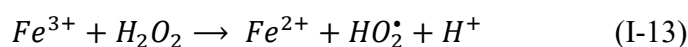
Le pH est crucial pour les procédés d'oxydation avancée, notamment le procédé Fenton. Un pH entre 2 et 4 est optimal pour dégrader les polluants organiques, car il influence la spéciation du fer et la disponibilité du métal libre, améliorant ainsi l'efficacité de la dégradation. [37]

L'efficacité de la réaction diminue à cause de trois mécanismes [38] :

1. formation de complexes ferreux.
2. augmentation de la vitesse de réaction de piégeage des HO^\bullet par H_2O_2 :

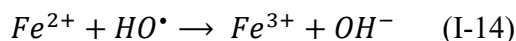


3. inhibition de la réaction de régénération des ions ferreux :



I.4.3.2 Influence de la concentration du catalyseur

De nombreuses études [39-40] ont montré qu'une forte concentration de catalyseur, notamment de Fe^{3+} , ne favorise pas une meilleure minéralisation. Une concentration élevée de fer réduit l'efficacité en raison de réactions parasites. L'équation suivante représente la réaction parasite entre HO^\bullet et Fe^{2+} [41]



I.4.3.3 Effet de température :

L'augmentation de la température accélère les réactions impliquées dans le processus d'oxydation de Fenton, mais elle entraîne également une décomposition plus rapide du H_2O_2 en oxygène et en eau, surtout au-dessus de $60^\circ C$. Bien qu'il n'y ait pas de consensus sur la température optimale, en général, des températures dépassant $60^\circ C$ ne sont pas préférées. [42]

I.4.3.4 Effet de la concentration des réactifs (rapport $[H_2O_2] / [Fe^{2+}]$)

Augmenter la concentration de fer accélère la réaction d'oxydation sans affecter le rendement, et plus de peroxyde d'hydrogène améliore l'efficacité de dégradation sans changer la cinétique. Pour une dégradation optimale et rapide, il est conseillé d'augmenter les deux réactifs. Cependant, un excès important peut entraver la réaction, car le fer ferreux et le peroxyde d'hydrogène peuvent piéger les radicaux [43].

1.4.4 Exemple d'application du procédé Fenton pour la dégradation des colorants :

- **Enhanced photo Fenton-like activity by effective and stable Al–Sm M-hexaferrite heterogenous catalyst magnetically detachable for methylene blue degradation [44]**

Dans cette étude, des hexaferrites M à base de Ba–Sr, substitués par Al–Sm (BASF-NPs), ont été fabriqués comme catalyseurs photo-Fenton efficaces via la méthode sol-gel. Des analyses ont montré que les BASF-NPs avaient une excellente performance pour la dégradation du Bleu

de Méthylène (BM), atteignant une dégradation quasi-complète en 140 minutes sous irradiation UV. Les NPs ont montré une efficacité constante sur une large gamme de pH (3-12) et pouvaient être facilement récupérées par un champ magnétique. Elles ont conservé leur performance après quatre cycles d'utilisation, démontrant une bonne réutilisabilité et stabilité.

➤ **Enhanced removal of dye from wastewater by Fenton process activated by core-shell NiCo₂O₄@FePc catalyst [45]**

Pour dégrader efficacement les colorants dans les eaux usées, un catalyseur core-shell en spinelle de nickel et cobalt enrobé de phtalocyanine de fer (NiCo₂O₄@FePc) a été créé par une méthode simple. Ce catalyseur a été analysé avec diverses techniques (MET, DRX, IRTF, SPX) et a montré une structure core-shell avec de nombreuses lacunes en oxygène et une grande surface spécifique (261,9 m²/g). Il a été démontré une activité catalytique supérieure pour la minéralisation du colorant Rhodamine B, surpassant les réactifs individuels et leurs mélanges. Son efficacité provient de la production efficace de radicaux $\bullet\text{O}_2$ et $\text{HO}\bullet$. Le catalyseur conserve ses performances en présence d'anions inorganiques, de matières organiques naturelles ou d'eau du robinet, et il est stable et réutilisable après plusieurs cycles. Ce travail ouvre des perspectives pour des catalyseurs à base de fer efficaces dans l'élimination des polluants organiques.

➤ **Flower-like magnetite nanoparticles with unfunctionalized surface as an efficient catalyst in photo-Fenton degradation of chemical dyes [46]**

Cette étude présente la synthèse de nanofleurs de magnétite (Fe₃O₄ NFs) par une méthode de coprécipitation modifiée. Ces nanofleurs ont été utilisées dans un processus photo-Fenton pour dégrader la Rhodamine B, en utilisant du percarbonate de sodium comme source de H₂O₂. Les résultats montrent une dégradation efficace de 93,6 % de la Rhodamine B avec une faible dose de nanoparticules (0,6 mg/ml) à pH 4 et une concentration de percarbonate de sodium de 8,3 mg/ml.

Les Fe₃O₄ NFs ont également montré une bonne stabilité et ont été efficaces pour dégrader le Lissamine Green B (97,3 %) et le Naphthol Green B (61,8 %). Les radicaux $\bullet\text{O}_2$ et $\text{HO}\bullet$ sont identifiés comme les principaux agents oxydants. Cependant, la fonctionnalisation de surface des nanoparticules réduit leur efficacité catalytique. Par exemple, les nanoparticules de

magnétite fonctionnalisées par le triglycol éthylène sont trois fois moins efficaces que celles non fonctionnalisées.

1.5 Impact Écologique des Colorants :

De nombreux colorants restent visibles dans l'eau même à de faibles concentrations (< 1 mg/L), contribuant ainsi à la pollution par les eaux usées résiduelles. Ces eaux, lorsqu'elles sont rejetées dans l'environnement, causent une pollution majeure, favorisent l'eutrophisation et perturbent les milieux aquatiques. De plus, la bioaccumulation de ces colorants présente un risque pour la santé humaine via la chaîne alimentaire. [47]

1.5.1 Toxicité des colorants :

La toxicité des colorants, incluant leur potentiel mortel, mutagène et cancérigène, a été largement étudiée sur divers organismes aquatiques (poissons, algues, bactéries) et mammifères. De plus, des recherches ont examiné l'impact des colorants sur l'activité des bactéries aérobies et anaérobies dans les systèmes de traitement des eaux usées [48].

Un test de mortalité sur 3000 colorants commerciaux a révélé que les colorants basiques, en particulier ceux de la famille des triphénylméthanés, sont les plus toxiques. De plus, les poissons sont relativement sensibles aux colorants acides [49].

1.5.2 Étude de la dégradation des colorants dans le domaine de la recherche :

Plusieurs colorants sont couramment utilisés comme modèles pour étudier leur dégradation par différentes méthodes. Parmi ces colorants, on trouve le bleu de méthylène, l'orange II (AO7), le violet cristal et l'acide green 25 [50-53] .

Ces colorants modèles sont choisis en raison de leurs propriétés chimiques distinctes et de leur pertinence pour simuler des scénarios réels de pollution par les colorants. Leur dégradation est étudiée par divers procédés, tels que la photocatalyse, l'oxydation avancée, l'adsorption sur des matériaux spécifiques, et les traitements biologiques.

1.5.3 Classement des colorants :

Le classement des colorants selon leur structure chimique dépend de la nature du groupe chromophore [54]:

- Les colorants azoïques
- Les colorants indigoïdes
- Les colorants xanthène
- Les phtalocyanines
- Les colorants anthraquinoniques :

Notre travail porte sur la dégradation d'un colorant anthraquinonique, l'Acid Green 25 (AG 25), par le procédé Fenton avancé hétérogène. Pour cela, nous avons opté pour un plan d'expérience qui consiste à optimiser les conditions réactionnelles en variant plusieurs paramètres clés tels que la concentration du peroxyde d'hydrogène, le dosage du catalyseur et le temps de contact, afin de maximiser l'efficacité de dégradation du colorant.

1.6 Plan d'expérience :

Définition : Les plans d'expériences sont une méthode efficace car ils permettent de manipuler simultanément les niveaux d'un ou plusieurs facteurs à chaque essai, qu'ils soient discrets ou continus. Cette approche réduit le nombre d'expériences nécessaires tout en explorant un large éventail de facteurs. De plus, elle facilite la détection des interactions entre ces facteurs, l'identification des paramètres optimaux par rapport à une réponse spécifique, et simplifie la modélisation des résultats obtenus. [55]

L'objectif essentiel dans l'utilisation des plans d'expériences est de minimiser le nombre d'essais tout en conservant une précision suffisante dans les résultats obtenus. Plusieurs ouvrages traitent de cette méthode, notamment celui de l'association Expérimentiez, qui propose une explication détaillée des plans d'expériences. Ce livre comprend également une bibliographie annotée pour guider les chercheurs dans la recherche des informations nécessaires. [56]

Rapport aux méthodes traditionnelles d'expérimentation [57] :

- Diminution du nombre des tests expérimentaux

- L'étude d'un important nombre de facteurs
- Identifier les interactions éventuelles entre les différents facteurs.
- Les résultats peuvent être facilement modélisés.
- Obtenir des résultats précis et fiables.

Il y a plusieurs catégories de plans d'expériences, qui peuvent être classées en deux principales familles :

1.6.1 Plan de criblage :

Le "plan de criblage" est reconnu comme un plan essentiel en raison de sa capacité à évoluer directement vers un plan factoriel complet, un plan de réponse de surface ou un plan de résolution IV en une seule étape. Cette caractéristique en fait une approche expérimentale concluante et polyvalente. [58]

Il est composé de :[59]

- Plans à un facteur à la fois
- Plans factoriels fractionnaires
- Plans sursaturés
- Plans factoriels complets

1.6.2 Plans de modélisation :

[59]

- Plans factoriels complets
- Plans non conventionnels
- Plans composites centré
- Plans de Doehlert

- Plans de Box-Behnken
- Plans de Roquemoire
- Plans D-optimaux
- Plan de mélange
- Plan de plaquette et burmane

1.6.3 Terminologie [60-62]:

- **La réponse** : Une réponse implique la mesure des performances du système étudié.
- **Les facteurs** : Les paramètres que l'on modifie lors des essais sont censés affecter la variation de la réponse.
- **Domaine d'un facteur** : En règle générale, un facteur est ajusté sur une échelle entre deux extrêmes : la borne inférieure et la borne supérieure. Dans les plans d'expériences, un facteur est généralement défini pour varier entre un niveau bas (souvent noté -1) et un niveau haut (souvent noté +1). Le domaine de variation d'un facteur représente l'ensemble des valeurs qu'il peut prendre entre son niveau bas et son niveau haut.
- **Domaine d'étude** : Chaque facteur est représenté par un axe orienté sur lequel il varie. Si deux facteurs sont étudiés, le deuxième est également représenté par un axe gradué, orienté orthogonalement par rapport au premier. La combinaison des domaines de variation de chaque facteur définit le domaine d'étude.
- **Interaction** : L'interaction se produit lorsque l'effet d'un facteur sur une variable de réponse varie en fonction du niveau d'un ou plusieurs autres facteurs. Cela indique que l'effet principal d'un facteur sur la réponse est conditionné par le niveau d'un autre facteur.
- **La matrice** : La matrice d'expérience décrit les essais à réaliser. Le terme "essai" est souvent assimilé à un "point d'expérience" lorsqu'on utilise une représentation tabulaire des plans d'expérience. D'autres termes tels que "traitement",

"combinaison" ou "expérience" peuvent également être employés pour désigner un essai.

1.6.4 Box Behnken :

1.6.4.1 Définition :

En 1960, Box et Behnken ont introduit des plans permettant de construire directement des modèles du second ordre. Chaque facteur est défini à trois niveaux : -1, 0 et +1. Ces plans sont simples à utiliser et suivent une progression logique. On peut initialement étudier k facteurs, puis en ajouter d'autres sans perdre les résultats des essais précédents.

Le plan de Box-Behnken le plus connu est celui à trois facteurs. Dans ce plan, les points expérimentaux sont situés au milieu des arêtes de chaque côté du cube, totalisant douze essais. On peut également inclure un ou plusieurs points centraux additionnels, souvent choisis à trois ou quatre points au centre. Ces essais sont typiquement organisés dans une matrice d'expérience. [63]

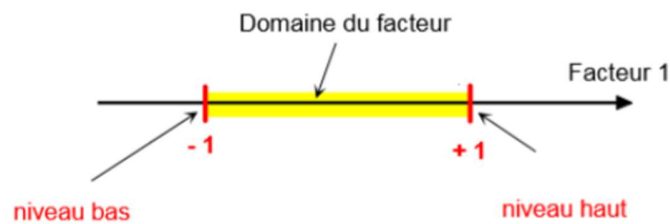


Figure I-5: Domaine de variation des facteurs

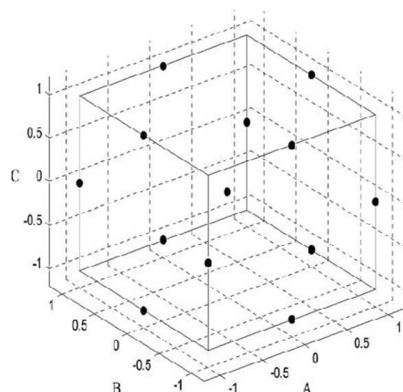


Figure I-6 : Disposition géométrique des points expérimentaux dans un plan de Box-Behnken à trois facteurs

1.6.4.2 Avantage du modèle Bon Behnken :

Le modèle de Box-Behnken permet de réduire le nombre d'essais nécessaires, ce qui économise du temps et des ressources en expérimentation. Il sélectionne des points expérimentaux qui évitent les combinaisons extrêmes des niveaux de facteurs, réduisant ainsi les risques de réponses peu satisfaisantes. Cette approche est particulièrement utile lorsque certaines combinaisons sont difficiles ou impossibles à tester. Le plan de Box-Behnken est largement utilisé dans divers domaines scientifiques, notamment en chimie, tels que la chimie analytique, la spectrophotométrie et la chromatographie, visant à optimiser différents processus chimiques et physiques. [64]

1.6.4.3 La conception du plan Box-Behnken :

Le plan de Box-Behnken pour trois facteurs est structuré autour d'un cube où les points expérimentaux sont positionnés au milieu des arêtes. Typiquement, ce plan comprend douze essais initiaux, auxquels peuvent s'ajouter un ou plusieurs points centraux. Il est conçu selon le critère d'optimisation d'isovariance par rotation, assurant une erreur de prédiction uniforme pour tous les points situés sur une sphère centrée à l'origine du domaine expérimental. Le plan le plus courant de Box-Behnken pour trois facteurs inclut ainsi quinze essais au total, avec douze points sur les arêtes du cube et trois points au centre. [65, 66]

N° d'essai	Facteur 1	Facteur 2	Facteur 3
01	1	1	0
02	1	-1	0
03	-1	1	0
04	-1	-1	0
05	1	0	1
06	1	0	-1
07	-1	0	1
08	-1	0	-1
09	0	1	1
10	0	1	-1
11	0	-1	1
12	0	-1	-1
13	0	0	0
14	0	0	0
15	0	0	0

Tableau I-1: Plan de Box behnken pour 3 facteurs

La méthodologie des surfaces de réponses (RSM) permet de créer un modèle de régression polynomiale de second ordre (modèle mathématique) :

$$Y = a_0 + \sum_{i=1}^N a_i x_i + \sum_{i=1, j>i}^N a_{ij} x_i x_j + \sum_{i=1}^N a_i x_i^2 + e \quad (I-15)$$

1.7 Conclusion :

Les nanoferrites représentent des matériaux innovants particulièrement précieux dans le domaine environnemental, notamment pour le traitement des eaux contaminées. Lorsqu'ils sont combinés avec des procédés d'oxydation avancée (POA), ils montrent des résultats prometteurs pour l'élimination efficace de polluants persistants, comme les colorants. L'utilisation de plans

d'expérience permet de réduire le nombre d'essais nécessaires pour mener à bien ces études, ce qui entraîne des économies de temps, de coûts et de matériaux. Cette approche méthodologique optimisée offre une voie efficace pour explorer et développer les applications des nanoferrites dans le traitement environnemental.

Chapitre II :

Matériel et méthodes et Résultats et discussion

II.1 Introduction

Notre étude vise à traiter une solution contenant le colorant anthraquinone, l'Acid Green 25, en utilisant le processus de Fenton avec des nanoferrites. L'objectif est d'évaluer l'efficacité de nanoferrites synthétisés par deux méthodes différentes. L'axe de recherche sur les nanoferrites et leurs applications constitue un pilier fondamental au laboratoire de recherche (STEVA) pour le développement de technologies innovantes de traitement des eaux, notamment pour l'élimination efficace des colorants organiques persistants à travers des procédés avancés comme la photocatalyse, le Fenton-like et différents couplages de procédés.

La première étape de notre travail consiste à synthétiser une gamme de nanoferrites et de les appliquer au traitement du colorant Acid Green 25, suivie d'une caractérisation des matériaux élaborés. La caractérisation ne fera pas l'objet de ce mémoire. Nous avons adopté une approche systématique basée sur un plan d'expériences de type Box Behnken. Cette méthode permet de minimiser le nombre d'expériences nécessaires tout en explorant efficacement l'ensemble de l'espace expérimental.

Cette section décrit les matériaux et méthodes utilisés dans notre étude. Nous présentons le polluant de l'étude et les réactifs utilisés. Nous présentons également le dispositif expérimental. La méthodologie expérimentale est mentionnée, incluant le procédé Fenton, l'analyse spectrophotométrique UV-Visible et le plan d'expérience. Et résultats et discussion pour les expériences réalisées avec interprétations.

II.2 Matériel et méthodes :

II.2.1 Acide Green 25 (AG25)

L'acide green 25, ou GREEN ACID 25 (AG25), est un colorant fréquemment employé dans l'industrie, il est proposé comme colorant direct dans les teintures capillaires semi-permanentes, à une concentration maximale de 0,3 % dans le produit cosmétique fini [69]. L'AG25, notamment dans les domaines textiles et pharmaceutiques. Il appartient à la famille des colorants anthraquinoniques et se présente sous forme de poudre de couleur vert foncé. Cette substance est soluble dans l'eau et ne possède aucune odeur particulière.

Bien qu'il soit répertorié dans l'Annexe IV de la Directive Cosmétique et autorisé dans d'autres produits cosmétiques, les informations disponibles sont insuffisantes pour évaluer l'utilisation sûre de cette substance. Par conséquent, il est nécessaire de trouver un traitement pour son élimination. [67]

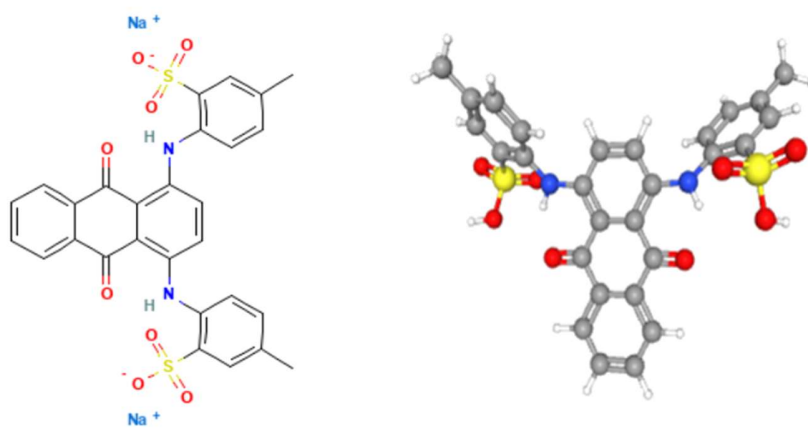



Figure II-1: Acid green 25 2D and 3D structure

Tableau II-1 : les principales caractéristiques physico-chimiques de ce colorant du AG25

Nom	Acid Green 25
Famille	Anthraquinonique
Formule	<u>$C_{28}H_{20}N_2Na_2O_8S_2$</u>
Masse molaire	622.58 g/mol
Couleur	Vert
Longueur d'onde (nm)	643
Teneur en colorant (%)	75
Sécurité chimique	 <p>Nocif ou irritant Danger pour l'environnement</p>

II.2.2 Méthodes d'analyse

Spectrophotomètre :

La spectrophotométrie constitue une méthode d'analyse quantitative qui implique la mesure de l'absorbance ou de la densité optique d'une substance chimique, généralement en solution. Elle repose sur la différence entre la lumière incidente et la lumière transmise à travers la solution. Ces mesures sont effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre. Lorsque la lumière d'une intensité initiale traverse la solution, une partie est absorbée par le soluté, tandis que le reste est transmis avec une intensité I inférieure à l'intensité initiale. L'absorbance est une valeur positive et sans unité. Selon la loi de Beer-Lambert, plus une espèce est concentrée, plus elle absorbe de lumière dans les limites de la proportionnalité énoncées.

La loi de Beer-Lambert :

$$A = \log (I_0/I) = \varepsilon \cdot C \cdot \ell \quad (\text{II-1})$$

A : Absorbance.

C : Concentration de l'échantillon.

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

ℓ : épaisseur de la cuve (cm).

I_0 : rayonnement incident.

Pour cette étude, le spectrophotomètre employé était un OPTIZEN 2120UV. Nous avons utilisé une cellule en quartz d'une épaisseur de 1 cm pour les mesures. Les concentrations résiduelles après traitement ont été évaluées en interprétant les valeurs d'absorbance de l'échantillon à la longueur d'onde maximale à partir des courbes d'étalonnage.



Figure II-2: Spectrophotomètre OPTIZEN 3220U

II.2.3 Courbe d'étalonnage :

Nous avons utilisé la même approche pour tous les composés étudiés : tout d'abord, nous avons préparé une solution mère à une concentration spécifique. Ensuite, à partir de cette solution mère, nous avons réalisé une série de dilutions successives pour obtenir des solutions étalons de concentrations précisément définies. C'est ainsi que nous avons établi la courbe d'étalonnage de l'AG 25. Les résultats sont présentés ci-dessous. [68]

Tableau II-2 : variation des ABS en fonction des concentrations

C ($\mu\text{mol/L}$)	0	5	10	20	40	80	100
ABS	0	0.067	0.151	0.202	0.392	0.809	1

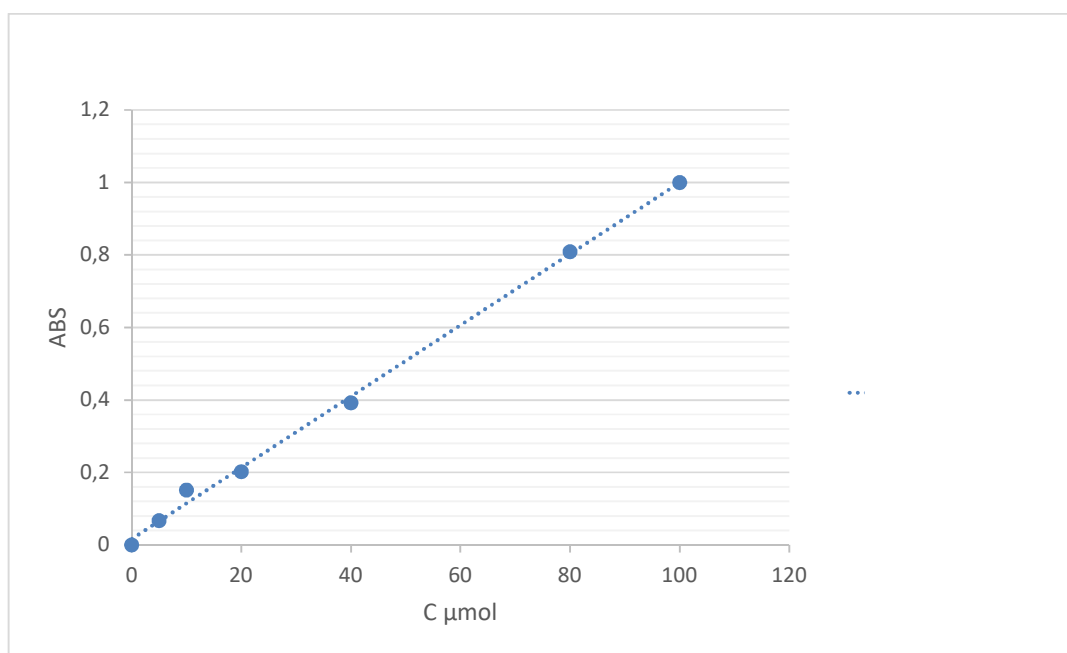


Figure II-3 : La courbe d'étalonnage pour l'AG25

La régression linéaire a produit l'équation $Y = 0,01x$ avec un coefficient de détermination $R^2=0,9977$, indiquant un excellent ajustement linéaire. Cette équation est utilisée pour calculer les concentrations inconnues.

II.2.4 Partie expérimentale :

Les expériences ont été menées en utilisant un volume de 100 ml de solution colorée contenant une concentration spécifique en AG25. L'objectif principal est d'analyser l'effet de la concentration des nanoferrites, du peroxyde d'hydrogène et du temps de contact sur les résultats obtenus. Les matériaux utilisés pour éliminer l'AG25 sont des nanoferrites élaborés au laboratoire STEVA et que nous appellerons M1 et M2. Les tests préliminaires ont tous été réalisés avec le matériau M1.

II-2.4.1 Equilibre adsorption désorption

Pour mener nos expériences, nous avons commencé par prélever un volume de 100 ml de la solution colorée. Ensuite, nous avons ajouté la quantité nécessaire de nanoferrites M1, proportionnelle à la concentration désirée, à cette solution. Une fois cette étape terminée, nous avons ajusté le pH de la solution à 3. En laissant la solution dans l'obscurité pendant 30 minutes, nous avons permis aux processus d'adsorption et de désorption d'atteindre l'équilibre.

II.2.4.2 Couplage Fenton-Nanoferrites M1 par un plan d'expériences de type Box Behnken

Choix des facteurs :

Étude de 15 expériences et de trois points centraux pour les paramètres sélectionnés : concentration du matériau M1 (variant de 0,1 à 0,5 g/L), concentration H₂O₂ (variant de 0,5 à 3 mM), et temps de contact (de 30 à 60 minutes) à une température constante de 25°C. Le tableau ci-dessous présente les variables indépendantes et leurs niveaux.

Tableau II-3 : Les facteurs influençant le procédé

Facteurs/ Niveau	Niveau bas (-1)	Niveau Moyen (0)	Niveau Haut (+1)
[M1] g/l	0,1	0,3	0,5
[H ₂ O ₂] mM	0,5	1,75	3
Temps min	30	45	60

Après avoir entré les données dans le logiciel, la matrice suivante a été générée :

Tableau II-4: Matrice donnée par le plan Box Behnken

Expériences	[M1]	[H ₂ O ₂]	Temps	Y
1	-1	-1	0	
2	+1	-1	0	
3	-1	0	+1	
4	-1	+1	0	
5	+1	0	-1	
6	0	-1	+1	
7	+1	+1	0	
8	0	0	0	
9	0	+1	-1	
10	0	-1	-1	
11	0	0	0	
12	+1	0	+1	
13	-1	0	-1	
14	0	0	0	
15	0	+1	+1	

[M1] : représente la dose du catalyseur pour le matériau 1

[H₂O₂] : concentration du peroxyde d'hydrogène

Y : représente la réponse ou le pourcentage de décoloration

II.2.4.3 Expériences tests Fenton :

Après que la solution ait atteint un équilibre d'adsorption-désorption, nous avons introduit les quantités nécessaires de peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) selon les paramètres définis. Ensuite, nous avons laissé la réaction se dérouler pendant les durées spécifiées par le plan d'expériences.

Pour le point optimal obtenu, nous avons réalisé différents traitements Fenton et photo-Fenton en utilisant la lumière du soleil avec un indice UV compris entre 6 et 7 pour les matériaux M1 et M2.

Pour les expériences photo-Fenton, nous avons d'abord laissé la solution dans l'obscurité sous agitation pour atteindre l'équilibre d'adsorption-désorption. Ensuite, nous avons ajouté le H₂O₂ et exposer la solution à la lumière du soleil pendant un temps optimal déterminé par le plan d'expérience.

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

Taux de décoloration =

$$R(\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} * 100 = [(Abs_i - Abs_f) / Abs_i] \times 100 \text{ Où (II-2)}$$

Abs_i et Abs_f sont respectivement les valeurs d'absorbance de l'AG25 avant et après le traitement.

et C₀ : concentration initiale.

C_t : concentration à instant (t).

Les résultats ont été exprimés par des figures représentant la concentration normalisée :

$$(C/C_0) = f(t) \quad \text{(II-3)}$$

II.3 Résultats et discussion : Effet de la variation des concentrations des nanoferrites M1 sur l'élimination d'AG25 dans l'obscurité :

L'objectif de ces expériences est d'étudier le comportement des nanoferrites M1 avec l'AG 25 a un pH égal à 3. Dans le processus de Fenton, un ajustement du pH vers la zone acide est déterminant pour une réaction optimale. L'optimum se situe généralement autour d'un pH de 3. [69]

Des tests ont été réalisés dans des conditions d'obscurité avec prélèvement d'échantillons et mesure d'absorbances aux temps suivants : 10, 15, 20, 30, 45, et 60 minutes. Ces expériences ont été menées avec différentes doses de M1 donnée par le plan d'expérience, à savoir 0.1 g/l, 0.3 g/l et 0.5 g/l.

En mesurant l'absorbance de l'AG 25 pour ces différentes temps et concentrations de matériau M1, on peut observer comment l'adsorption évolue avec le temps et comment elle est influencée par la concentration de matériau M1 dans la solution.

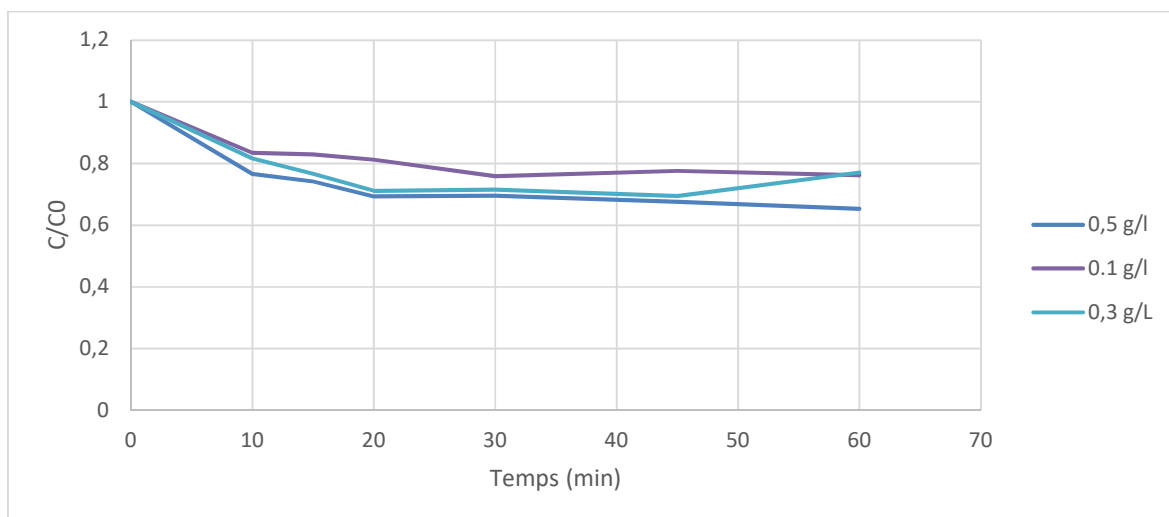


Figure II-4: Variation des C/C_0 en fonction du temps pour les différentes doses de nanoferrites

La figure II.4 montre la variation du rapport C/C_0 en fonction du temps (en minutes) pour différentes concentrations de nanoferrites exprimées en g/L.

- Pour toutes les concentrations de nanoferrites, le rapport C/C_0 diminue rapidement au début (entre 0 et 10 minutes), ce qui indique une adsorption rapide d'AG25. Après cette phase initiale, les courbes se stabilisent avec une légère augmentation, indiquant que l'efficacité de la diminution du contaminant ralentit ou atteint un maximum.
- La concentration de 0,5 g/L montre une adsorption plus prononcée, suggérant qu'une concentration plus élevée de nanoferrites est plus efficace pour adsorber l'AG25 avec des pourcentages de décoloration d'environ 34% après 60 minutes de temps de contacte.
- La concentration la plus faibles (0,1 g/L) montre une diminution moins prononcée et des valeurs de C/C_0 plus élevées, indiquant une efficacité moindre avec un pourcentage de décoloration de 23% après 60 minutes de temps de contacte.
- La concentration de 0,3 g/L montre une adsorption efficace d'AG25 mais avec une légère augmentation vers la fin avec un pourcentage de décoloration autour de 25% après 60 minutes de temps de contacte.

En résumé, la courbe indique que l'augmentation de la concentration de nanoferrites tend à améliorer l'efficacité d'adsorption d'AG25, avec la concentration de 0,5 g/L offrant la meilleure performance parmi les doses testées.

II.3.2 Effet de la variation des concentrations d' H_2O_2 sur l'élimination de colorant AG25 dans l'obscurité :

L'objectif de ces expériences est d'étudier l'interaction entre le H_2O_2 et l'AG 25 à un pH de 3. Pour ce faire, des essais ont été effectués dans des conditions d'obscurité, avec prélèvement d'échantillons et mesure de l'absorbance à différents intervalles de temps : 10, 15, 20, 30, 45 et 60 minutes. Ces expériences ont été menées à différentes concentrations de H_2O_2 , telles que

spécifiées par le plan d'expérience : 0.5 mM, 1.75 mM et 3 mM. Ces expériences permettent d'étudier l'interaction entre le H₂O₂ et l'AG 25.

En analysant l'absorbance de l'AG 25 à divers temps de contact et concentrations de H₂O₂, nous pouvons suivre l'évolution de la réaction en fonction du temps et observer comment elle est influencée par la concentration de H₂O₂ dans la solution.

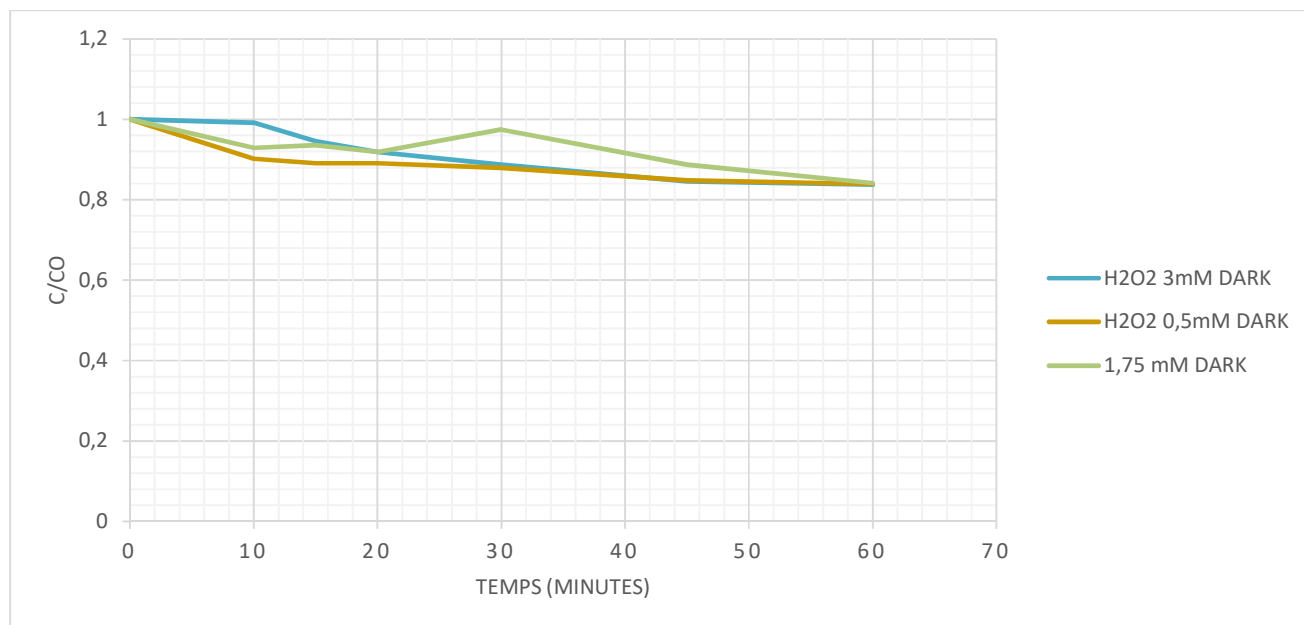


Figure II-5 : Variations des C/C_0 en fonction du temps pour les différentes concentrations du H₂O₂

La figure II.5 illustre la variation du rapport C/C_0 en fonction du temps pour différentes concentrations de peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) à l'obscurité. Le C représente la concentration de la substance à un moment donné, C₀ est la concentration initiale.

- Pour les trois concentrations (0,5 mM, 1,75 mM et 3 mM), au cours des 10 premières minutes, le rapport C/C_0 diminue légèrement, il en est de même pour la concentration d'AG25.
- **0,5 mM** : montre une décoloration faible et régulière du rapport C/C_0 tout au long de la période de 60 minutes, avoisinant la valeur de 15%.

- **1,75 mM** : affiche une légère diminution au début, suivie d'une petite augmentation autour de 30 minutes, puis se stabilise et diminue progressivement de manière insignifiante, se terminant autour de 16,14%.
- **3 mM** : diminue légèrement au début, suivi par des augmentations et diminutions se stabilisant enfin autour de 16,28% à la fin de la réaction.
- La concentration de 0,5 mM semble être la plus efficace pour réduire le rapport C/C_0 , réduisant constamment la concentration.
- Les concentrations plus élevées dans le rapport C/C_0 , indiquent une instabilité ou des taux de réaction variables à ces concentrations.

Ces données montrent que, bien que le peroxyde d'hydrogène seul est inefficace pour réduire la concentration d'AG25. Les concentrations plus faibles (0,5 mM) ont donné moins d'oscillations du rapport C/C_0 , ce qui pourrait fournir une décoloration intéressante en fonction du temps à l'obscurité.

Les réactifs du procédé Fenton, à savoir le catalyseur (M1) et l'oxydant (H_2O_2), ne sont pas efficaces lorsqu'ils sont utilisés individuellement. Pour le traitement, il est nécessaire de les mélanger, comme cela a été fait dans les expériences suivantes en utilisant un plan d'expérience.

II.2.4 Matrice d'expériences :

Tableau II-5 : matrice BOX behnken Après remplissage des résultats et calcul des erreurs

[M1]	[H2O2]	Temps	Y(%)	Y Prévus (%)	Erreur
-1	-1	0	65,4096229	66,8098184	2,14065678
+1	-1	0	56,2421185	55,3915807	1,51227918
-1	0	+1	68,9480355	68,3983778	0,79720572
-1	+1	0	75,0315259	74,1524758	1,17157427
+1	0	-1	88,5931559	88,0720104	0,58824575
0	-1	+1	67,7503251	68,0797175	0,48618567
+1	+1	0	85,2459016	85,3153005	0,08141026
0	0	0	89,1089109	88,7795185	0,36965144
0	+1	-1	88,3807169	89,2312548	0,96235681
0	-1	-1	76,6378245	77,5168745	1,14701854
0	0	0	70,2154626	70,7366081	0,74220899
+1	0	+1	80,9885932	81,5382508	0,67868531
-1	0	-1	84,7142857	83,3140902	1,65284464
0	0	0	85,3	85,3153005	0,01793734
0	+1	+1	85,4	85,3153005	0,09917969

- Pour assurer la validité de nos données expérimentales et garantir la cohérence de nos résultats, nous avons répliqué le point central de l'expérience à trois reprises. Chaque fois que nous avons mené les expériences selon le plan établi, nous avons mesuré le pourcentage de dégradation de chaque échantillon, ce qui représente notre réponse Y.
- Afin de déterminer l'exactitude de nos prévisions basées sur le plan de Box-Behnken, nous avons utilisé une équation pour calculer l'erreur entre les valeurs expérimentales de Y et les valeurs prévues. Cette équation a été implémentée dans Excel pour effectuer ces calculs :

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

- D'après les résultats des calculs d'erreur obtenus, il est observé que les valeurs d'erreur entre les valeurs expérimentales de Y et les valeurs prévues sont généralement autour de 5%. Cette constatation confirme que le plan de Box-Behnken prédit notre modèle avec précision.

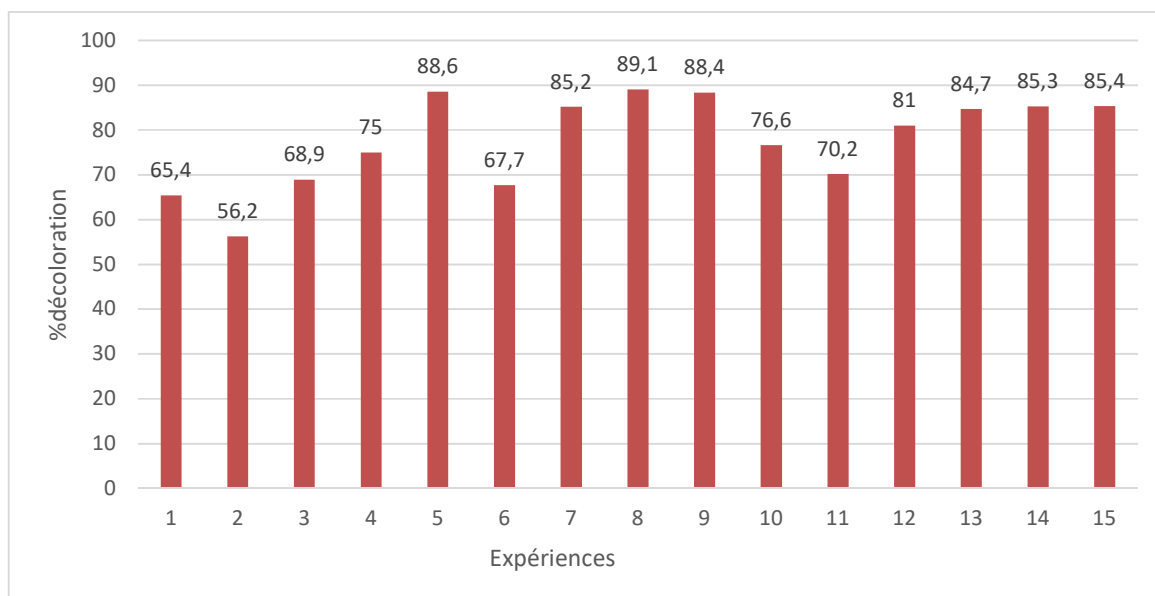


Figure II-6: Diagramme représentant les pourcentages obtenus pour les différentes expériences

Les résultats des 15 expériences réalisées ont montré des pourcentages de dégradation de l'AG25 variant entre 56% et 89%. Le pourcentage le plus élevé, atteignant 89%, a été observé lors de l'expérience 8. Ensuite, l'expérience 5 a enregistré un pourcentage de dégradation de 88,6%, tandis que l'expérience 9 a obtenu un pourcentage de 88,4%. Les autres expériences ont montré des résultats décroissants, avec l'expérience 2 représentant le pourcentage le plus bas de décoloration à 56,2%.

II.3.4 Ajustement des valeurs observées avec les valeurs prévues

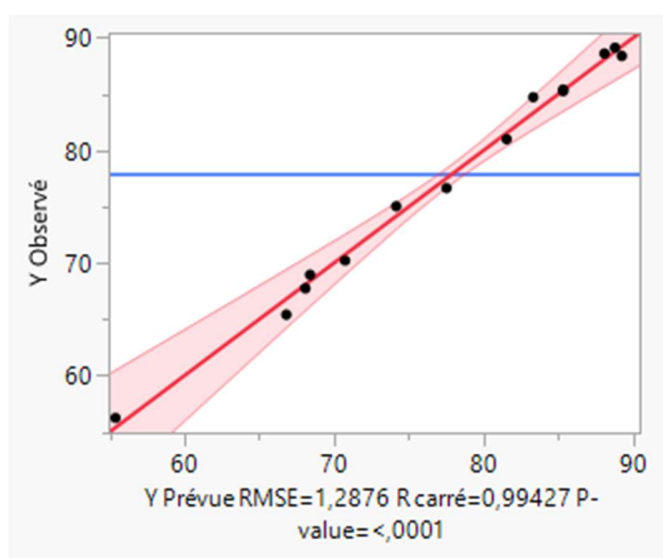


Figure II-7: Graphique des valeurs observées en fonction des valeurs prévues

Une valeur de R² de 99,42% indique que le modèle mathématique ajusté aux données expérimentales correspond très étroitement au modèle théorique prévu. En d'autres termes, il y a une très forte corrélation entre les valeurs prédites par le modèle et les valeurs observées dans l'expérience.

II-3-5 Résumé des effets :

D'après le diagramme du résumé des effets, qui synthétise l'impact des différents paramètres étudiés, il est montré que la dose de M1 et la température se distinguent comme des facteurs

particulièrement significatifs. Cela sous-entend que des variations dans ces deux paramètres peuvent induire des variations notables dans la réponse mesurée.

En revanche, la dose de peroxyde d'hydrogène semble exercer une influence moindre par rapport aux deux autres paramètres. Cela implique que bien que la variation de cette concentration puisse encore avoir un impact sur la réponse, cet impact est moins prononcé que celui observé avec la dose de M1 et le temps.

Tableau II-6: résumé des effets

Source	Logworth		P-value
[M1](0,1,0,5)	5,284		0,00001
TEMPS(30,60)	4,856		0,00001
[M1]*[M1]	3,483		0,00033
TEMPS*TEMPS	3,322		0,00048
H2O2*H2O2	2,017		0,00962
H2O2*TEMPS	1,737		0,01833
[M1]*TEMPS	1,387		0,04098
[M1]*H2O2	1,325		0,04736
H2O2(0,5,3)	1,158		0,06943 ^

L'analyse de la variance (ANOVA) montre que le modèle est significatif (P-value = 0.0001).

II-3-6 Estimation des coefficients :

Tableau II-7: résumé des effets

Terme	Estimation	Erreur Standard	T ratio	Prob
Constante	85,315301	0,743417	114,76	0001
[M1](0,1,0,5)	9,3010182	0,455248	20,43	0001
H ₂ O ₂ (0,5,3)	1,0488823	0,455248	2,30	0,0694
TEMPS(30,60)	7,6188188	0,455248	16,74	0001
[M1]* H ₂ O ₂	1,6838318	0,643818	2,62	0,0474
[M1]*TEMPS	-1,761629	0,643818	-2,74	0,0410
H ₂ O ₂ *TEMPS	2,2179975	0,643818	3,45	0,0183
[M1]*[M1]	-5,84139	0,670107	-8,72	0,0003
H ₂ O ₂ * H ₂ O ₂	-2,728125	0,670107	-4,07	0,0096
TEMPS*TEMPS	-5,400864	0,670107	-8,06	0,0005

II.3.6.1 Effet linéaire :

Les résultats de cette étude indiquent clairement que certains facteurs influent de manière significative sur le processus de décoloration par procédé Fenton nanoferrites/H₂O₂. En particulier, la dose du catalyseur M1 (X1) et le temps (X3) sont des variables qui démontrent une influence hautement significative, avec une probabilité de 0,0001. Cela indique que la quantité de catalyseur et la durée du processus ont un impact notable sur l'efficacité de la décoloration.

Cependant, le facteur X2, qui représente la concentration du H₂O₂, ne semble pas avoir une influence significative, avec une probabilité de 0,0694. Cela implique que des variations dans la concentration de peroxyde d'hydrogène ne semblent pas entraîner des changements significatifs dans le processus.

II.3.6.2 Effet d'interaction :

Les résultats obtenus révèlent que l'interaction entre la concentration de H₂O₂ (X₂) et le temps (X₃) présentent des effets significatifs sur le processus. De plus, les interactions entre la dose de M1 et le temps (X₁-X₃), ainsi qu'entre la dose de M1 et la concentration de H₂O₂ (X₁-X₂), sont également significatives, avec des P-valeurs de 0,0183, 0,041 et 0,0474 respectivement.

II.3.6.3 Effet quadratique :

Les résultats de cette étude mettent en évidence plusieurs effets significatifs des facteurs considérés. L'effet quadratique du temps (X₃X₃) et de la dose de M1 (X₁X₁) sont tous deux hautement significatifs, avec des probabilités de P=0,0005 et 0,0003 respectivement. De plus, l'effet quadratique de la concentration de H₂O₂ (X₂*X₂) est également significatif, avec une probabilité de 0,0096.

En conclusion, ces résultats montrent que la dose de M1 et le temps sont des facteurs très significatifs dans le processus étudié, avec des effets quadratiques prononcés.

II-3.7 Profilur de prévision :

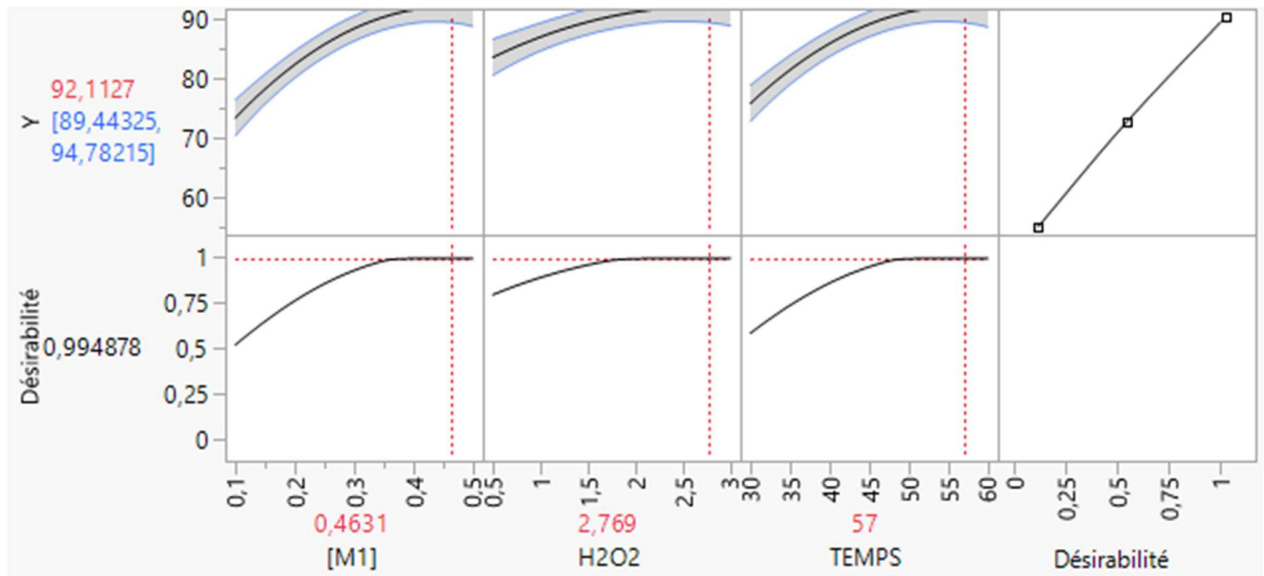


Figure II-8: le profilur de prévision

Le profileur de prévision est un outil puissant pour déterminer les conditions optimales d'un processus en variant les facteurs dans des intervalles donnés et en observant leur effet sur la réponse, qui dans ce cas est le pourcentage de décoloration de l'AG25. le point optimal a été identifié grâce au plan expérimental, montrant une dose de nanoferrites M1 de 0,4631 g/l, une concentration de H₂O₂ de 2,769 mM, et un temps de réaction optimal de 57 minutes.

D'après le profileur de prévision :

En utilisant le profileur, il est possible de visualiser comment le pourcentage de décoloration varie en fonction des valeurs des facteurs. Dans ce cas, les intervalles de prédiction montrent que le pourcentage de décoloration varie entre 89,44% et 94,78%.

La désirabilité maximisée, qui s'approche de 1 avec une valeur de 99,48%, indique à quel point les conditions optimales sont proches de l'objectif de décoloration maximal.

Pour confirmer le point obtenu on a refait la même expérience trois fois pour le matériau M1 et M2 les résultats sont mentionnées dans le tableau suivant :

Tableau II-8: les pourcentages de décoloration pour le point optimal

Expérience	01	02	03
Le pourcentage de décoloration pour M1	95,48	95,86	93,48
Le pourcentage de décoloration pour M2	81,37	80,31	79,92

II.3.8 Comparaison de l'efficacité des matériaux et traitement dans la décoloration d'AG25 dans de différentes conditions :

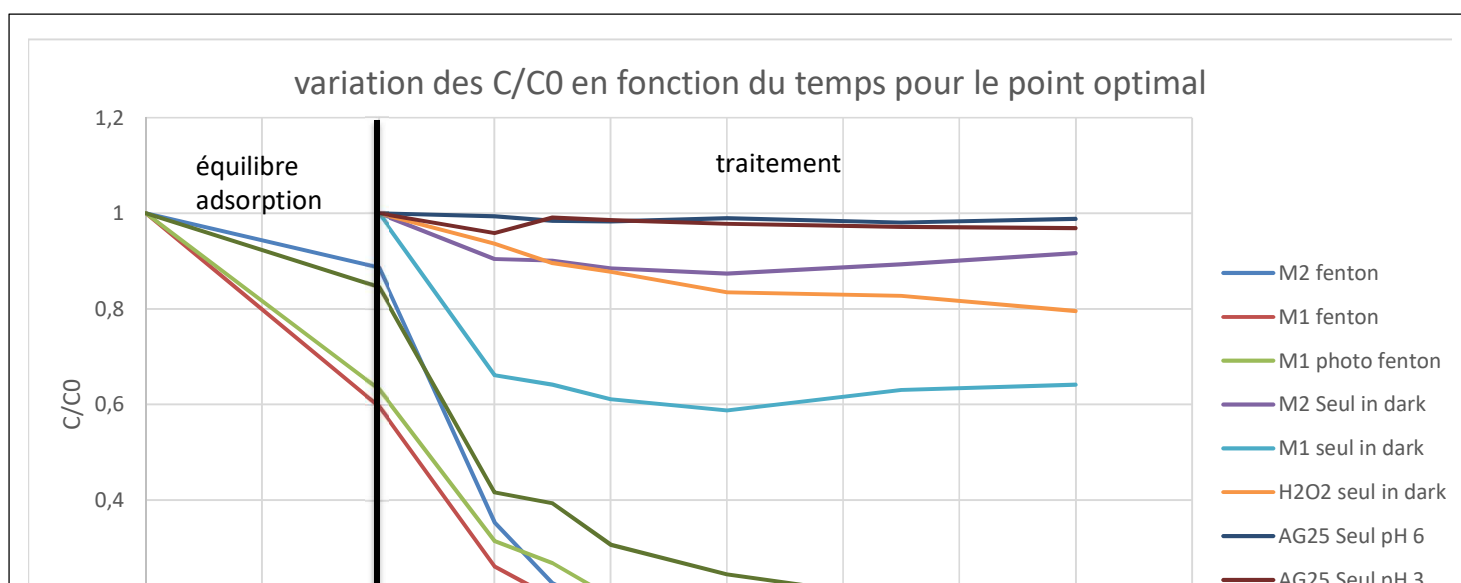


Figure II-9: variation du rapport C/C_0 en fonction du temps au point optimal pour les matériaux M1 et M2

- **AG25 seul à pH 3 et 6 :** les résultats montrent clairement qu'il n'y a pratiquement aucune décoloration du colorant AG25 au pH 3 et 6, les valeurs de C/C_0 restent proches de 1. Cela indique que l'ajustement du pH seul, sans l'utilisation de réactifs ou de procédés catalytiques supplémentaires, n'est pas suffisant pour provoquer la dégradation du colorant AG25.
- **Matériau M1 :** Dans la phase d'obscurité, la courbe montre une décoloration notable par adsorption, atteignant un pourcentage autour de 40%. Lors de la phase de traitement par Fenton, la courbe indique une réduction significative du rapport C/C_0 après l'écoulement de temps de traitement, atteignant une valeur proche de zéro, précisément 0,01. Pour le traitement par photo-Fenton la tendance de la courbe est similaire à celle du traitement Fenton atteignant une valeur du rapport C/C_0 égal à 0,0357.
 - **Matériau M2 :** dans la phase obscurité le matériau montre une adsorption moindre par rapport à celle de matériau M1 avec un pourcentage de 11%, dans la phase traitement par fenton on remarque une décoloration significative après écoulement du temps du traitement avec une valeur du rapport C/C_0 égal à 0,0689. Dans la phase de traitement par photo-Fenton la tendance de la courbe

est similaire a celle du traitement fenton atteignant une valeur du rapport C/C0 égal a 0,108.

- **H2O2 seul** : la courbe montre une légère diminution dans la valeur du rapport C/C0 atteignant 0,795 ce qui montre que traitement par H₂O₂ a pH en obscurité ne mène pas a une élimination d'AG25 a une concentration de 2,77mM

II.4 Conclusion :

L'analyse de la variance (R^2), le calcul des coefficients du modèle, l'examen des effets principaux et des interactions entre les différents facteurs, ainsi que l'estimation des coefficients et l'utilisation du profileur de prévision ont permis d'optimiser la réponse en fonction des besoins.

Les matériaux M1 et M2 se sont révélés très efficaces dans le procédé Fenton, avec des pourcentages de décoloration atteignant respectivement 98 % et 88,96 %. Dans le procédé photo-Fenton, les pourcentages de décoloration sont de 95 % pour M1 et 87,63 % pour M2. Ces résultats indiquent que les meilleures conditions de décoloration de l'AG25 sont obtenues avec le matériau M1 dans le traitement Fenton.

Conclusion générale

Les rejets liquides contaminés représentent une problématique majeure et un sujet d'actualité à l'échelle nationale et internationale. L'utilisation de composés résistants à la biodégradation, tels que les polluants pharmaceutiques et les colorants, dans les secteurs domestiques et industriels, est l'une des principales causes de cette pollution. Parmi les procédés de dépollution les plus reconnus, on trouve le Fenton hétérogène, un type de Procédé d'Oxydation Avancée (POA), particulièrement efficace.

Ce mémoire se concentre sur l'optimisation du traitement Fenton par plan d'expérience, en développant des catalyseurs innovants synthétisés au laboratoire STEVA. L'objectif de cette recherche est de dépolluer les eaux à l'aide de procédés d'oxydation avancée. Le colorant anthraquinonique AG25 a été choisi comme polluant de l'étude.

Pour cela, deux catalyseurs nommés M1 et M2 ont été élaborés et appliqués dans le procédé Fenton et photo-Fenton, avec une étude des paramètres influençant le procédé à l'aide du plan d'expérience Box-Behnken. Les principaux résultats de cette étude sont les suivants :

- Pour une dose de 0,5 g/L de nanoferrite M1, on obtient une adsorption d'environ 36-40%. Avec 0,3 g/L, le pourcentage est de 25%, et avec 0,1 g/L, il est de 23%. Ainsi, pour augmenter la capacité d'adsorption, il faut augmenter la dose du matériau.
- La gamme choisie de H₂O₂ à pH 3 s'est montrée inefficace pour réduire la concentration d'AG25.
- Le modèle Box-Behnken prédit les résultats de l'expérience avec un R² de 99,42% et des valeurs de p-VALUE < 5%. Les résultats du plan montrent que l'efficacité du procédé dépend principalement de la dose de M1 et du temps, et dépend moins de la concentration du peroxyde d'hydrogène (H₂O₂).
- Le matériau M1 s'est montré plus efficace avec un pourcentage de décoloration de 98% dans le procédé Fenton et de 95% dans le procédé photo-Fenton, contre 88% et 87% respectivement pour le matériau M2.

Conclusion générale

- Les pourcentages de décoloration obtenus par le procédé Fenton et le procédé photo-Fenton oriente vers l'utilisation du procédé Fenton.

En conclusion, le catalyseur M1 a démontré une efficacité supérieure dans les procédés Fenton et photo-Fenton pour la décoloration de l'AG25, avec des résultats prédits avec précision par le modèle Box-Behnken. Un effet de synergie adsorption- Fenton apparait pour le couplage des nanoferrites M1 avec le procédé.

Bibliographie

CHAPITRE I

- [1] W.J. Duan, H. Zhou, H.C. Yang, Z.L. Wu, D. Zheng, Y.S. Wang, Growth and Properties of ZnO/Zn $1-x$ Mg x O Core/Shell Nanoparticles, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 11 (2012) 9871–9876. doi:10.1166/jnn.2011.5222.
- [2] Q. Song, Z.J. Zhang, Shape Control and Associated Magnetic Properties of Spinel Cobalt Ferrite Nanocrystals, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 6164–6168. doi:10.1021/ja049931r.
- [3] S. Sun, H. Zeng, Size-Controlled Synthesis of Magnetite Nanoparticles, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 8204–8205. doi:10.1021/ja026501x.
- [4] O. M. Hemeda et al, Structural and Magnetic Properties of Nano Ferrite for Magnetoelectric Applications. *J. Phys.: Conf. Ser.* **1253** 012026 (2019) DOI 10.1088/1742-6596/1253/1/012026.
- [5] M. A. Ait Kerroum Synthèse et fonctionnalisation de nano-ferrites pour le traitement par hyperthermie, thèse de doctorat(2019).
- [6] Ida N (2015) Engineering electromagnetics. Springer, London. December 2020, doi.org/10.1007/978-3-030-15557-5.
- [7] <https://www.corrosionpedia.com/definition/ferrite>. Last updated: June 1, 2018
- [8] M. Anand, Hysteresis in a linear chain of magnetic nanoparticles, *J. Appl. Phys.* 128 (2) (2020), 023903. *J. Appl. Phys.* 128, 023903 (2020) doi.org/10.1063/5.0010217
- [9] A. Goldman Modern, ferrite technology. 978-0-387-29413-1 Published: 28 September 2006, doi.org/10.1007/978-0-387-29413-1.
- [10] V.N. Reinhold, Magnetic materials: fundamental and device applications. *Physics Today* **56** (12), 62–64 (2003); *Physics Today* **56** (12), 62–64 (2003); doi.org/10.1063/1.1650232.

BIBLIOGRAPHIE

- [11] A Hao, X Ning, Recent Advances in Spinel Ferrite-Based Thin Films: Synthesis, Performances, Applications, and Beyond. (2021) doi.org/10.3389/fmats.2021.718869
- [12] B. Isaa, I. Obaidat, B. Albiss, Y. Haik, Magnetic Nanoparticles: Surface Effects and Properties Related to Biomedicine Applications. (2013), doi: 10.3390/ijms 141121266.
- [13] M.K. Shobana, Nanoferrites in biosensors – A review. (2021), 115344 doi.org/10.1016/j.mseb.2021.115344.
- [14] Komal, S. Singh, S. Bansal, S. Singhal, Spinel Nanoferrites: A Versatile Platform for Environmental Remediation Mixte . Springer (2021), doi.org/10.1007/978-3-030-79960-1
- [15] L. MERABET, Synthèse et caractérisation des oxydes type spinelles MCo₂O₄ : propriétés électrochimiques et catalytiques Methods de synthèse. Thèse doctorat (2019)
- [16] S. Hazra, N. Nath Ghosh Preparation of Nanoferrites and Their Applications. Jour of Nanosc and Nanotech (2014) doi: 10.1166/jnn.2014.8745.
- [17] KC. Patil, ST. Aruna, S. Ekambaram, Combustion synthesis. December. Current Opinion in Solid State and Materials Science (2002), doi.org/10.1016/S1359-0286(02)00123-7
- [18] A. K. Tyagi Raghmani S. Ningthoujam, Metallurgy Materials Engineering Indian Institute of Metals Series. (2021), doi.org/10.1007/978-981-16-1807-9
- [19] A. Hussain , I. Sadiq, G. M. Mustafa, S. Naseem Adopting the sol–gel auto-combustion approach to synthesize the La³⁺ substituted hexagonal ferrites suitable for permanent magnets and high-frequency applications.(2024), doi:10.1007/s10971-023-06293-6
- [20] Atul, T. Preeti, Soft Nanoferrites for Biomedical and Environmental Applications. (2024), ISBN9781003517139
- [21] Mr. Elaziouti, A. Elaboration et Caractérisation d’oxydes mixtes semi-conducteurs à Jonctions Hétérogènes de type p-n : application à la photocatalyse pour la dépollution. Thèse de Doctorat (2014)

BIBLIOGRAPHIE

[22] V. FLOTRON, La réaction de Fenton comme procédé de réhabilitation dans le traitement des eaux : application à la dégradation des hydrocarbures aromatiques polycycliques dans les eaux et les boues résiduaires. Thèse de doctorat

[23] P.R. Gogate, and A.B. Pandit, A review of imperative technologies for wastewater treatment I : oxidation technologies at ambient conditions. *Advances in Environmental*. March 2004, doi.org/10.1016/S1093-0191(03)00032-7

[24] A. mamura, K. Hirao, A molecular orbital approach to the electrophilicity of H and •OH radical, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* (1979), doi:10.1246/BCSJ.52.287

[25] F. Zaviska, P. Drogui, G. Mercier, J-F. Blais Advanced oxidation processes for waters and wastewaters treatment : Application to degradation of refractory pollutants. *Revue Des Sciences De L'Eau* (2009), doi.org/10.7202/038330ar

[26] M. C. EDELAHI Contribution `à l'étude de dégradation in situ des pesticides par procédés d'oxydation avancées faisant intervenir le fer. Application aux herbicides phénylurées Thèse de doctorat, (2004)

[27] J. Hoigne, Inter-calibration of OH radical sources and water quality parameters. *Water Sci and Technol.*, (1997), doi.org/10.2166/wst.1997.0072

[28] N. Bouabibsa Etude de la dégradation de la rhodamine 6g par les procédés fenton et photo-fenton en milieu homogène et hétérogène : influence de la nature du catalyseur et de la présence du zinc, thèse de doctorat (2015)

[29] K. Dutta, ; S. Mukhopadhyay, Bhattacharjee, S. Chaudhuri Chemical oxidation of methylene blue using a Fenton-like reaction , *Journal of hazardous materials* (2001), doi.org/10.1016/S0304-3894(01)00202-

[30] D.E- Shahwar, A. Yasar, S. Yousaf Solar assisted photo Fenton for cost effective degradation of textile effluents in comparison to AOPS. *Global Nest Journal* (2012), doi.org/10.30955/gnj.000804.

[31] G. Chen, , G.E. Hoage, , P. Chedda , F. Nadim., , B.A. Woody, G.M. Dobbs, The mechanism and applicability of in situ oxidation of trichloroethylene with Fenton's reagent. *Journal of Hazardous Materials* (2001), doi.org/10.1016/S0304-3894(01)00263-1

BIBLIOGRAPHIE

- [32] H. Gallard, J. De laet, , Kinetics of oxidation of chlorobenzenes and phenyl-ureas by Fe (II) /H₂O₂ and Fe (III)/H₂O₂. Evidence of reduction and oxidation reactions of intermediates by Fe (II) or Fe (III)”, *Chemosphere* (2001), doi: 10.1016/s0045-6535(00)00076-x.
- [33] A. Marco, D. Romero, S. Esplugas, Combination of Fenton reagent and biotreatment for treatment of toxic wastewater. Example of 4chlorophenol, First European Congress on Chemical Engineering (1997), doi.org/10.1016/S0273-1223(97)00041-3
- [35] T. Djowe, Adsorbants et catalyseurs à base d'argile préparés par voie plasmachimique pour la dépollution des eaux résiduaires industrielles. Thèse de doctorat (2014)
- [35] M. Campus-Martin, G. Blanco-Brieva, J.LG. Fierro, *Angew Hydrogen Peroxide Synthesis: An Outlook Beyond the Anthraquinone Process*. *Chem. Int*, (2006), doi: 10.1002/anie.200503779.
- [36] <https://www.sigmaaldrich.com/DZ/fr/product/sigald/516813>].
- [37] D. Rachida, F. A. Ahlem., "Elimination du bleu de méthylène par le procédé d'oxydation avancée Fenton". Mémoire Master (2015).
- [38] W.Z. Tang, C.P. Huang 2,4-Dichlorophenol oxidation kinetics by Fenton's reagent, *Environ. Sci. Technol.* (1996), doi/abs/10.1080/09593330.1996.9618465
- [39] E. Brillas, B. Boye, I. Sirès, J.A. Garrido, R.M. Rodriguez, C. Arias, P-L. Cabot, C. Comninellis, Electrochemical destruction of chlorophenoxy herbicides by anodic *Electrochimica Acta* (2004), doi.org/10.1016/j.electacta.2004.05.006
- [40] M. Diagne, N. Oturan, M.A Oturan. Removal of methyl parathion from water by electrochemically generated Fenton's Reagent, *Chemosphere*(2007), doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.06.03
- [41] M.A. Oturan, J.J. Aaron, N. Oturan, J. Pinson, Degradation of chlorophenoxyacid herbicide in aqueous media using a novel electrochemical method, *Pestic. Sci.* (1999), doi:10.1007/s003740100358
- [42] P.F. Khamaruddin, M.A. Bustam, A.A. Omar, Using Fenton's reagents for the degradation of diisopropanolamine: Effect of Temperature and pH". *International Conference on Environment and Industrial Innovation, Chemistry, Environmental Science*, Corpus ID: 34038546

- [43] E.Neyens, J. Baeyens A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced,(2003), doi.org/10.1016/S0304-3894(02)00282-
- [44] M. Usman, A. Ahmed, Z. Ji, Bing Yu , Muhammad Rafiq , Y. Shen, H. Cong Enhanced photo Fenton-like activity by effective and stable Al–Sm M-hexaferrite heterogenous catalyst magnetically detachable for methylene blue degradation, *Materials Today Chemistry* (2021) doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.117486
- [45] H. Qian, Q. Hou, G. Yu, Y. Nie, C. Bai, X. Bai, M. Ju Enhanced removal of dye from wastewater by Fenton process activated by core-shell NiCo₂O₄@FePc catalyst, *Journal of Cleaner Production* (2020), doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.123028
- [46] S. Łoński , D. Łukowiec , K. Barbusiński , R. Babilas , B. Szeląg , A. Radoń Flower-like magnetite nanoparticles with unfunctionalized surface as an efficient catalyst in photo-Fenton degradation of chemical dyes, *Applied Surface Science*, (2023), doi.org/10.1016/j.fuel.2022.127308
- [47] H.Zollinger , *Color Chemistry. Synthesis, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments*, 2nd Ed (1991), doi.org/10.1002/anie.200385122
- [46] J.C. Greene, G.L. Baughman. Effects of 46 dyes on population growth of freshwater green alga *Selenastrum capricornutum*, *Text. Chem. Color.* (1996). CorpusID:10140810
- [48] A.E. Clarke, R. Anliker, *Organic dyes and pigments*, in *The handbook of environmental chemistry*, Hutzinger, Editor (1980), doi.org/10.1007/978-3-540-38522-6_7
- [49] K. Karami, S.M. Beram, P. Bayat, F. Siadatnasab, A. Ramezanpour A novel nanohybrid based on metal–organic framework MIL101 Cr/PANI/Ag for the adsorption of cationic methylene blue dye from aqueous solution, *Journal of Molecular Structure* (2022), doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.131352.
- [50] D. Xie , C. Tang , D. Li , J. Yuan , F. Xu FeOCl/WS₂ composite as a heterogeneous Fenton catalyst to efficiently degrade acid orange II, *Inorganic Chemistry Communications* (2023), doi.org/10.1016/j.inoche.2023.111085

BIBLIOGRAPHIE

- [51] H.T. Nguyen , M. T. Truong , Van-Dat Doan , T. Lan, H. Nguyen , V. Hung Hoang , V. Anh Tran , A-Tien Nguyen , V. Thuan Le Constructing a novel $\text{Ag}_2\text{MoO}_4/\text{MIL-101}(\text{Fe})/\text{Ag}$ composite for efficient crystal violet degradation via photo-Fenton-like process, *Chemical Engineering Science* (2023), doi.org/10.1016/j.ces.2023.119487
- [52] M.R. Ghezzar , N. Saïm , S. Belhachemi , F. Abdelmalek , A. Addou New prototype for the treatment of falling film liquid effluents by gliding arc discharge part I: Application to the discoloration and degradation of anthraquinonic Acid Green 25, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* (2013), doi.org/10.1016/j.cep.2013.06.007
- [53] Guivarch E. Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par le procédé électrochimique d'oxydation avancée « Electro-Fenton ». Application à la minéralisation des colorants synthétiques, Thèse de doctorat (2004)
- [54] K. Mouad, Application de la methodologie des plans d'experiences etude comparative et optimisation de la rugosite (cas du procede de tournage).(2004), Mémoire de Master
- [55] F. Louvet et L. Delplanque, Les Plans d'Expériences par la méthode Taguchi, *Expérimentique* (2005).
- [56] M. Pillet Les plans d'expériences par la méthode Taguchi 2001 Ed d'organisation(1997), ISBN : 2-7081-2031-X
- [57] <https://www.coryent.com/plan-experiences-choix.html>
- [58] G. Jacque, Plans d'expériences pour surfaces de réponse Dunod. Paris. 409 pages. (1999), ISBN 2 10 003993 8.
- [59] Benoist, Tourbier, Germain-Tourbier. Plans d'expériences : construction et analyse. (1994). ISBN : 978-2852069886
- [60] G.Jacques, L. Creighton, Introduction aux plans d'expériences (3^e édition)(2006) . ISBN :20100497448
- [61] K. Sandrine, Application de la méthodologie des plans d'expériences et de l'analyse de données à l'optimisation des processus de dépôt. Thèse de doctorat (2004).
- [62] Optimisation de la rugosité par le procédé de tribofinition avec l'application de plan de Box Behnken, : <http://repository.enp.edu.dz/xmlui/handle/123456789/5589>

BIBLIOGRAPHIE

- [63] S. L. C. Ferreira, R. E. Bruns, H. S. Ferreira, G. D. Matos, J. M. David, G. C. Brand, E. G. P da Silva, L. A. Portugal, P.S. dos Reis, A. S. Souza, W. N. L, *Analytica Chimica Acta* (2007), doi: 10.1016/j.aca.2007.07.011.
- [64] C. H. Dong, X. Q. Xie, X. L. Wanga, Y. Zhan, Y. J. Yao, *Food and bioproducts processing*, (2009), doi: 10.1016/j.aca.2007.07.011.
- [65] Souza, A.S., dos Santos, W. N.L., Ferreira, S. L.C., Application of Box–Behnken design in the optimisation of an on-line pre-concentration system using knotted reactor for cadmium determination by flame atomic absorption spectrometry. *Spectrochimica Acta* (2005), doi.org/10.1016/j.aca.2007.07.011.
- [66] Feinberg, M., *Optimisation de la réponse, La validation des méthodes d'analyse – Une approche chimométrique de l'assurance qualité du laboratoire*. 1996.
- [67] SCIENTIFIC COMMITTEE ON CONSUMER PRODUCTS-2005
- [68] K. Chaa, A. Benmeghazi Etude photocatalytique de décoloration du colorant AG25 par l'utilisation des nanoferrites. (2023)
- [69] S. Slamani Elimination de rejet pharmaceutique par procédés d'oxydation avancée POA. Thèse de doctorat(2018)