

Department of Process Engineering

قسم هندسة

الطرائق

Ref :...../U.M/F.S.T/2025

رقم ..... / ج.م.ك.ع.ت//2025

## MEMOIRE DE FIN D'ETUDES DE MASTER ACADEMIQUE

**FILIERE : GENIE DES PROCEDES**

**SPECIALITE : GENIE DES PROCEDES DE L'ENVIRONNEMENT**

### Thème

**Elaboration et synthèse d'un nanoferrite dopé par des terres rares : application pour l'élimination des composés organiques par photocatalyse**

Présenté par :

1-BELKHOUDJA Chahinez

2-BENDREF Djamia

Soutenu le 30./06/ 2025 devant le jury composé de :

Président(e) :	GHEZZAR Mouffok Rédouane	Professeur	Université de Mostaganem
Examineurs :	ABDELLI Safia Islam	Maitre de Conférences "A"	Université de Mostaganem
Encadrant (e) :	BENIDRIS Elbatoul	Maitre de Conférences "B"	Université de Mostaganem

Année universitaire 2024 / 2025

## Dédicaces

À mon père bien-aimé, dont je porte le nom avec une immense fierté, merci pour ta sagesse, ta bienveillance et ton amour protecteur qui m'ont toujours guidée.

À ma mère adorée, à ma bien-aimée, cette femme exceptionnelle, ce trésor rare, source intarissable de valeurs, de tendresse et de courage. À celle dont la main discrète a ôté les obstacles de mon chemin, qui a semé l'amour là où régnait le doute. Que Dieu te récompense pour chaque prière murmurée pour moi, chaque sacrifice fait en silence.

À mon frère Zohir, mon bras droit, mon repère fidèle : merci pour ta constance, ton soutien inébranlable et ta présence rassurante.

À mes frères et sœurs, port d'attache dans les tempêtes et complices de mes plus beaux éclats de rire, je vous porte dans mon cœur avec une affection infinie.

À mon sucre de vie, à ma nièce Widjdane et mon neveu Mohamed Ryadh, , vous êtes la douce lumière de mes jours et la source de ma joie la plus sincère.

Et enfin, à tous ceux qui m'ont entourée d'un soutien sincère et discret tout au long de ce parcours, recevez ici l'expression de ma gratitude profonde.

{وآخر دعوانا أن الحمد لله رب العالمی}

*chahinez*

# Dédicaces

À l'âme de mon père bien-aimé,  
présent dans mon cœur malgré son absence.

Que Dieu t'accorde Sa miséricorde et t'accueille en Son paradis.

À l'âme de mon frère regretté,  
ta disparition a laissé un vide immense,  
mais ton souvenir continue d'illuminer mes pensées.

Que Dieu te couvre de Sa lumière et t'accorde la paix éternelle.

À ma mère chérie,  
pilier de ma vie et source de mon courage,  
merci pour ton amour inconditionnel.

À mes sœurs adorées : Nadia, Djamila et Aïcha,  
merci pour votre présence et votre affection.

Un mot spécial pour Aïcha, ma confidente et mon soutien le plus proche.

À vos enfants,  
petits soleils qui illuminent mes journées.

À mes précieuses amies,  
merci d'avoir été mon refuge, ma force et ma joie.

À vous tous, ma gratitude éternelle.

{وآخر دعوانا أن الحمد لله رب العالمی}

*djamia*

# Remerciements

Avant tout, nous rendons grâce à Dieu Tout-Puissant qui nous a donné la force, la patience et la volonté d'aller jusqu'au bout de ce travail.

Nous tenons à exprimer notre profonde gratitude à Madame **ABDELMALEK Fatiha**, Professeur à l'Université Abd Hamid Ibn Badis de Mostaganem et directrice du laboratoire des sciences et techniques de l'environnement et de la valorisation (STEVA), pour son accueil chaleureux, sa disponibilité et les moyens mis à notre disposition tout au long de notre travail. Nos remerciements s'étendent également à Monsieur le professeur émérite **Pr.ADDOU** pour l'aide et le soutien qu'il nous a apporté, je lui exprime nos profonds respects.

A l'ensemble des chercheurs particulièrement la doctorante **DAOUI Salima** pour leur aide précieuse, leur bienveillance et leur esprit de collaboration.

Nos plus sincères remerciements vont à Madame **BENIDRIS El-Betoul**, notre encadrante, pour son accompagnement rigoureux, ses conseils judicieux et sa confiance tout au long de cette recherche. Sa patience, son exigence scientifique et sa générosité intellectuelle ont été une source d'inspiration et de motivation. Merci d'avoir cru en nous et de nous avoir guidées avec bienveillance à chaque étape.

Nous exprimons également notre profonde reconnaissance aux membres du jury, en particulier à Monsieur le Président du jury Monsieur le **Professeur GHEZZAR Mouffok Rédouane** ainsi qu'à Madame l'examinatrice Docteur **ABEDELLI Islam Safia**, pour l'honneur qu'ils nous font en acceptant d'évaluer notre travail. Leurs remarques pertinentes et leur regard critique contribueront sans aucun doute à enrichir la qualité de ce mémoire. Enfin, nous tenons à remercier du fond du cœur nos familles et nos proches, qui nous ont soutenues avec amour et encouragement durant cette aventure universitaire. Ce travail est aussi

le fruit de leur patience et de leur foi en nous. À tous ceux qui, de près ou de loin, ont contribué à la réussite de ce mémoire, recevez ici l'expression de notre reconnaissance la plus sincère.

# Liste des figures

<b>Figure I-1:</b> formule développée des colorants azoïques .....	- 12 -
<b>Figure I-2:</b> formule développée de quinone , anthracène et anthraquinone.....	- 12 -
<b>Figure I-3</b> formule développée de Rouge alizarine .....	- 12 -
<b>Figure I-4:</b> formule développée des colorants indigoïdes.....	- 13 -
<b>Figure I-5:</b> formule développée des colorants xanthènes .....	- 13 -
<b>Figure I-6:</b> formule développée des colorants phtalocyanines .....	- 14 -
<b>Figure I-7:</b> formule développée des colorants phtalocyanines .....	- 15 -
<b>Figure I-8:</b> formule développée des colorants phtalocyanines .....	- 15 -
<b>Figure I-9 :</b> Coloration des eaux par les colorants textiles .....	- 16 -
<b>Figure I-10:</b> Pollution des cours d'eau par les colorants : un danger pour la faune et la flore... 17 -	
<b>Figure I-11:</b> Problème de biodégradabilité des colorants textiles dans l'environnement... - 17 -	
<b>Figure I-12 :</b> Source des OH radicalaire à partir des procédés d'oxydation avancés .....	- 18 -
<b>Figure I-13 :</b> illustre l'état excité d'une particule d'un nanoferrite en présence des photons de 20 -	
<b>Figure I-14:</b> Gamme de tailles des nanoparticules comparée à celles des principales structures chimiques et biologiques. ....	- 21 -
<b>Figure I-15 :</b> différents types de ferrites spinelles.....	- 23 -
<b>Figure I-16 :</b> illustre les deux formes spinelle a l'états structurales normal/inverse d'un nanoferrite de type $ZnFe_2O_4$ .....	- 23 -
<b>Figure I-17:</b> schéma représentant les effets du dopage des ferrites par les terres rares [] .	- 27 -
<b>Figure I-18 :</b> Domaine de la variation des facteurs . ....	- 31 -
<b>Figure I-19 :</b> le domaine d'étude.....	- 31 -

<b>Figure I-20</b> : Les réponses associées aux points du domaine d'étude forment la surface de réponse .....	- 32 -
<b>Figure II-1</b> : Structure chimique de l'acide vert 25.....	- 34 -
<b>Figure II-2</b> : Bailliage et courbe d'étalonnage de l'acide vert 25 .....	- 34 -
<b>Figure II-3</b> : photographie illustre les étapes de synthèse de nanoferrite de calcium dopé aux terres rares .....	- 35 -
<b>Figure II-4</b> : organigramme des étapes de la synthèse par auto-combustion.....	- 36 -
<b>Figure II-5</b> : étapes de l'étude photocatalytique par un naoferrites de calcium dopé par terres rares .....	- 37 -
<b>Figure III-1</b> : étude d'équilibre adsorption/désorption dans l'obscurité .....	- 42 -
<b>Figure III-2</b> :Effet de p sur l'élimination de colorant acide vert 25par $\text{CaSM}_x\text{Fe}(2-x)\text{O}_4$ ,dose catalyseur 0.1/L,temp de contact 60 minutes, .....	- 43 -
<b>Figure III-3</b> :effet de pH pour une dose de 0.3g/L.....	- 44 -
<b>Figure III-4</b> :Effet de pH sur le rendement potocatalytique en présence de nanoferrite de calcium dopé au samarium.....	- 45 -
<b>Figure III-5</b> : tracé de pHZ charge zero .....	- 46 -
<b>Figure III-6</b> : Procédé photocatalytique hétérogène en présence des nanoferrites dopé ...	- 48 -
<b>Figure III-7</b> :a)iso-réponse interactions Concentration X pH ,b)Iso réponse interaction dose nanofferite de calcium dopé X pH	- 52 -
<b>Figure III-8</b> : effet de la lumière visible différentes sources /temps sur le procédé .....	- 53 -
<b>Figure III-9</b> : tracé de pseudo premier ordre pour LED et solaire .....	- 55 -
<b>Figure III-10</b> : tracé de deuxième ordre .....	- 55 -

## Liste des tableaux

<b>Tableau I-1:</b> Les Principaux type de groupements chromophores et auxochromes. .	- 11 -
<b>Tableau I-2:</b> propriétés physico-chimiques des nanoparticules.....	- 21 -
<b>Tableau I-3:</b> les éléments des terres rares avec leurs symboles et numéros atomiques.	- 25 -
<b>Tableau I-4:</b> propriétés physiques et chimiques des terres rares.....	- 26 -
<b>Tableau I-5:</b> études récentes sur la dégradation des colorants par des nano ferrites dopées aux terres rares .....	- 27 -
<b>Le Tableau II-1 :</b> mentionne la matrice utilisée lors de cette étude.....	- 40 -
<b>Tableau III-1</b> Domaine des paramètres pour les paramètres de procédé photocatalytique :-	48
-	
<b>Tableau III-2 :</b> ANOVAS .....	- 50 -
Tableau III-3 : représente résultats expérimentaux et prédit et l'écart(résidus).....	- 51 -

## Liste des abréviations

<b>UMAB</b>	Université Abdelhamid Ibn Badis – Mostaganem
<b>FST</b>	Faculté des Sciences Et de la Technologie
<b>AG25</b>	Colorant organique acide vert 25 (Acid Green 25)
<b>Sm</b>	Élément dopant (Samarium)
<b>CaSm<sub>x</sub>Fe<sub>2-x</sub>O<sub>4</sub></b>	Nanoferrite de calcium dopé au Samarium
<b>pH</b>	Potentiel d'hydrogène
<b>OH°</b>	Radical hydroxyle
<b>η (%)</b>	Rendement d'élimination
<b>t</b>	Temps de réaction
<b>hν</b>	Énergie lumineuse (photon)
<b>h<sup>+</sup></b>	Trou (charge positive)
<b>e<sup>-</sup></b>	Électron
<b>HCl</b>	Réactif acide (acide chlorhydrique)
<b>NaOH</b>	Réactif basique (hydroxyde de sodium)
<b>O<sub>2</sub>°</b>	Radical superoxyde
<b>BV</b>	Bande de valence
<b>BC</b>	Bande de conduction

# Résumé

## Abstract

This work focuses on the synthesis of a nanoferrite of spinel type doped with samarium (Sm) ,by the self-combustion method, in order to improve its photocatalytic properties for the treatment of polluted water.

The material was applied to the removal of textile dye AG25 under Visible light irradiation (LED/Solar lamp). The effect of several parameters was studied, such as the pH, the amount of photocatalyst (samarium-doped nanoferrite), as well as the concentration of dye.

An experimental approach based on experimental design metrology allowed to optimize the degradation conditions. The results showed a notable efficiency of the material in dye removal with a percentage of dye reduction of 90% for LED and 92% for solar, These results confirm the potential of the material in industrial effluent treatment.

## Keywords :

Nanoferrite – Samarium – Photocatalysis – AG25 – Water treatment – Auto-combustion –  
Experimental design – Spinel

## المخلص:

يركز هذا العمل على تخليق نانوفيريت سبينيل مشوب بالساماريوم) باستخدام طريقة الاحتراق الذاتي، بهدف تحسين خصائصه التحفيزية الضوئية لمعالجة المياه الملوثة.

استُخدمت هذه المادة لإزالة صبغة النسيج AG25 تحت إشعاع الضوء المرئي (مصباح LED/شمسي). دُرست تأثيرات عدة عوامل، مثل الرقم الهيدروجيني (pH)، وكمية المحفز الضوئي (نانوفيريت مشوب بالساماريوم)، وتركيز الصبغة.

أدى نهج تجريبي قائم على قياسات تصميم التجارب (DOE) إلى تحسين ظروف التحلل. أظهرت النتائج كفاءة عالية للمادة في إزالة الصبغة، حيث بلغت نسبة تقليل الصبغة 90% في مصابيح LED و92% في مصابيح الطاقة الشمسية. تؤكد هذه النتائج إمكانات المادة في معالجة النفايات الصناعية السائلة.

الكلمات المفتاحية: نانوفيريت - ساماريوم - تحفيز ضوئي - AG25 - معالجة المياه - الاحتراق الذاتي - التصميم التجريبي - سبينيل

## **Résumé**

Ce travail porte sur la synthèse d'une nanoferrite de type spinelle dopée au samarium (Sm) par la méthode d'auto-combustion, dans le but d'améliorer ses propriétés photocatalytiques pour le traitement des eaux polluées.

Le matériau a été appliqué à l'élimination du colorant textile AG25 sous irradiation lumineuse Visible (Lampe LED/Solaire). L'effet de plusieurs paramètres a été étudié, tels que le pH, la quantité de photocatalyseur (nanoferrite dopé au samarium), ainsi que la concentration de colorant.

Une approche expérimentale basée sur la métrologie de plan d'expérience a permis d'optimiser les conditions de dégradation. Les résultats ont montré une efficacité notable du matériau dans l'élimination du colorant avec un pourcentage de réduction de colorant de 90% pour LED et 92% pour solaire, Ces résultats confirmant le potentiel du matériaux dans le traitement des effluents industriels.

### **Mots-clés :**

Nanoferrite – Samarium – Photocatalyse – AG25 – Traitement des eaux – Auto-combustion – Plan d'expérience – Spinelle

# Table des matières

Dédicaces.....	i
<b>Dédicaces .....</b>	<b>ii</b>
Remerciements .....	iii
Liste des figures.....	v
Liste des tableaux .....	vii
Liste des abréviations .....	viii
Résumé .....	ix
Introduction Générale.....	- 5 -
Chapitre I : Synthèse Bibliographique .....	- 10 -
I.1    Introduction .....	- 10 -
I.2    Définition des colorants textiles .....	- 10 -
I.3    Classification chimique des colorants .....	- 11 -
I.3.1    Les colorants azoïques.....	- 11 -
I.3.2    Les colorants anthraquinoniques .....	- 12 -
I.3.3    Les colorants indigoïdes .....	- 13 -
I.3.4    Les colorants xanthènes.....	- 13 -
I.3.5    Les colorants phtalocyanines.....	- 14 -
I.3.6    Les colorants triphénylméthanes .....	- 14 -
I.3.7    Les colorants nitrés et nitrosés .....	- 15 -
I.4    L’impact des colorants sur l’environnement .....	- 15 -
I.5    Les procédés d’oxydation avancés .....	- 18 -

I.5.1	Généralités .....	- 18 -
I.5.2	La photocatalyse : .....	- 18 -
I.6	Les nanoparticules .....	- 20 -
I.6.1	Définition.....	- 20 -
I.6.2	Propriétés physico-chimiques des nanoparticules .....	- 21 -
I.7	Les nano-ferrites .....	- 22 -
I.7.1	Ferrites spinelle .....	- 23 -
I.7.2	Principales méthodes de synthèse des nano-ferrites.....	- 24 -
I.8	Les terres rares.....	- 25 -
I.8.1	Dopage des ferrites par les terres rares .....	- 26 -
I.9	Méthodologie de plans d'expérience.....	- 29 -
I.9.1	Définition.....	- 29 -
I.9.2	L'importance des plans d'expériences .....	- 29 -
•	<b>Réponse</b> .....	- 30 -
I.9.3	Domaine d'étude.....	- 31 -
I.9.4	Surface de réponse.....	- 31 -
Chapitre II : Matériels et méthodes .....		- 33 -
II.1	Introduction .....	- 33 -
II.1.1	Polluant Acide vert 25 .....	- 33 -
II.1.2	La courbe d'étalonnage de colorant.....	- 34 -
II.2	Matériel et méthodes .....	- 35 -
II.2.1	Elaboration le dopage de nanoferrite de calcium par le samarium : $\text{CaSM}_x\text{Fe}_{(x-2)}\text{O}_4$	- 35 -
II.3	La photocatalyse .....	- 36 -

II.4	Protocoles expérimentaux.....	- 37 -
II.4.1	Étude d'adsorption.....	- 37 -
II.4.2	Étude photocatalytique .....	- 37 -
II.5	Techniques d'analyse .....	- 38 -
II.5.1	Spectrophotomètre UV-visible.....	- 38 -
II.6	Détermination du point de charge zéro.....	- 39 -
II.7	Méthodologie de plans d'expérience :.....	- 40 -
Chapitre III : Résultats et discussions .....		- 42 -
III.1	Introduction .....	- 42 -
III.2	Etude équilibre adsorption.....	- 42 -
III.2.1	Effet de pH-dose de catalyseur-Concentrations de colorants sur le rendement de l'éliminations .....	- 43 -
III.2.2	Effet de pH /dose 0.3g/L.....	- 44 -
III.3	Discussions des résultats : .....	- 46 -
III.4	Analyse statistique et Validation .....	- 49 -
III.4.1	Tableau ANOVAS : .....	- 49 -
III.4.2	Validation .....	- 50 -
III.5	Etude de la cinétique de la réaction de la photocatalyse hétérogène par nanoferrite dopé au samarium ( $\text{CaSm}_x\text{Fe}_{(2-x)}\text{O}_4$ ) :.....	- 53 -
Conclusion générale et perspectives .....		- 56 -
Bibliographie .....		- 58 -

# Introduction générale

# Introduction Générale

L'élégance et la mode ont toujours été présentes depuis l'Antiquité, poussant l'homme à les poursuivre. Ce besoin a conduit à l'évolution de l'habillement, mais a également fait oublier les dommages considérables qu'il occasionne, notamment la pollution des eaux des villages et des terres agricoles, ainsi que les effets néfastes sur la santé et l'environnement des populations. Il est à noter que cette industrie est le secteur le plus polluant au monde après le pétrole. [1]

L'usage croissant des colorants synthétiques dans l'industrie textile et les dommages considérables qu'il a causés ont eu des répercussions négatives claires sur la flore et la faune [3]. Cette dégradation est particulièrement accentuée par la présence de colorants textiles dans les eaux usées industrielles, qui limitent la pénétration de la lumière, diminuent l'oxygène dissous et perturbent les processus biologiques essentiels à la vie aquatique, contribuant de manière significative à une dégradation progressive de la qualité de l'eau, rendant l'écosystème moins favorable à la survie des espèces et plus difficile à traiter par les méthodes conventionnelles [4]. Étant donné l'importance croissante accordée à la protection de l'environnement, devenue l'une des priorités majeures de nos sociétés, il devient nécessaire de développer de nouvelles technologies de traitement de la pollution respectueuses de l'environnement. Ainsi des procédés de traitement complémentaires tels que les procédés d'oxydation avancée et l'ultrafiltration sont actuellement en cours de développement afin de pallier les limites des méthodes conventionnelles dans l'élimination de certains micropolluants comme les colorants. [5]

## Introduction générale

---

Face à l'augmentation préoccupante de la pollution des eaux usées industrielles, notamment celles chargées en colorants textiles, il est impératif d'adopter des procédés avancés de traitement. Parmi les méthodes les plus prometteuses, la photocatalyse assistée par des nanoparticules, qui repose sur l'activation d'un catalyseur sous lumière (généralement UV) pour générer des radicaux libres notés ( $\text{OH}^\circ$ ) capables de décomposer des polluants organiques complexes. Ce procédé est reconnu pour son efficacité à minéraliser complètement les colorants en sous-produits moins toxiques, sans créer de résidus secondaires significatifs [6], grâce à l'utilisation de catalyseurs performants et d'une source lumineuse appropriée. La photocatalyse assistée par les nanoferrites (NP) représente un axe d'exploration majeur, et plusieurs études ont été consacrées à l'application de cette technique dans divers domaines. Par exemple, concernant le traitement des eaux contaminées par des colorants, on peut mentionner l'étude de Sonnu et al. qui a porté sur le traitement d'un colorant rouge Congo à l'aide d'un nanoferrite assisté par bismuth [7]. Un autre travail réalisé par Raji et al. a examiné l'utilisation d'un nanoferrite de calcium synthétisé pour traiter, par voie photocatalytique, un colorant très utilisé, le vert de malachite [8]. De plus, une étude a été menée sur l'application d'un procédé hybride de type photocatalytique Fenton-like utilisant un nanoferrite d'aluminium pour éliminer un colorant synthétique, l'acide vert 25, comme l'indiquent Hachemi et al [9] . On peut également citer l'utilisation de nanoferrites de cobalt pour traiter le même colorant dans une application plasma des eaux activées couplée à la photocatalyse, comme l'ont démontré Benkrifa et al [10] . En outre, l'utilisation des nanoferrites ne se limite pas à un seul domaine, comme le démontre une étude de Senapti et al. qui a porté sur l'application d'une nanoferrite de cobalt pour la condensation d'aldéhydes et d'acétone [11],. Par ailleurs, les nanoparticules ont également été utilisées dans le traitement des eaux contaminées par des antibiotiques (type amoxicilline) grâce à des nanoferrites de zinc, comme l'a montré la recherche de Jezzini et al [12] .

## **Introduction générale**


---

L'objectif de cette recherche est d'examiner l'effet du dopage par une terre rare dans les nanoparticules de type nanoferrites de calcium, en utilisant le samarium, ainsi que leur application dans la photocatalyse. Nous avons décidé de synthétiser un nanoferrite dopé par une terre rare, car les terres rares sont connues pour leurs propriétés magnétiques, optiques et électriques exceptionnelles. Cela est particulièrement pertinent pour le traitement d'un polluant réfractaire fréquemment utilisé dans l'industrie textile, à savoir le colorant acide anthraquinonique de type acide vert 25.

Ce travail a été effectué au sein du Laboratoire des Sciences et Technologies de l'environnement et de la valorisation (STEVA), qui se concentre sur l'élaboration de nanoferrites et leurs applications dans le traitement des eaux.

Ce mémoire est structuré en une introduction et deux chapitres :

- Le premier chapitre est à une revue de la littérature qui présente les notions essentielles sur les colorants textiles, les nanoparticules, les terres rares, ainsi que les recherches récentes sur les nanoferrites dopées aux terres rares,
- Le deuxième chapitre comporte deux sections, dont la première détaille le matériel utilisé ainsi que toutes les méthodes et procédures expérimentales mises en œuvre. Et dans la seconde partie, nous exposons les résultats obtenus et les discussions qui en résultent ;

 Nous terminerons le manuscrit par une conclusion et les principales recommandations issues de ce travail dédiée

# **Chapitre I :**

## **Synthèse Bibliographique**

### **I.1 Introduction**

La production mondiale de colorants représentant environ 800 000 tonnes par an. Cependant, ils sont une source majeure de pollution lorsqu'ils sont rejetés dans l'environnement, [14], c'est dans ce contexte que ce chapitre fournit les notions de base utiles à la compréhension du choix de polluant de l'étude et les matériaux employés et les techniques de traitement associées. Représente aussi des généralités sur les colorants, leur classification et leur impact sur l'environnement, les POA dont la photocatalyse, les nanoparticules et une brève partie sur la méthodologie d'optimisation appliquée pour notre étude.

### **I.2 Définition des colorants textiles**

Les colorants textiles sont des produits chimiques utilisés pour colorer les fils et le lin. Afin que ces composés montrent une affinité claire pour les substrats du tissu, de sorte qu'ils ont la capacité de se lier soit physiquement ou chimiquement, de sorte qu'ils dépendent de leur nature et la nature des fils, l'affinité est divisée, y compris directe, acide, Interaction basique et dispersée...

Les colorants sont divisés en deux types : Les colorants naturels qui sont extraits par l'homme de substances minérales ou organiques, et ceux qui sont produits par synthèse chimique. En fait, les premiers colorants utilisés par l'homme étaient d'origine métallique qui servait de plancher coloré, et bientôt a commencé à se développer en utilisant des colorants d'origine végétale et animale.[14]

## Chapitre I: Synthèse Bibliographique

---

**Tableau I-1:** Les Principaux type de groupements chromophores et auxochromes. [15]

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH <sub>2</sub> )
Nitroso (-NO ou -N-OH)	Méthylamino (-NHCH <sub>3</sub> )
Carbonyl (=C=O)	Diméthylamino (-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-HO)
Nitro (-NO <sub>2</sub> ou =NO-OH)	Alkoxy(-OR)
Sulfure(>C=S)	Groupes donneurs d'électrons

### I.3 Classification chimique des colorants

Les pigments sont classés en plusieurs catégories en fonction de leur composition chimique et de leurs différentes applications dans de nombreux domaines (papier, plastique, textile, cuir, etc.).[16]

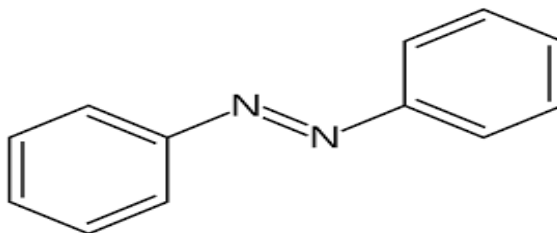
En fonction de la nature du chromophore, les colorants sont classés selon leur composition chimique.[17]

#### I.3.1 Les colorants azoïques

Les colorants azoïques sont largement utilisés pour colorer les textiles et se trouvent dans presque tous les types de teintures. [18]

Les colorants azoïques, produits à partir d'amines légèrement basiques, servent à colorer les fibres synthétiques en raison de leur structure qui accroît la durabilité de la couleur. [19]

La présence d'un groupement azoïque (-N=N-) dans la molécule qui repose sur deux noyaux benzéniques est une caractéristique commune des colorants azoïques

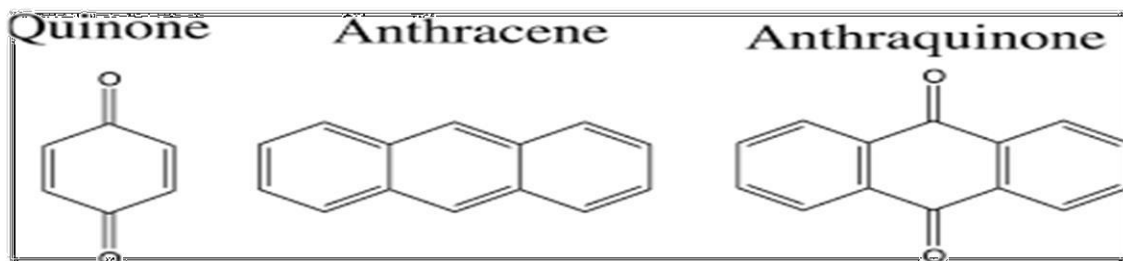


**Figure I-1:** formule développée des colorants azoïques

Comme ils représentent plus de 50 % de la production mondiale de matières colorantes, cette catégorie de colorants est actuellement la plus utilisée sur le plan de l'application. [20-21]

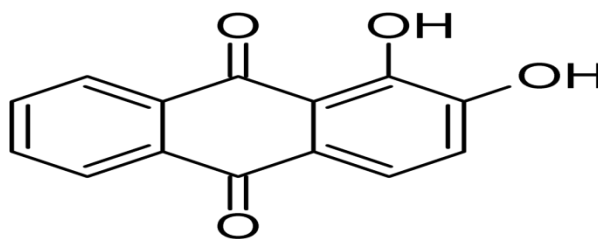
### I.3.2 Les colorants anthraquinoniques

sont, sur le plan commercial, les plus significatifs après les colorants azoïques. Coloration plus intense que celle des colorants azoïques. Leur structure générale issue de l'anthracène indique que le chromophore est un noyau quinone sur lequel des groupes hydroxyles ou amino peuvent se fixer.



**Figure I-2:** formule développée de quinone , anthracène et anthraquinone

Plus précisément, l'alizarine rouge est obtenue en substituant deux atomes d'hydrogène H par deux groupes hydroxyle OH (C.Graebe et G.Liebermann, 1869) [22].



**Figure I-3:** formule développée de Rouge alizarine

## Chapitre I: Synthèse Bibliographique

---

Ces colorants sont également très répandus, en complément des colorants azoïques.

### I.3.3 Les colorants indigoïdes

Ils utilisent le terme « indigo » puisqu'ils sont dérivés. Les couleurs peuvent aller de l'orange au turquoise. La couleur indigo est obtenue en faisant fermenter des plants de fleurs d'indigo dans un tonneau pendant 15 heures. [23]

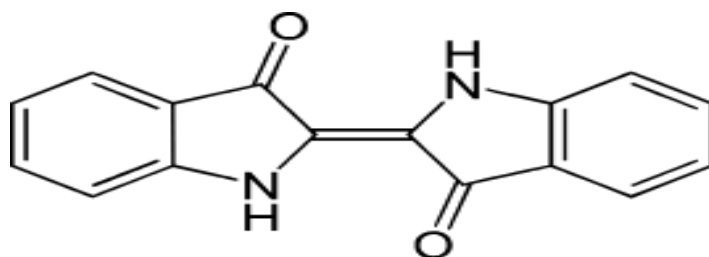


Figure I-4: formule développée des colorants indigoïdes

### I.3.4 Les colorants xanthènes

Ce sont les substances qui constituent les dérivés de la fluorescéine halogénée. Bien qu'elles soient rarement utilisées comme colorants, leur capacité à servir de marqueurs lors d'accidents maritimes ou de traceurs d'évaporation pour les rivières souterraines est bien établie. [24]

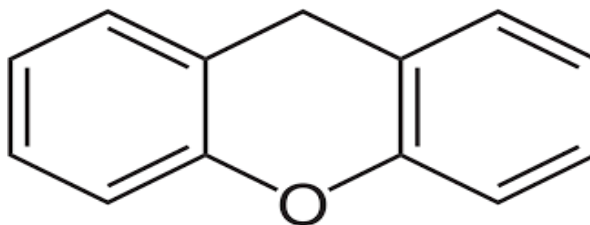


Figure I-5: formule développée des colorants xanthènes

### I.3.5 Les colorants phtalocyanines

On fabrique ces catégories de colorants en faisant réagir le dicyanobenzène avec un halogénure métallique tel que le Cu, Ni, Co, Pt, entre autres. La phtalocyanines de cuivre est la plus couramment utilisée en raison de sa stabilité. Les applications les plus significatives se trouvent dans le secteur des pigments. [25]

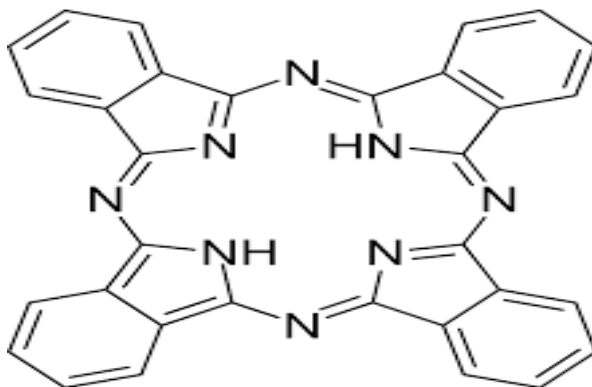
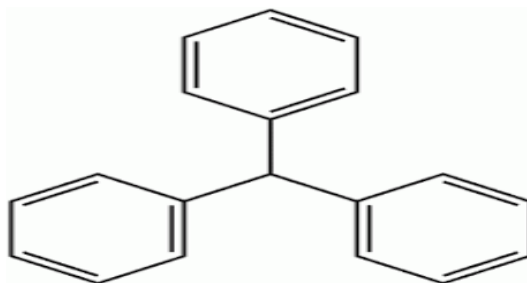


Figure I-6: formule développée des colorants phtalocyanines

### I.3.6 Les colorants triphénylméthanés

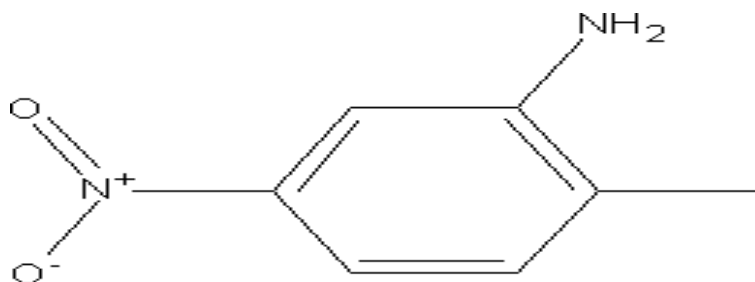
La plus ancienne classe de colorants synthétiques est constituée par les triphénylméthanés. En réalité, tout en étant moins importants que les azoïques et les anthraquinones, ils ont conservé une partie de leur valeur commerciale parce qu'ils permettent toute la gamme des subtilités et ont des couleurs vives. [26]



**Figure I-7:** formule développée des colorants phtalocyanines

### I.3.7 Les colorants nitrés et nitrosés

Cette catégorie de colorants est relativement ancienne et très peu nombreuse. Ils sont encore utilisés aujourd'hui en raison de leur prix relativement bas, qui est principalement dû à la simplicité de leur structure moléculaire, qui est définie par la présence d'un groupe nitro ( $\text{NO}_2^-$ ) en position orthogonale d'un groupe électro-donneur (groupes hydroxyle ou amino). [27]



**Figure I-8:** formule développée des colorants phtalocyanines

## I.4 L'impact des colorants sur l'environnement

Des colorants artificiels sont couramment appliqués dans différents domaines industriels, y compris le secteur du textile, de l'alimentation, des cosmétiques et de la pharmacie. Toutefois, leur rejet dans l'environnement, notamment dans les environnements aquatiques, constitue un enjeu écologique de grande envergure.

## Chapitre I: Synthèse Bibliographique

---

### ✚ Pollution de l'eau

Les rejets des manufactures de textile comportent fréquemment des pigments non biodégradables, qui subsistent dans l'environnement. Ces matières teintent les rivières, entravent le passage de la lumière et perturbent le processus de photosynthèse des végétaux aquatiques..

[28]



**Figure I-9** :Coloration des eaux par les colorants textiles [29]

### ✚ Toxicité pour la faune et la flore

Quelques colorants possèdent des propriétés toxiques, mutagènes et cancérigènes. Ils ont le potentiel de provoquer des préjudices considérables aux êtres aquatiques et de polluer la chaîne alimentaire. [30]



**Figure I-10:** Pollution des cours d'eau par les colorants : un danger pour la faune et la flore

✚ Problèmes de biodégradabilité

La plupart des teintures synthétiques résistent aux méthodes biologiques traditionnelles. L'élimination de ces substances requiert des procédés sophistiqués tels que l'ozonation, la photodégradation ou encore l'emploi de nanomatériaux. [31]



**Figure I-11:** Problème de biodégradabilité des colorants textiles dans l'environnement

Industrie

### I.5 Les procédés d'oxydation avancés

#### I.5.1 Généralités

L'effet des polluants sur la santé humaine et leur impact écologique ainsi que les législations sur la qualité de l'eau devenues de plus en plus strictes ces dernières années [32] ont conduit au développement de nouvelles techniques de traitement des eaux tels que les Procédés d'Oxydation Avancées (POAs). Les techniques d'oxydation Avancées sont définies par Glaze et al. [33] comme des alternatives très intéressantes pour la dégradation des polluants organiques non biodégradables. Ces POAs sont basés sur la génération et l'utilisation d'un puissant oxydant, le radical hydroxyl ( $\text{OH}\cdot$ ).

Ce radical hydroxyl peut être produit par des procédés photochimiques et non photochimiques.

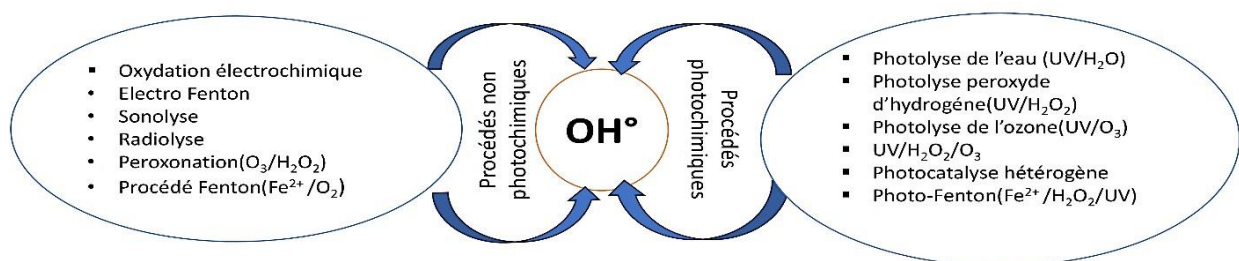


Figure I-12 : Source des OH radicalaire à partir des procédés d'oxydation avancés

#### I.5.2 La photocatalyse :

L'effet photocatalytique a été découvert par Akira Fujishima et Kenichi Honda en 1967, ce qui a conduit à des recherches sur l'utilisation de la lumière pour générer des réactions chimiques. La dégradation photocatalytique hétérogène constitue une technologie prometteuse pour l'élimination de divers colorants et contaminants organiques de l'environnement, en raison de son excellente performance catalytique, de sa faible consommation d'énergie et de son coût réduit. Les nanoferrites ont captivé l'attention des scientifiques grâce à leur potentiel en tant que photocatalyseurs. Elles se distinguent par leur capacité à absorber la lumière visible et leur excellente stabilité ainsi que leur recyclabilité. [34]

## Chapitre I: Synthèse Bibliographique

---

Les recherches ont montré que les nanoferrites peuvent être performantes dans la dégradation de plusieurs polluants organiques, y compris les colorants et les composés organiques [35].

### I.5.2.1 La photocatalyse hétérogène

Un processus catalytique qui se fonde sur l'excitation d'un semi-conducteur par un rayonnement lumineux, menant à une accélération de la photoréaction grâce à des réactions entre les paires électron/trou et les produits organiques adsorbés à la surface du semi-conducteur

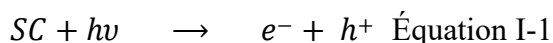
Le processus de la photocatalyse hétérogène peut se décomposer en 5 étapes indépendantes comme tout procédé de catalyse hétérogène [60]:

- 1 - Transfert des réactifs de la phase liquide vers la surface du catalyseur ;
- 2 - Adsorption d'au moins d'un réactif ;
- 3 - Réactions en phase adsorbée ;
- 4.- Désorption des produits intermédiaires et/ou finals ;
- 5 - Transfert de ces produits de la zone de surface vers la phase fluide.

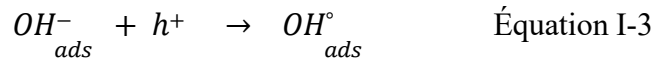
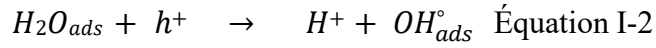
### I.5.2.2 Principe

Quand un semi-conducteur (SC) absorbe des photons dont l'énergie est plus élevée que celle de sa bande interdite ( $h\nu > BI$ ), un électron passe de la bande de valence à la bande de conduction, générant un site d'oxydation (trou  $h^+$ ) et un site de réduction (électron  $e^-$ ). [Eq.I.1] [Figure I.13].

Les trous  $h^+$  réagissent avec des donneurs d'électrons tels que  $H_2O$ , les anions  $OH^-$  ainsi que les produits organiques  $R$  adsorbés à la surface du semi-conducteur, entraînant la formation de  $OH^\bullet$  et  $R^\bullet$  [Eq.I.2-4]. Les  $e^-$  interagissent avec des accepteurs d'électrons comme  $O_2$  pour produire des radicaux superoxydes  $O_2^{\bullet-}$  et, par la suite,  $H_2O_2$  [Eq. I.5-7]



Réactions d'oxydations



Réactions de réductions

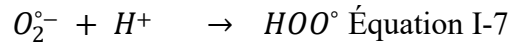
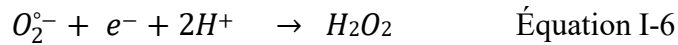
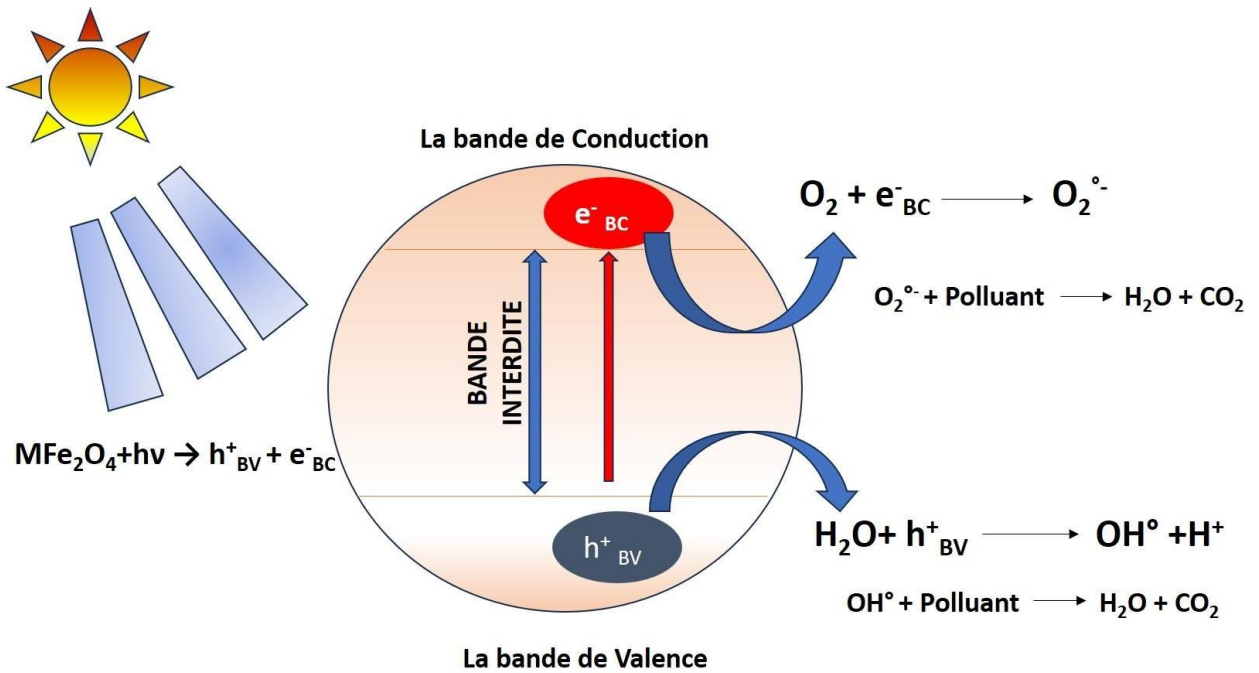


Figure I-13 : illustre l'état excité d'une particule d'un nanoferrite en présence des photons de  $h\nu > BI$ ,



I.6 Les nanoparticules

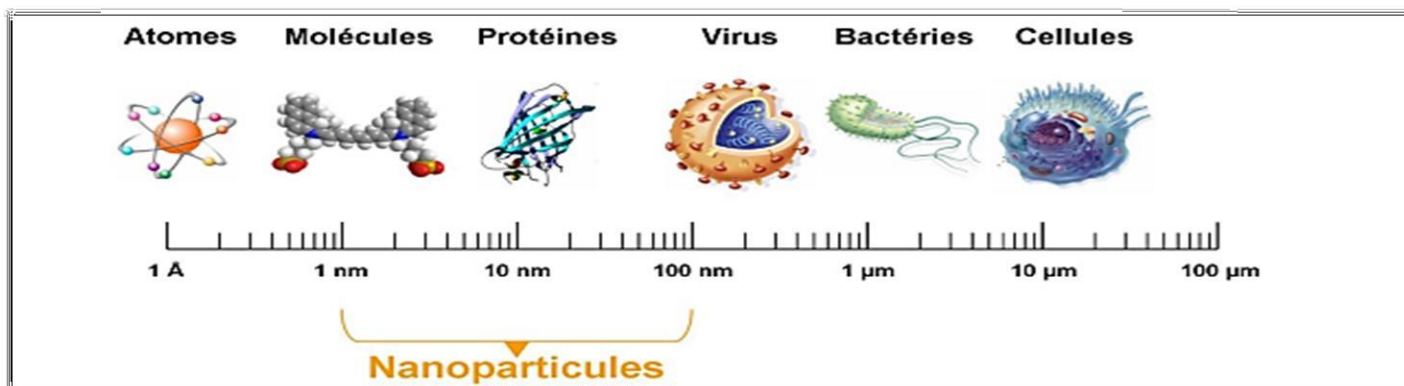
I.6.1 Définition

Une nanoparticule se caractérise par un regroupement de quelques centaines à milliers d'atomes constituant un élément, avec au moins une dimension allant d'un à cent nanomètres.

## Chapitre I: Synthèse Bibliographique

Ainsi, les objets ayant des dimensions minimales entre 100 et 1000 nm ne sont pas pris en compte dans cette définition. Malgré leur taille nanométrique, elles sont appelées particules submicrométriques.

En ce qui concerne les structures organiques naturelles, les nanoparticules se rangent essentiellement dans la catégorie de taille associée aux protéines. (Figure I.14) [36]



**Figure I-14:** Gamme de tailles des nanoparticules comparée à celles des principales structures chimiques et biologiques. [37]

### I.6.2 Propriétés physico-chimiques des nanoparticules

En raison de leur taille extrêmement réduite, les nanoparticules présentent des caractéristiques physico-chimiques uniques. Des attributs comme une surface spécifique élevée, la forme, la charge de surface et la réactivité chimique leur donnent des propriétés distinctives bénéfiques dans divers secteurs tels que l'écologie, le domaine médical ou encore la catalyse. [38]

**Tableau I-2:** propriétés physico-chimiques des nanoparticules

Propriété	Description	Importance
Taille	De 1 à 100 nanomètres [39]	Affecte la surface spécifique et l'infiltration cellulaire.
Forme (morphologie)	Sphérique, tubes, cylindrique, etc..... [40]	Affecte les interactions biologiques et la dissolution.

## Chapitre I: Synthèse Bibliographique

Surface spécifique	Rapport (surface /volume ) très élevé. [41]	Facilite les réactions chimiques, à l'instar de la catalyse.
Charge de surface / potentiel zêta	Mesure de la charge électrostatique à la surface [42]	Évalue la stabilité colloïdale et l'absorption par les cellules.
Structure cristalline	Arrangement atomique au niveau nanométrique [43]	Influence les caractéristiques optiques, électroniques et mécaniques
Propriétés optiques	Dépendent de la taille , forme , et effet plasmonique [44]	Employées en imagerie, prises de vue, thérapie.
Solubilité / Dissolution	Varie avec la taille , le pH , et la nature chimique [45]	Influence sur la toxicité et la biodisponibilité.

### I.7 Les nano-ferrites

Les nanoparticules de ferrite,  $MFe_2O_4$  où M représente un ion métallique divalent tel que Mg, Mn, Ni, Co, Fe, Cu, etc., ont trouvé une vaste gamme d'applications dans divers secteurs. Les caractéristiques de la nano-ferrite doivent varier en fonction des différents domaines d'application. Par exemple, elle peut servir de photocatalyseur ou d'adsorbant pour purifier les eaux usées et, surtout, posséder une valeur appropriée de M, qui est essentielle pour la récupération magnétique de l'adsorbant dans la solution aqueuse. [46] Le choix de la méthode de synthèse doit également être pris en compte afin de guider le mécanisme de réaction et de doter les nanoferrites des propriétés de ferrite spécifiées. L'interaction entre les ions métalliques à des endroits spécifiques par rapport aux ions oxygène dans la structure des cristaux d'oxyde de fer est à l'origine des propriétés magnétiques des ferrites. [47]

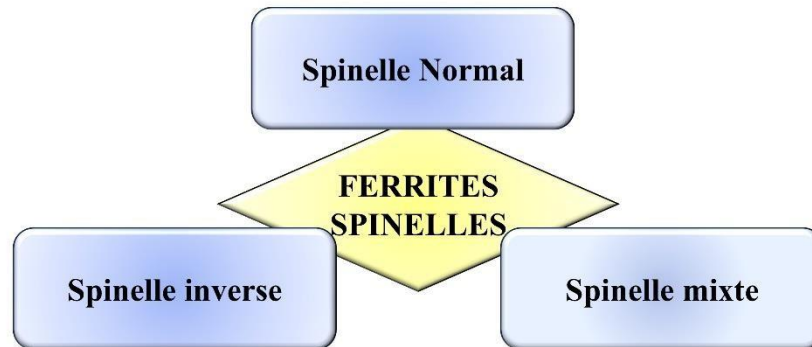
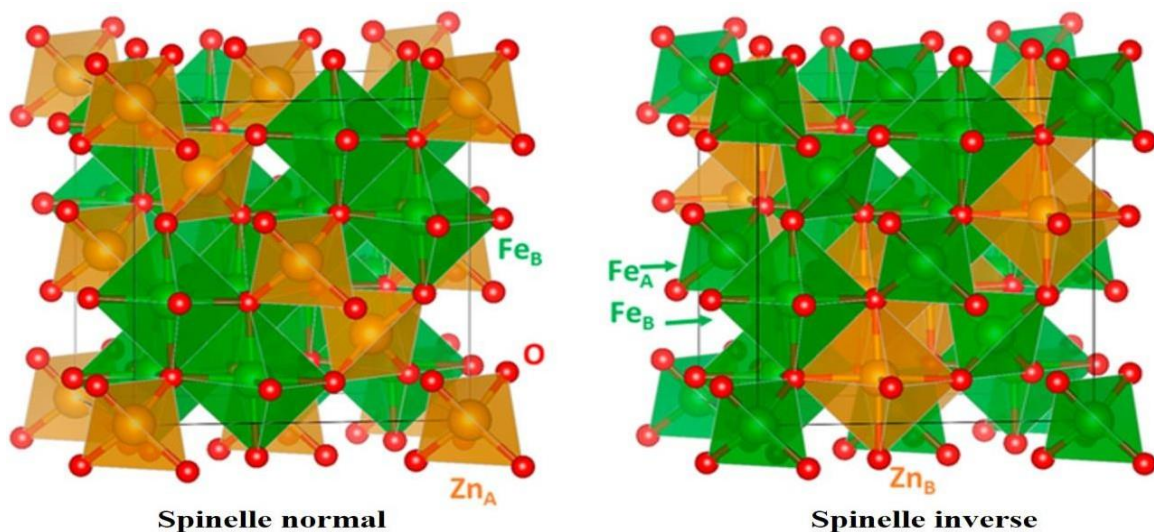


Figure I-15 : différents types de ferrites spinelles

### I.7.1 Ferrites spinelle

Les ferrites ont une formule chimique globale de  $MFe_2O_4$  et adoptent une structure cristalline similaire à celle du spinelle. Dans cette équation, la lettre M fait référence à un métal divalent (tel que Mn, Fe, Co, Ni, Cu ou Zn) ayant un rayon ionique clairement déterminé. Dans les oxydes de structure spinelle, les ions  $O_2^-$ , qui possèdent un rayon ionique supérieur à celui des cations, donnent naissance à une configuration cubique à faces centrées. Cette structure autorise le développement de deux sortes de sites interstitiels : les sites tétraédriques et octaédriques, où les cations peuvent se glisser. [48]

Figure I-16 : illustre les deux formes spinelle à l'états structuraux normal/inverse d'un nanoferrite de type  $ZnFe_2O_4$  [49]



### **I.7.2 Principales méthodes de synthèse des nano-ferrites**

Différentes techniques sont employées pour la production de nanoferrites, chacune offrant des avantages en ce qui concerne la taille des particules, la pureté et la facilité d'application. Parmi les méthodes les plus couramment utilisées, on peut citer :

#### **I.7.2.1 La méthode de coprécipitation**

Cette approche consiste à déposer simultanément des ions métalliques à partir d'une solution aqueuse en utilisant une base, ce qui provoque la précipitation d'au moins deux éléments métalliques. Bien qu'elle ne permette qu'un contrôle restreint sur la taille et la morphologie des nanoparticules, le précipité est par la suite lavé, filtré, séché et calciné afin de générer des oxydes mixtes. [50]

#### **I.7.2.2 La méthode d'auto-combustion**

Cette méthode, qui repose sur une réaction exothermique entre des précurseurs métalliques et un combustible comme l'urée, permet de produire rapidement des poudres nanocristallines. Elle est à la fois économique et efficace, mais requiert un contrôle précis des conditions de réaction. [51]

#### **I.7.2.3 La méthode sol/gel**

Elle requiert la création d'un gel à partir de précurseurs chimiques, suivie d'une exposition à la chaleur. Cette technique assure une homogénéité chimique et permet une gestion minutieuse des caractéristiques des nanoparticules [52].

#### **I.7.2.4 La méthode microémulsion**

Elle recourt à des systèmes basés sur des micelles afin de contrôler la croissance des particules dans des milieux nanométriques. Cette approche, bien qu'elle offre la possibilité

## Chapitre I: Synthèse Bibliographique

---

d'obtenir des particules avec une définition précise, est néanmoins assez complexe et coûteuse [53].

### I.8 Les terres rares

Les terres rares englobent 17 éléments chimiques, incluant les 15 lanthanides (du lanthane au lutécium), le scandium et l'yttrium. Même s'ils sont qualifiés de "rares", ces éléments ne sont pas nécessairement en faible quantité dans la croûte terrestre, mais ils se rencontrent rarement en concentrations exploitables [54].

**Tableau I-3:** les éléments des terres rares avec leurs symboles et numéros atomiques. [55]

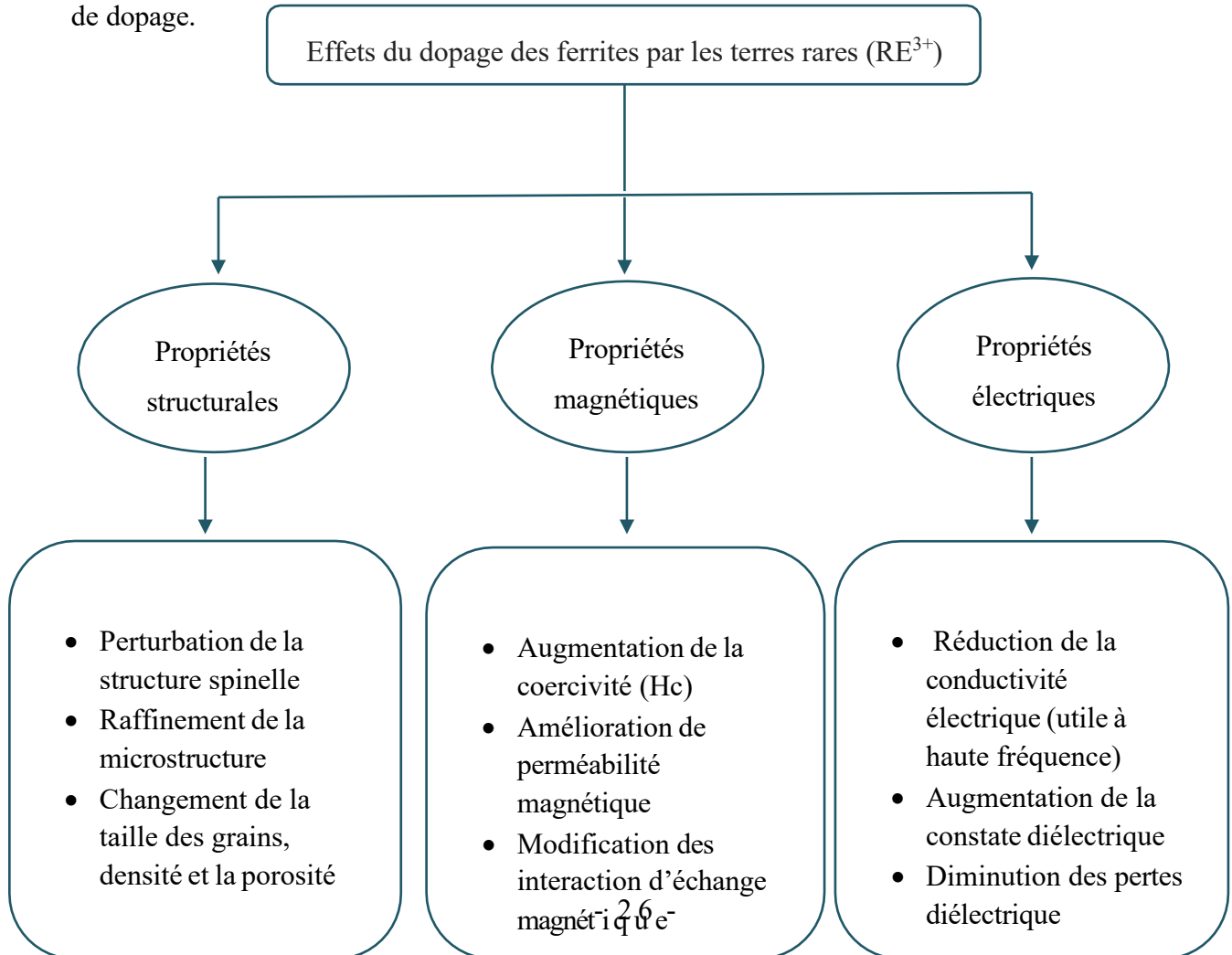
Nom de l'élément	Symbole	Numéro atomique
Scandium	Sc	21
Yttrium	Y	39
Lanthane	La	57
Cérium	Ce	58
Praséodyme	Pr	59
Néodyme	Nd	60
Prométhium*	Pm	61
Samarium	Sm	62
Europium	Eu	63
Gadolinium	Gd	64
Terbium	Tb	65
Dysprosium	Dy	66
Holmium	Ho	67
Erbium	Er	68
Thulium	Tm	69
Ytterbium	Yb	70
Lutécium	Lu	71

**Tableau I-4:**propriétés physiques et chimiques des terres rares [56]

Propriétés physiques	Propriétés chimiques
<ul style="list-style-type: none"> <li>✎ Métaux argentés ,malléables ,à haute densité et points</li> <li>✎ bonne conductivité thermique et électrique</li> <li>✎ certaines présentent des propriétés magnétique puissants (ex :Nd ,Sm )</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✎ Réactivité élevée avec l'oxygène , l'eau et les acides</li> <li>✎ Formation stable d'ions trivalent (<math>RE^{3+}</math>)</li> <li>✎ Présentes principalement sous forme de minéraux oxydés (monazite ,bastnasite )</li> </ul>

### I.8.1 Dopage des ferrites par les terres rares

Il est courant de renforcer les propriétés structurales, magnétiques et électriques des ferrites (telles que celles du nickel, du zinc ou du cobalt) en les dopant avec des éléments des terres rares comme le  $Nd^{3+}$ , le  $La^{3+}$  ou le  $Gd^{3+}$ [57] la figure représente les propriétés de l'effet de dopage.



## Chapitre I: Synthèse Bibliographique

**Figure I-17:** schéma représentant les effets du dopage des ferrites par les terres rares [58]

**Tableau I-5:** études récentes sur la dégradation des colorants par des nano ferrites dopées aux terres rares

N°	Auteurs (année)	Matériau /formule	Méthode de synthèse	Application environnementale/résultats
1	Ahmed et al.(2014)	$Zn_{0.5}CO_{0.5}Al_{0.5}R_{0.04}Fe_{1.46}O_4$ (R= Sm , Pr , Ce, La)	Combustion auto-entretenue	Elimination de colorants dans l'eau : $La^{3+}$ (92%), $Pr^{3+}$ (85%), $Sm^{3+}$ (80%) $Ce^{3+}$ (72%)[59]
2	Akhter et al (2024)	$Ni_{0.6}Cu_{0.4}Ce_x Fe_{2-x}O_4$	Co-précipitation	Dégradation de 91% du colorant Congo Red sous lumière visible [60]
3	Basfer et Al-Harbi (2022)	$Co_{0.7}Mg_{0.3}Ce_x Fe_{2-x}O_4$	Combustion	Photocatalyse pour le traitement des eaux usées [61]
4	Amar et al (2024)	Ferrite de calcium dopé au cérium	Sol -gel	Elimination du colorant vert malachite et activités antibactériennes [62]
5	Latif et al (2023)	Nanoparticules de ferrite de zinc	Non Spécifiée	Dégradation photocatalytique de déchets pharmaceutiques toxiques [63]
6	Kabir et al (2023)	$V_2O_5$ dopé avec $Ho^{3+}$ et $Yb^{3+}$	Hydrothermal	Dégradation de 93-95% des colorants organiques [64]
7	Li et al (2023)	Nanocomposites magnétiques $Fe_3O_4$	Non Spécifiée	Adsorption efficace du Cr (VI) dans l'eau[65]
8	Sharmin et al (2021)	Nanocomposites Fe/MgO-rGO	Non Spécifiée	Photodégradation de rhodamine B et production d'hydrogène [66]

## Chapitre I: Synthèse Bibliographique

9	Tama et al (2021)	Nanocomposite $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /ZnO incorporé avec MoS <sub>2</sub>	Non Spécifiée	Dégradation de colorants et production d'hydrogène [67]
10	Das et al (2021)	Nanostructuré LaFeO <sub>3</sub> -MoS <sub>2</sub>	Non Spécifiée	Photodégradation et évolution photocatalytique de l'hydrogène [68]
11	Dhiman et al (2023)	Nanoparticules de ZnO dopées au terres rares	Non Spécifiée	Dégradation de polluants [69]
12	Jaramillo-Fierro et León (2023)	TiO <sub>2</sub> dopé avec La, Ce et Eu	Non Spécifiée	Adsorption et photodégradation du cyanure [70]
13	Uysal et al (2023)	Hydrogels d'alginate de calcium magnétiques pour l'adsorption de Nd <sup>3+</sup>	Non Spécifiée	Récupération de terres rares à partir d'eaux usées [71]
14	Chakraborty et al (2023)	ZnO dopé au néodyme	Non Spécifiée	Cathode catalytique pour cellules de désalinisation microbienne[72]
15	Garg et al (2023)	Composites de ferrite pour le traitement des eaux usées	Non Spécifiée	Elimination de colorants [73]
16	Ivanov et al (2023)	Nanocomposites à base de fer dopés avec Gd, Ce, Y, Nd	Non Spécifiée	Catalyseurs pour la purification de l'eau [74]
17	Reddy et al (2015)	Adsorbants magnétiques à base de ferrite spinelle	Non Spécifiée	Matériaux alternatifs pour la purification de l'eau [69]
18	Jaramillo-Fierro et León (2023)	TiO <sub>2</sub> dopé avec des lanthanides (La, Ce, Eu)	Non Spécifiée	Etude comparative sur l'adsorption et la photodégradation du cyanure [66]

## Chapitre I: Synthèse Bibliographique

---

19	Uysal et al (2023)	Hydrogels d'alginate de calcium magnétiques pour l'adsorption de $Nd^{3+}$	Non Spécifiée	Récupération de terres rares à partir d'eaux usées [67]
20	Chakraborty et al (2023)	ZnO dopé au néodyme	Non Spécifiée	Cathode catalytique pour cellules de désalinisation microbienne [68]

### I.9 Méthodologie de plans d'expérience

En réponse aux variations des paramètres de procédés et pour garantir la stabilisation d'un fonctionnement optimal de la technique de traitement, il est primordial d'explorer une méthodologie qui permette une optimisation appropriée pour s'ajuster à ces modifications de fonctionnement. L'utilisation de la méthodologie des plans d'expériences devient alors incontournable. Ils représentent une approche efficace pour planifier efficacement la recherche ou les expérimentations.[75]

#### I.9.1 Définition

Épreuves, essais effectués pour étudier un phénomène

- Dans le langage scientifique, fait provoquer ou attendu pour vérifier une hypothèse, une loi, et arriver ainsi à une connaissance théorique de la façon dont se passent les choses

D'autre part le plan d'expérience est une suite d'essais organisés à l'avance, de manière à déterminer, au moyen d'un nombre réduit d'essais et avec un maximum de précision, l'influence de multiples paramètres (facteurs) sur une (ou plusieurs) propriété (s) étudiée(s) (réponses).

#### I.9.2 L'importance des plans d'expériences

La planification expérimentale joue un rôle crucial dans la recherche scientifique et l'industrie en permettant une approche systématique pour étudier les relations entre les variables et obtenir des informations précieuses. Un plan d'expérience bien conçu permet de maximiser l'efficacité des études, de réduire les coûts et d'obtenir des résultats fiables et significatifs.

## Chapitre I: Synthèse Bibliographique

---

L'importance de la planification expérimentale réside dans les avantages qu'elle offre :

- Efficacité des études
- Informations précises
- Détection des interactions
- Optimisation des réglages
- Analyse statistique rigoureuse.[74]
- Vocabulaire des plans d'expériences

Il est important de définir le vocabulaire et la terminologie associés aux plans d'expériences :

La compréhension de la méthode des plans d'expériences s'appuie sur deux notions :

- Espace expérimental ;
- Modélisation mathématique.
- **Réponse**

On qualifie de réponse la grandeur qui est observée pour chaque expérience réalisée [74] En d'autres termes, c'est le résultat mesuré d'une étude. Sachant qu'à chaque point du domaine d'étude correspond une réponse. L'ensemble de ces dernières, forme la surface de réponse. La valeur d'une réponse ne peut être modifiée que de manière indirecte en faisant varier les facteurs [74]

- **Facteur**

Un facteur peut être toute variable obligatoirement contrôlable, pouvant influencer sur la réponse observée. La différence fondamentale entre la notion de variable et celle de facteur tient donc dans le fait que tout facteur doit pouvoir être modifié sans difficulté. La valeur donnée à un facteur pour réaliser une expérience est appelée niveau. [74]

Les facteurs peuvent être : Quantitatifs, Qualitatifs, Contrôlables, Incontrôlables, Continus et discontinus.

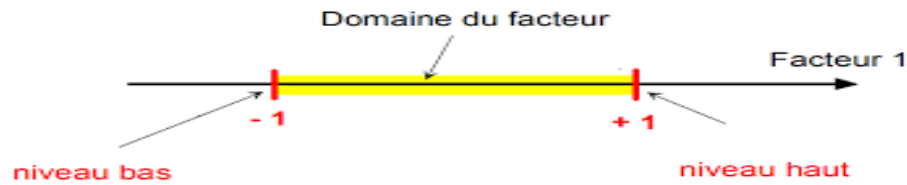


Figure I-18 : Domaine de la variation des facteurs [74].

### I.9.3 Domaine d'étude

-Dans l'espace expérimental, les niveaux des facteurs définissent des points expérimentaux.

-Regroupement des domaines des facteurs définis « le domaine d'étude » [74].

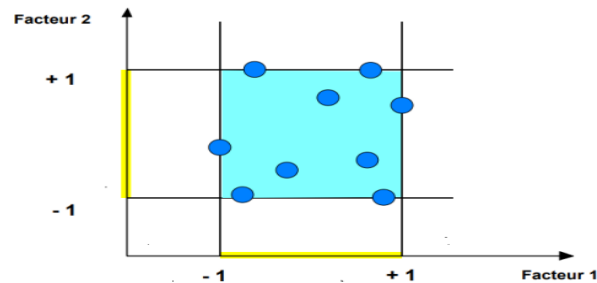
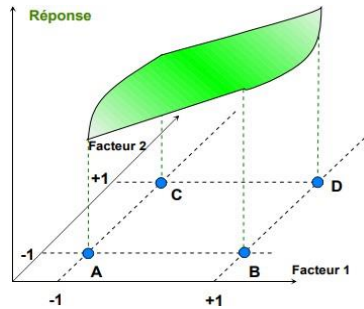


Figure I-19 : le domaine d'étude [74].

### I.9.4 Surface de réponse

En l'absence de toute information sur la fonction qui lie la réponse aux facteurs, on se donne une loi d'évolution, c'est le modèle mathématique a priori où le modèle postulé. A chaque point du domaine d'étude correspond une réponse. A l'ensemble de tous les points du domaine d'étude correspond un ensemble de réponses qui définissent une surface appelée la surface de réponse [74].

Les niveaux  $x_i$  représentent les coordonnées d'un point expérimental et  $y$  est la valeur de la réponse en ce point. Pour un plan à deux facteurs on obtient :



**Figure I-20** : Les réponses associées aux points du domaine d'étude forment la surface de réponse [74]

### Conclusion

Ce premier chapitre a établi les fondements théoriques indispensables à la compréhension du travail de recherche. Nous avons d'abord examiné le thème des teintures textiles, en analysant leur composition, leurs applications dans l'industrie, ainsi que les défis écologiques qu'elles engendrent, notamment en ce qui concerne la pollution de l'eau. Ensuite, nous avons introduit les nanoparticules, en particulier les nanoferrites, en soulignant leurs propriétés structurales, magnétiques et photocatalytiques qui les rendent intéressantes pour le traitement des polluants.

Ensuite, une attention particulière a été accordée aux terres rares, des éléments connus pour accroître l'efficacité des matériaux lorsqu'ils sont utilisés comme dopants. En conclusion, nous avons discuté de plusieurs études récentes sur les nanoferrites dopées aux terres rares, qui prouvent leur grande capacité dans les processus de dépollution, en particulier à travers l'adsorption et la photocatalyse. Ces points serviront de base à l'analyse expérimentale qui se déroulera dans les chapitres suivants.

# **Chapitre II :**

## **Matériel et méthodes**

### **II.1 Introduction**

Dans ce chapitre, nous avons présenté la synthèse et l'élaboration de nanoferrite de calcium doper par une terre rare par la méthode de combustion-sol gel, les techniques analytiques et les différentes méthodologies adoptées Pour évaluer l'efficacité photocatalytique de la nanoferrite dopée aux terres rares sur l'élimination des contaminants organiques, une série d'expérimentations en laboratoire a été menée. Le colorant Acid Green 25 (AG25) a été sélectionné comme polluant modèle grâce à sa structure stable et sa présence récurrente dans les rejets industriels textiles.

#### **II.1.1 Polluant Acide vert 25**

L'acide vert, souvent désigné sous le nom d'AG 25, est un colorant largement employé dans l'industrie. Il est répertorié parmi les colorants anthraquinoniques utilisés dans les industries textiles et pharmaceutiques. Il s'agit d'une poudre d'un vert foncé, soluble dans l'eau et inodore. Avec son formule chimique ( $C_{28}H_{20}N_2Na_2O_8S_2$ ) et son poids moléculaire de 622,58 g/mol. La toxicité et l'effet polluant des colorants ont un impact multiple sur notre société. La structure chimique de ce polluant est illustrée dans la figureII.1

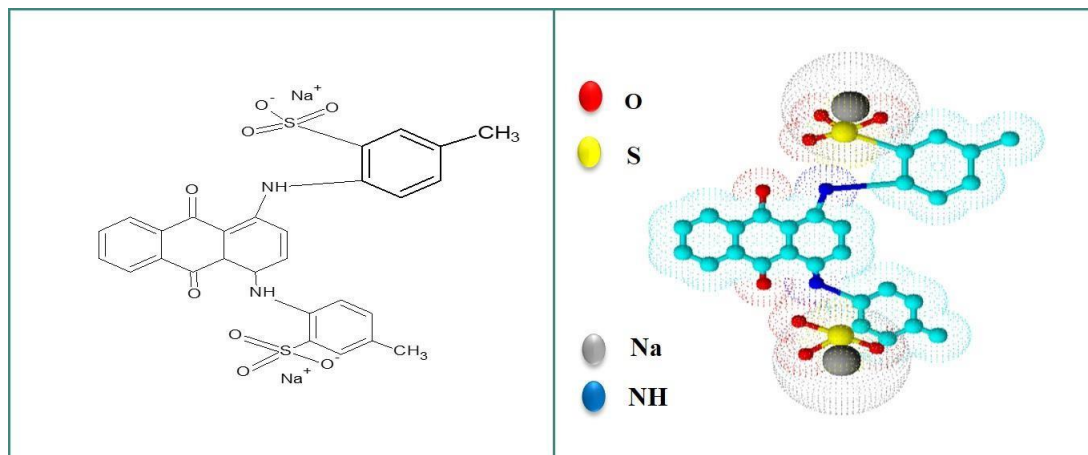


Figure II-1 : Structure chimique de l'acide vert 25

### II.1.2 La courbe d'étalonnage de colorant

La longueur d'onde maximale d'absorption d'AG25 a été déterminée en effectuant un balayage dans un spectrophotomètre UV/Visible. Afin d'établir la courbe d'étalonnage (Fig II.2), on utilise une solution mère d'AG 25 de 100  $\mu\text{mol}$ . L-1 a été préparé par la suite. On procède à la préparation de 5 solutions diluées de 20, 40, 60, 80, 100  $\mu\text{M}$ . L'analyse. Les différentes solutions sont analysées à l'aide d'un spectrophotomètre UV/Visible.

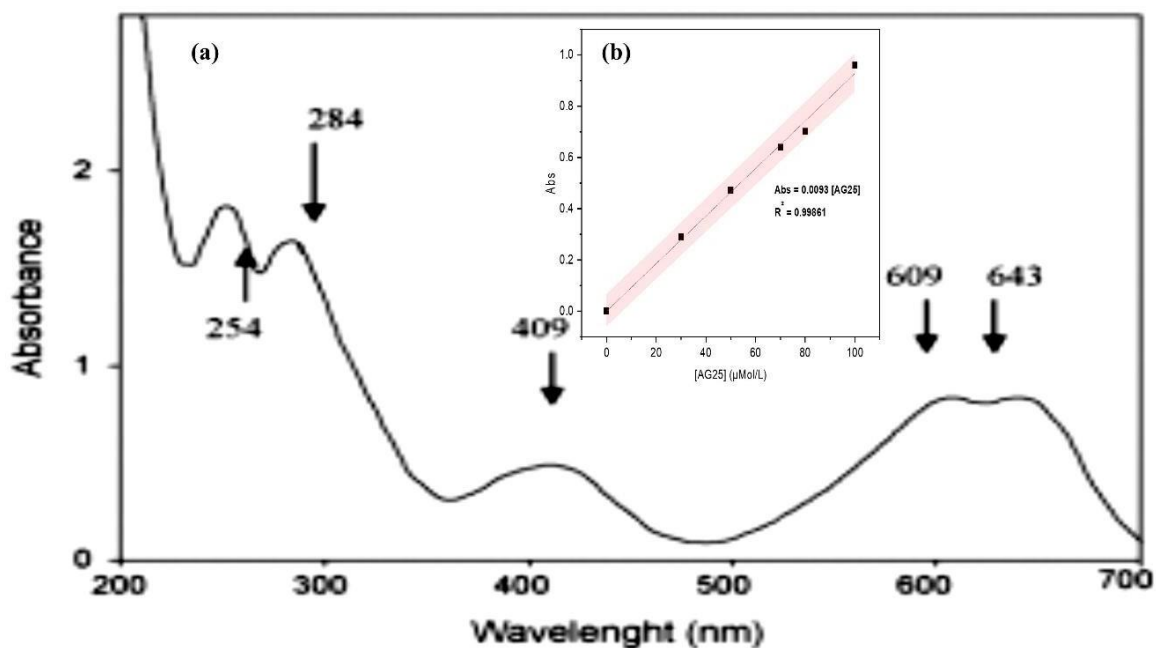


Figure II-2 : Bailliage et courbe d'étalonnage de l'acide vert 25

## Chapitre II : Matériels et méthodes

---

Le bon ajustement linéaire est expliqué par ce coefficient de régression  $R^2=0,9986$ . Montre que 99,81% de la variabilité a été expliquée. Cette courbe nous permettra de déterminer les concentrations en fonction du temps. L'équation de la droite est :  $abs = 0.0093 C_{AG25}$

### II.2 Matériel et méthodes

#### II.2.1 Elaboration le dopage de nanoferrite de calcium par le samarium :



##### II.2.1.1 Méthode d'auto-combustion

La méthode d'auto-combustion permet d'obtenir la nanoferrite de calcium dopé au samarium en mélangeant le nitrate de calcium, nitrate de samarium et le nitrate de fer pour un  $x$  fixé à 0.125, l'acide citrique dans une faible quantité d'eau distillée. Ensuite, on modifie le pH en utilisant de l'ammoniaque et en agitant jusqu'à ce qu'il atteigne un pH entre 5-6. La solution ajustée est chauffée jusqu'à ce qu'elle s'évapore complètement, et ensuite on observe la formation d'un gel. Après avoir chauffé le gel, il se met à brûler spontanément à une température d'environ  $700^\circ\text{C}$ , produisant des cristaux de  $CaSm_xFe_{(2-x)}O_4$ .

Les cristaux obtenus sont broyés à l'aide d'un mortier en Agate, puis séchés dans une étuve à une température de  $105^\circ\text{C}$  avant de le faire passer dans un four à  $600^\circ\text{C}$  pendant 4 heures pour obtenir nanoferrite de calcium dopé au samarium processus illustré dans FigII.3.

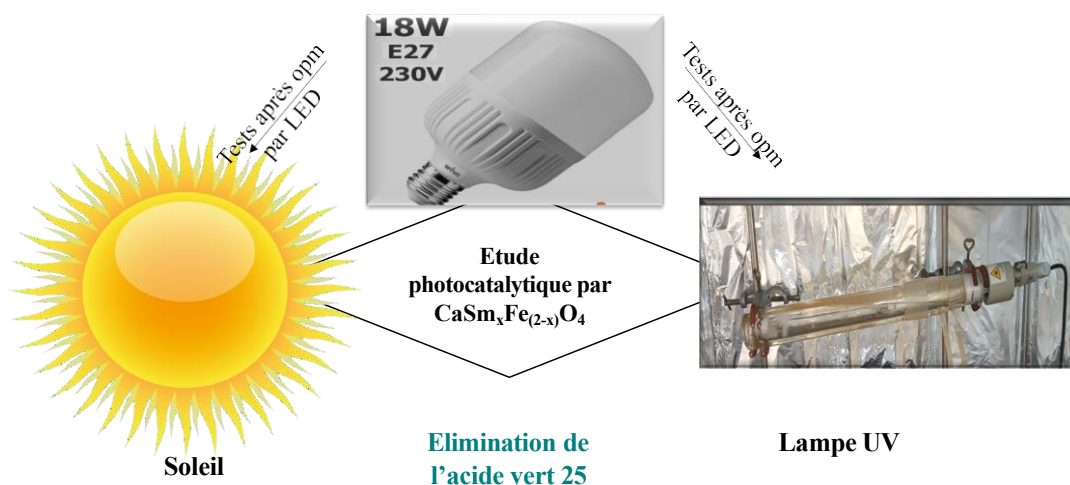


**Figure II-3** : photographie illustre les étapes de synthèse de nanoferrite de calcium dopé aux terres rares

### II.3 La photocatalyse

Le système utilisé pour analyser les performances photocatalytiques des nanoferrites dopés dans l'élimination du colorant acide vert 25 est présenté dans la figure II.8. Ce système comprend une lampe LED de 18 watts et un agitateur magnétique. Pour comparer les résultats obtenus avec cette source lumineuse, nous avons également examiné, après avoir optimisé les performances de ce procédé par la lumière visible, l'effet de la lumière UV, en utilisant un réacteur équipé d'une lampe à vapeur de mercure à moyenne pression, de type Helios Quartz .

La raie la plus intense de cette lampe se situe dans le proche UV, à une longueur d'onde d'environ 365 nm, ainsi que la lumière solaire sur le nanoferrite dopé. (la figure II.5 présente les principales étapes de l'étude)



**Figure II-5** : étapes de l'étude photocatalytique par un nanoferrites de calcium dopé par terres rares

### II.4 Protocoles expérimentaux

#### II.4.1 Étude d'adsorption

Pour s'assurer de l'équilibre adsorption désorption du colorant acide vert 25, on pèse une masse bien déterminée de nanoparticules dopé et on met dans une solution de colorant d'AG 25 à concentration donnée. Les échantillons sont placés à l'obscurité sous agitation magnétique pendant une durée de temps déterminée correspond à 30 minutes. Les solutions sont ensuite centrifugées par une centrifugeuse (TOMOS MODEL 2-14A) à 12000 tr/mn pendant 3mn et analysé dans un spectrophotomètre UV/Vis (OPTIZEN 2120) à 643nm .

#### II.4.2 Étude photocatalytique

Pour la photocatalyse des solutions d'AG 25 à différentes concentrations (37.5, 68.75  $\mu$ M) en utilisant des nanoferrites de calcium dopé, plusieurs doses (0.1, 0.3, 0.5 g/L) de  $(\text{CaSm}_x\text{Fe}_{(2-x)}\text{O}_4)$  sont pesées et mélangées avec les solutions de colorant.

Les échantillons sont ,ensuite soumis à une agitation magnétique pour atteindre l'équilibre d'adsorption à l'obscurité. Par la suite, les échantillons sont soumis à une irradiation LED (visible) tout en étant agités pendant des périodes spécifiques de 60 minutes, avec des prélèvements effectués toutes les 10 minutes. Cette méthode permet de déterminer la dose optimale à partir des absorbances mesurées. Le surnageant récupéré est ensuite séparé par centrifugation (centrifugeuse TOMOS MODEL 2-14A) à 12000 tr/min pendant 3 minutes, et son absorbance est mesurée.

### II.5 Techniques d'analyse

#### II.5.1 Spectrophotomètre UV-visible

La technique analytique spectroscopique quantitative UV-Visible repose sur l'évaluation de l'absorbance ou de la densité optique d'une substance chimique présente dans une solution. L'OPTIZEN 2120UV (Figure II.5) est conçu pour l'analyse des éléments nécessitant plusieurs longueurs d'onde. Avec une portée de 190 nm à 1100 nm, une capacité considérable de stockage des données en comparaison aux autres, et une analyse rapide d'une vaste gamme d'échantillons.

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

L'absorbance est définie comme suit :

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

T est la transmittance définie par la relation :

$$T = \left( \frac{I}{I_0} \right) \text{Équation II-2}$$

Avec :

$I_0$  : intensité lumineuse incidente ;

I : intensité lumineuse transmise.

La loi de BEER LAMBERT, indique que pour une longueur d'onde l'absorbance d'une solution est proportionnelle à sa concentration et à la longueur du trajet optique (épaisseur de la solution traversée par la lumière)

$$A_\lambda = \log \left( \frac{I_0}{I} \right) = \varepsilon_\lambda l C \quad \text{Équation II-3}$$

## Chapitre II : Matériels et méthodes

---

$A_\lambda$  : Absorbance ou densité optique à une longueur d'onde  $\lambda$  (sans unité);

$\epsilon$  : coefficient d'extinction molaire, il dépend de la longueur d'onde  $\lambda$  et de la nature chimique de l'entité (L/mol/cm) ;

$l$  : Longueur du trajet optique dans la solution traversée, elle correspond à l'épaisseur de la cuve utilisée (Cm) ;

$C$  : Concentration de la substance absorbante (mol/L).

Pour déterminer le pourcentage de d'élimination de l'AG25 au temps  $t$ , on utilise les formules suivantes :

➤ Taux de décoloration

$$\text{Elim}\% = \left( \frac{C_i - C_f}{C_i} \right) * 100 \quad \text{Équation II-4}$$

Avec Elim% : le taux de décoloration ;

$Abs_f$  : absorbance à l'instant  $t$  et

$Abs_i$  absorbance initiale.

### II.6 Détermination du point de charge zéro

La méthode expérimentale adoptée pour la détermination du  $pH_Z$  de notre nanoferrite dopée au samarium est celle de la première bissectrice, comme l'ont rapporté Ousmaila Sanda Mamane et al al [76]

Pour la détermination du  $pH_{Z\text{charge } 0}$ , cette méthode a été utilisée. Elle consiste à préparer des solutions de chlorure de sodium (NaCl) à 0,1 M à des pH de 2, 4, 6, 8 et 10. Les valeurs de pH ont été ajustées à l'aide d'un pH-mètre, en utilisant des solutions de NaOH et de HCl. 0,1 g de  $CaSm_xFe_{(2-x)}O_4$  a été mis en contact avec 20 mL de chaque solution pour chaque échantillon. Le mélange a été soumis à une agitation magnétique pendant 72 heures, Nous avons utilisé du parafilm pour fermer les béchers, ce qui permet d'éviter toute perte de matière. Ensuite, la suspension a été filtrée à travers un papier filtre et le pH du filtrat a été mesuré pour chaque mélange. Ainsi, nous traçons la courbe  $pH_i - pH_f = f(pH_i)$ . Le point d'intersection entre cette

## Chapitre II : Matériels et méthodes

---

courbe et la droite d'équation  $x = 0$  détermine le pH au point de charge nulle de la nanoferrite dopée.

### II.7 Méthodologie de plans d'expérience :

L'optimisation du procédé photocatalytique a été accomplie par la méthode classique ainsi que par la méthodologie des plans d'expérience. Pour cette seconde méthode, il est crucial de déterminer les paramètres et leurs niveaux selon un plan bien établi. Pour notre étude, nous avons choisi un plan composite à faces centrées, car ce type de plan est fréquemment utilisé pour l'optimisation. Il se classe dans la catégorie des plans de surface de réponse. Les niveaux et les facteurs sont listés dans le tableau ci-dessous :

**Le Tableau II-1** : mentionne la matrice utilisée lors de cette étude

Run	Factor 1 A:Concentration col...	Factor 2 B:concentration catal...	Factor 3 C:pH	Response 1 %R
1	68.75	0.3	7	6.9
2	68.75	0.3	2	30.39
3	68.75	0.5	7	5
4	100	0.5	2	50.9
5	100	0.1	12	14.08
6	68.75	0.3	7	8.6
7	37.5	0.1	12	8.95
8	37.5	0.3	7	10.97
9	100	0.5	12	17.72
10	68.75	0.3	7	9.1
11	68.75	0.3	7	9.1
12	37.5	0.1	2	38.32
13	37.5	0.5	2	74.242
14	68.75	0.3	12	11.56
15	37.5	0.5	12	17.56
16	100	0.3	7	3.43
17	68.75	0.1	7	4.34
18	100	0.1	2	17.4
19	68.75	0.1	2	32.06
20	68.75	0.5	2	47.92
21	37.5	0.3	2	43.09



## Chapitre III :

### Résultats et discussions

#### III.1 Introduction

Ce chapitre sera consacré pour présentés les principaux résultats issus de cette étude photocatalytique en présence d'un semiconducteur qui est le nanoferrite de calcium dopé au samarium et leurs discussions.

#### III.2 Etude équilibre adsorption

L'étude photoctalytique d'un colorant à l'aide d'un catalyseur, dans notre étude, le catalyseur sélectionné a été synthétisé, il s'agit d'un nanoferrite de calcium dopé par des terres rares, ce qui nécessite la détermination du temps d'équilibre d'adsorption/désorption, réalisé dans l'obscurité.

La figureIII.1 montre les résultats obtenus.

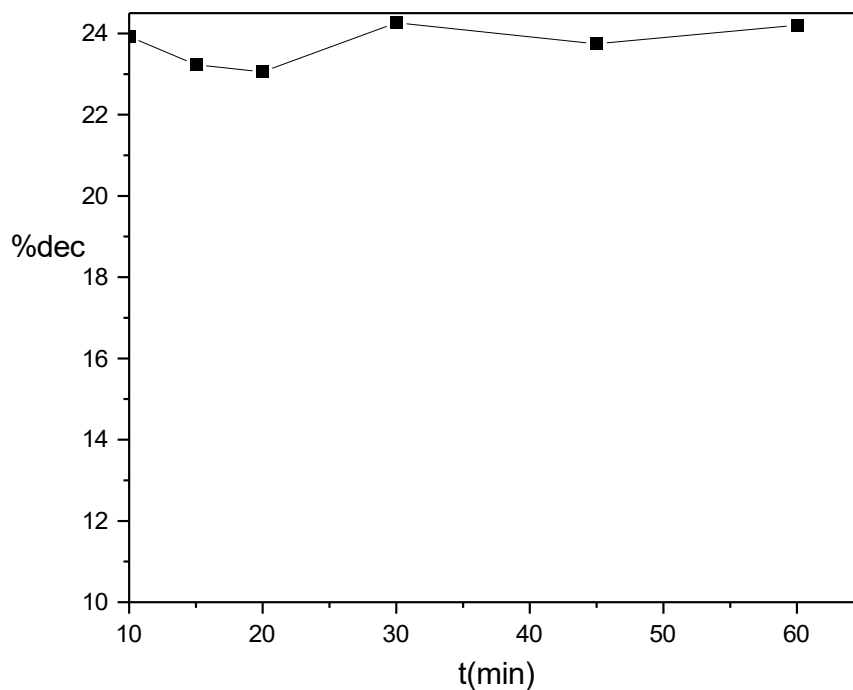


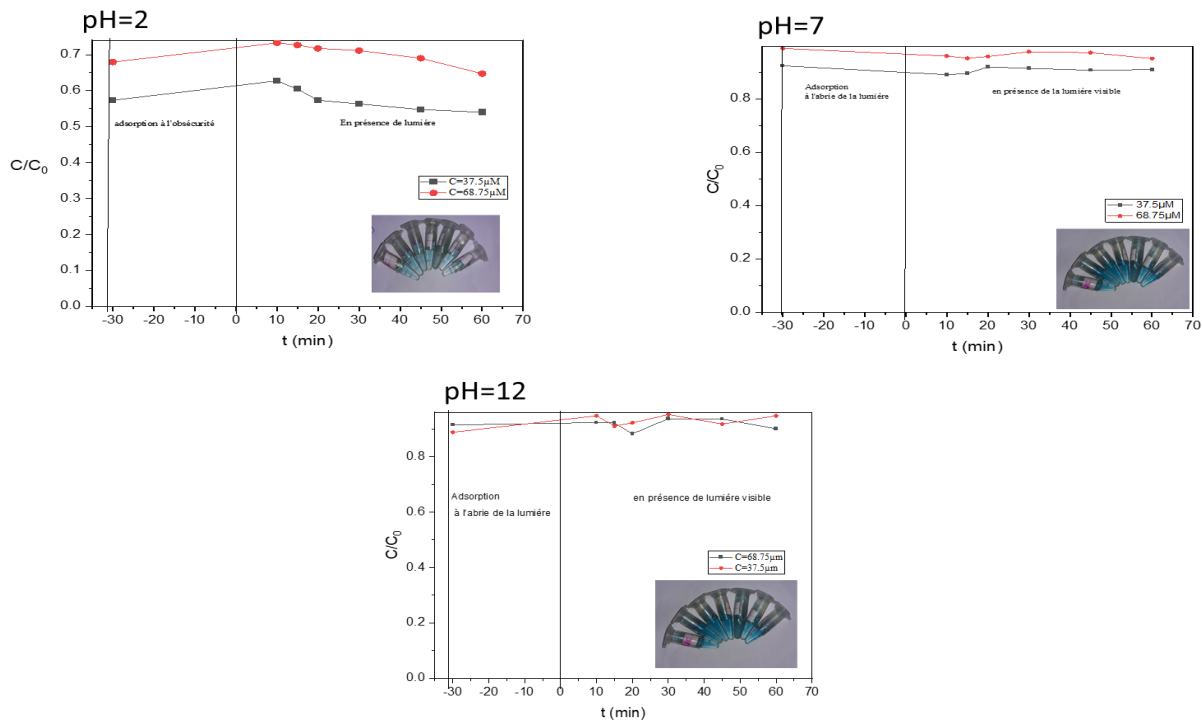
Figure III-1 : étude d'équilibre adsorption/désorption dans l'obscurité

on constate d'après la figure III.1 que le taux de décoloration a atteint 24% et comme observé nous avons un pallier continu dès les premières minutes, ce résultat prouve que seulement une quantité de notre colorant a été fixer sur la surface de notre catalyseur en raison que c'est une étape indispensable pour la photocatalyse.

D'après ce résultat on conclut que le temps d'équilibre adsorption/désorption est atteint en 30 mn, Ce temps a été considéré comme suffisant pour atteindre l'équilibre dans toutes les manipulations.

### III.2.1 Effet de pH-dose de catalyseur-Concentrations de colorants sur le rendement de l'éliminations

Le pH est un facteur déterminant pour l'élimination des colorants, en raison de la diversité des polluants qui peuvent être cationiques ou anioniques. Dans cette étude, nous avons porté notre attention sur un colorant anionique. Pour ce faire, une série d'expériences a été menée afin de déterminer les optimums des facteurs principaux. L'étude se concentre sur l'élimination de deux concentrations (37,5  $\mu\text{M}$  et 68,5  $\mu\text{M}$ ), et les résultats trouvés sont présentés à travers des figures.



**Figure III-2 :** Effet de PH sur l'élimination de colorant acide vert 25 par  $\text{CaSM}_x\text{Fe}(2-x)\text{O}_4$ , dose catalyseur 0.1g/L, temps de contact 60 minutes,

La figure III.2 constitue une étude cinétique sur la décoloration de l'acide vert 25 à diverses concentrations, désignées C : 37.5 $\mu$ M et 68.75 $\mu$ M, par le nanoferrite dopé. Les résultats obtenus indiquent qu'une dose de 0.1/L de nanoferrite a provoqué une réduction de la concentration de l'acide vert 25, qui correspond à un pH de 2, mais cela n'est vrai que pour la concentration de 37.5 $\mu$ M. En revanche, pour des pH de 7 et 12, aucune élimination n'a été constatée.

### III.2.2 Effet de pH /dose 0.3g/L

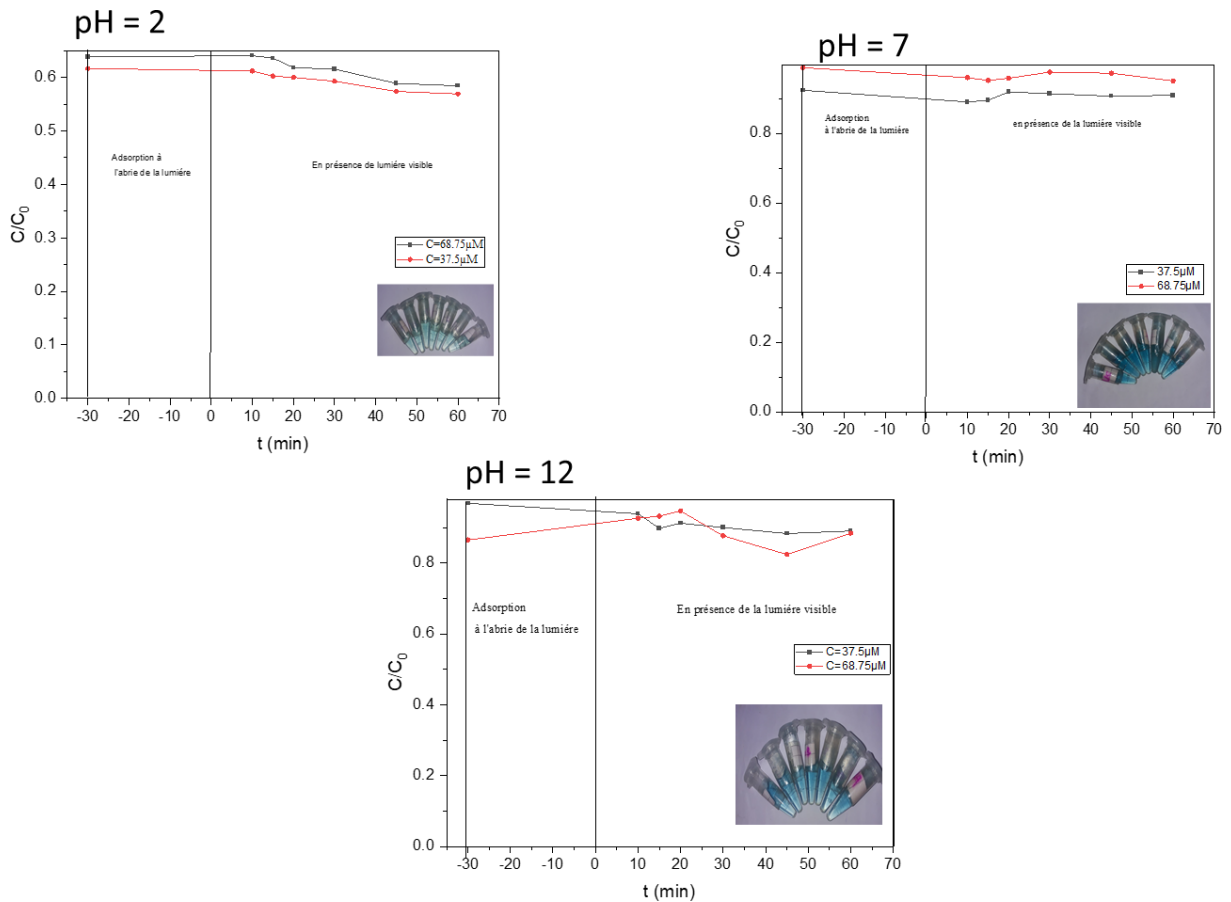
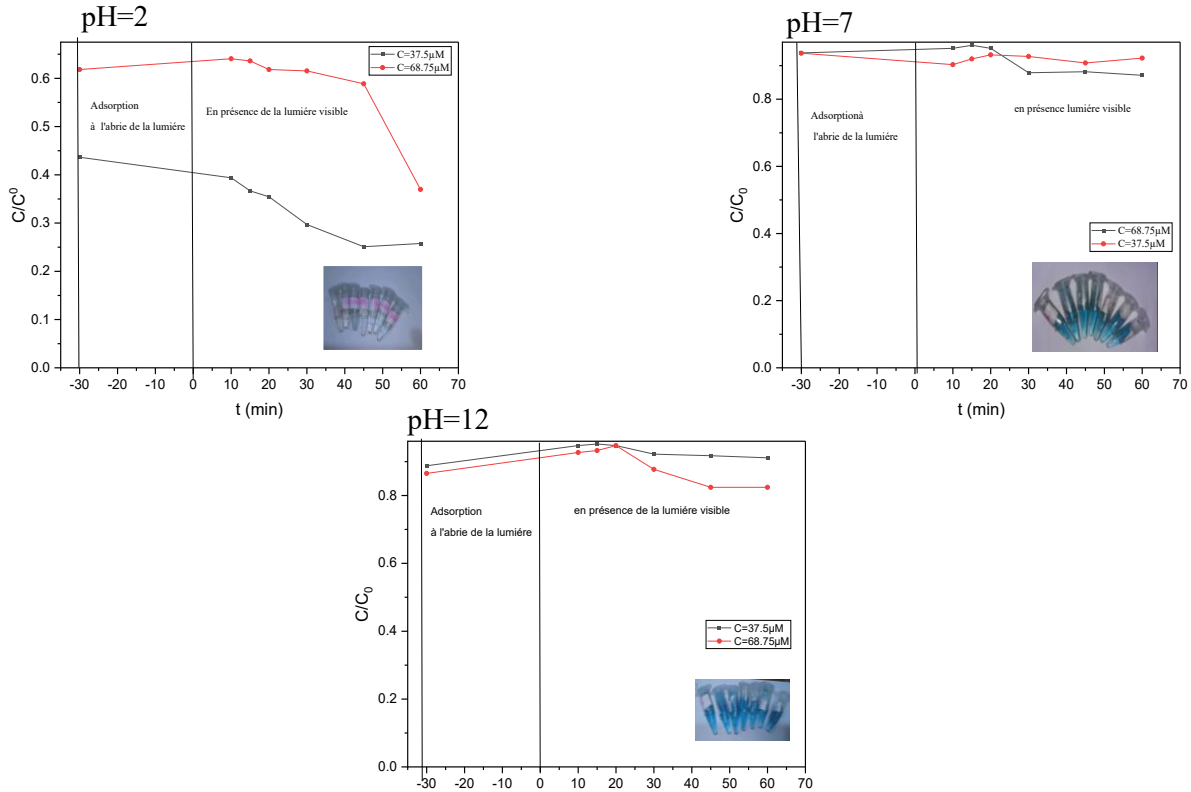


Figure III-3 :effet de pH pour une dose de 0.3g/L

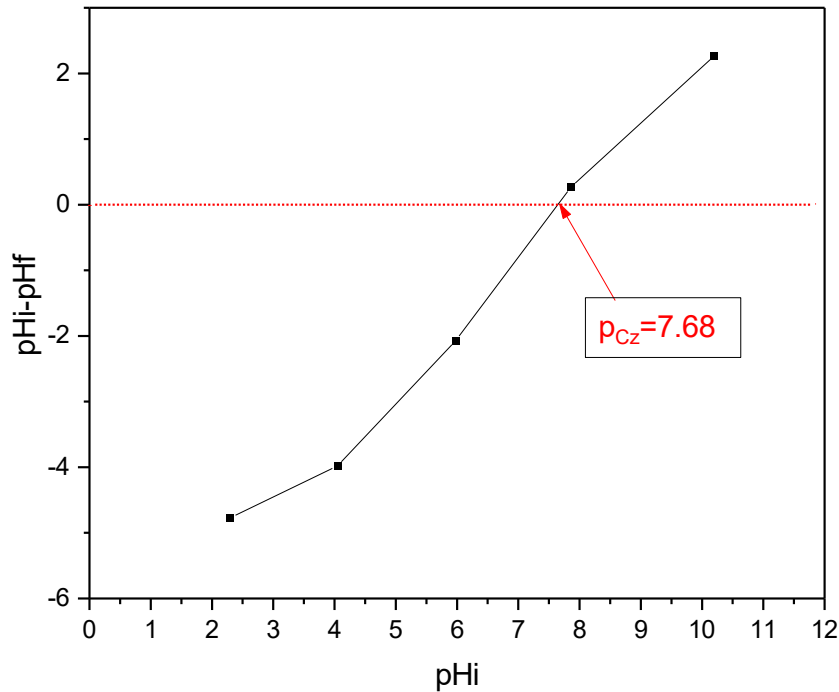
La figure III.3 représente une analyse cinétique de la décoloration de l'acide vert 25 à différentes concentrations, notées C : 37.5 $\mu$ M et 68.75 $\mu$ M, par le biais d'un nanoferrite dopé à une dose de 0.3/L. Les résultats obtenus révèlent qu'une telle dose de nanoferrite entraîne une diminution de la concentration de l'acide vert 25, correspondant à un pH de 2 pour la concentration de 37.5 $\mu$ M. Par ailleurs, pour des pH de 7 et 12, aucune élimination significative n'a été observée.



**Figure 0-1** : Effet de pH sur le rendement photocatalytique en présence de nanoferrite de calcium dopé au samarium (dose 0.5)

La présente étude (fig III.4) démontre l'influence de pH ainsi que la dose des nanoferrites dopés sur les différentes concentrations de l'acide vert 25 C : 37,5 μM et 68,75 μM. Une étude cinétique de la décoloration de l'acide vert 25 à différentes concentrations a été réalisée avec le nanoferrite dopé à une dose de 0,5/L. Les résultats obtenus montrent qu'en ce qui concerne les pH acides, on observe une diminution de la concentration pour les deux concentrations. En revanche, pour les pH (7 et 12), les résultats indiquent que même avec des doses élevées des catalyseurs, l'élimination ne s'améliore pas.

**pH<sub>z</sub> charge zero** La figure III.5 suivante montre un tracé de pH au point de charge nulle pH<sub>zc</sub>, dont la méthode de détermination est la bissectrice. Le pH<sub>z</sub>charge0 est un paramètre d'un grand intérêt qui facilite la compréhension du phénomène en question, spécifiquement en ce qui concerne l'adsorption et la fixation du catalyseur, le nanoferrite dopé par les terres rares



**Figure III-5** : tracé de  $pH_Z$  charge zero

Comme nous le constatons sur la figIII-5 , nous avons choisi un intervalle de pH allant de 2 à 10. De plus, la nanoferrite dopée au samarium, lorsqu'elle est en contact avec un solvant, présente un caractère acido-basique. Cependant, il existe un pH, appelé pH au point de charge nulle (pHPCN), pour lequel elle est électriquement neutre en solution. La valeur du pH au point de charge nulle de  $Ca SM_xFe_{(2-x)}O_4$  est supérieure à la neutralité ( $pH > 7$ ). Elle est de l'ordre de 7,68

### III.3 Discussions des résultats :

D'après les figures(III.2-III.4), il est évident que la réaction photocatalytique est influencée par le pH. Étant donné qu'elle se produit à la surface du catalyseur, on peut observer que les variations de p ont un impact significatif sur le taux d'élimination du colorant d'acide vert 25. Cela est dû au fait qu'à un pH de 7, qui correspond au p z zéro, on constate qu'une dose de 0,1 de nanoferrite dopée entraîne un taux d'élimination de 10 % et 4,96 % pour les concentrations respectives de 37,5 et 68,75. Ceci est attribuable à la neutralité de la surface de

la nanoferrite dopée, étant donné qu'un pH zéro correspond à  $\text{pH} = 7,68$ . On observe la même tendance en augmentant la dose de catalyseur, où le taux d'élimination demeure faible. Pour des doses de nanoferrite dopée de 0,3, les taux d'élimination sont de 7 % et 11 % respectivement pour les concentrations de 37,5 et 68,75  $\mu\text{M}$ .

Pour des pH de 12, il est constaté une élimination faible, atteignant 8 % et 12 % pour les concentrations de 37,5 et 68,75 respectivement. Cela s'explique par le fait que la surface de la nanoferrite est négative, entraînant une répulsion électronique entre la molécule du colorant anionique et le caractère basique de la surface des matériaux (surface négative). Cela réduit la fixation des molécules sur la surface des matériaux, ce qui diminue l'adsorption et implique une faible absorption photonique, entraînant ainsi une faible photocatalyse. Ce même constat est observé pour les faibles doses de nanoferrite dopé à pH 12.

En revanche, pour les acides à pH 2, nous observons une protonation efficace dans le milieu. Cela s'explique par le fait que la surface du colorant est anionique (négative) tandis que celle du matériau (nanoferrite dopé) devient cationique (inférieure au pH zéro). Ainsi, il existe une attraction entre le colorant et le nanoferrite dopé, favorisant la fixation des molécules sur la surface. De plus, une augmentation des pores est observée avec des doses élevées de nanoferrite dopé, ce qui témoigne d'une bonne adsorption. Cela implique également une absorption efficace des photons de la lumière visible, entraînant une excitation optimale du matériau. Les radicaux  $\bullet\text{OH}$  se forment à la surface du catalyseur lorsqu'il est exposé à une lumière visible (supérieure à l'énergie de la bande interdite  $\text{CaSM}_x\text{Fe}_{(2-x)}\text{O}_4$ ). Cette formation, résultant de la création de paires électron-trou, permet aux radicaux hydroxyles de réagir avec le colorant, produisant ainsi de l' $\text{H}_2\text{O}$  et du  $\text{CO}_2$ , ce qui garantit une photocatalyse efficace. Ce constat a été observé pour de faibles concentrations (37,5  $\mu\text{M}$ ) ainsi que pour des concentrations élevées (68,75  $\mu\text{M}$ ), où nous avons enregistré un taux d'élimination maximal de 75 % pour 37,5  $\mu\text{M}$  et de 63 % pour 68,75  $\mu\text{M}$ , avec une dose de nanoferrite dopée de 0,5 g/L. Un constat établi par une recherche sur l'adsorption de polluants organiques par des nanoferrites a montré que la capacité d'adsorption est limitée par la disponibilité des sites actifs, qui peut être saturée à des concentrations élevées. Ceci démontre un taux d'élimination moins élevé pour la concentration de 68,75  $\mu\text{M}$  en comparaison avec 37,5  $\mu\text{M}$ . La plus grande efficacité d'élimination est atteinte

- à un pH de 2, avec une concentration optimale de 37,5  $\mu\text{M}$  et une dose optimale de nanoferrite

Afin d'exploiter les résultats identifiés lors de cette étude, nous avons opté pour un modèle mathématique qui peut prédire les résultats optimaux. Pour cela, nous avons considéré la méthodologie des plans d'expérience. Les résultats obtenus expérimentalement nous ont amenés à sélectionner le plan central à face centrée, qui est l'un des plans de surface de réponse. Les niveaux et les facteurs correspondants sont listés dans le tableau III.1 -dessous :

**Tableau III-1** Domaine des paramètres pour les paramètres de procédé photocatalytique :

Facteurs	Unité	Domaine et niveau		
		-1	0	+1
<b>A : concentration colorant</b>	μM	37.5	68.75	100
<b>B : Concentration catalyseur</b>	g/L	0.1	0.3	0.5
<b>C :pH</b>	/	2	7	12

Le procédé étudié est illustré par la figure :



**Figure III-6** : Procédé photocatalytique hétérogène en présence des nanoferrites dopé

Modèle mathématique quadratique prédit en variables codées :

$$Y_i = 5.60 - 4.09 C_{\text{colorant}} + 7.21 C_{\text{catalyseur}} - 13.65 \text{pH} - 0.924 C_{\text{colorant}} * C_{\text{catalyseur}} + 5.50 C_{\text{colorant}} * \text{pH} - 5.86 C_{\text{catalyseur}} \text{pH} + 2.86 C_{\text{colorant}}^2 + 3.45 C_{\text{catalyseur}}^2 + 16.97 \text{pH}^2 + \varepsilon \quad \text{Équation III-1}$$

De l'équation (III.1) on peut remarquer que l'impact de la concentration de colorant est négatif,

(taux d'élimination). En revanche, l'effet de la concentration de catalyseur est positif, suggérant qu'une augmentation de la dose de catalyseur améliore l'élimination du colorant. Nous observons également que l'effet du pH est très élevé mais négatif, ce qui indique qu'une augmentation du pH entraîne une diminution du taux d'élimination.

### **III.4 Analyse statistique et Validation**

Nous avons utilisé le logiciel design expert 13 pour modéliser le procédé et même pour l'étude statistique et l'optimisation du système

#### **III.4.1 Tableau ANOVAS :**

L'analyse de la variance du modèle mathématique est effectuée, et pour sa validation, deux tests sont appliqués : le test de Student pour examiner la signification des résultats, et le test de Fisher pour valider le modèle mathématique. De plus, l'étude du coefficient de détermination est réalisée afin de consolider les résultats obtenus après validation. Ensuite, une optimisation est effectuée pour identifier les facteurs optimaux, et les résultats ainsi trouvés seront comparés aux résultats expérimentaux.

**Tableau III-2 : ANOVAS**

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F-value	p-value	
<b>Model</b>	6905.95	9	767.33	20.00	< 0.0001	significant
A-Concentration colorant( $\mu\text{M}$ )	177.92	1	177.92	4.64	0.0543	
B-concentration catalyseur	602.29	1	602.29	15.70	0.0022	
C-pH	2216.12	1	2216.12	57.76	< 0.0001	
AB	6.83	1	6.83	0.1780	0.6812	
AC	260.68	1	260.68	6.79	0.0244	
BC	332.18	1	332.18	8.66	0.0134	
A <sup>2</sup>	33.24	1	33.24	0.8664	0.3719	
B <sup>2</sup>	42.94	1	42.94	1.12	0.3128	
C <sup>2</sup>	904.92	1	904.92	23.59	0.0005	
<b>Residual</b>	422.04	11	38.37			
Lack of Fit	418.77	8	52.35	48.06	0.0044	significant
Pure Error	3.27	3	1.09			
<b>Cor Total</b>	7327.99	20				

Les probabilités (P-valu) indiquent la signification du modèle (Tableau 3). La P-valu liée au modèle de régression est très faible (P-valu = 0,0001), ce qui prouve la signification du modèle. De plus, la contribution de chacun des termes linéaires et quadratiques est hautement significative au seuil de 5 % (P-valu < 0,05). Par conséquent, le terme linéaire de la concentration est non significatif car (P-valu > 0,05). Pour l'interaction des facteurs, on constate que Cpolluant\*Ccatalyseur n'est pas significatif, tandis que les autres interactions le sont. En ce qui concerne les termes quadratiques, seuls concentration catalyseur<sup>2</sup> et pH<sup>2</sup> sont significatifs. On peut conclure que le modèle de prédiction est hautement significatif et évalue correctement les données observées.

### III.4.2 Validation

La valeur du coefficient de détermination ajustée est également élevée, soit R<sup>2</sup>adj (taux de décoloration) = 90,00 %, ce qui suggère une signification élevée des modèles (Eq. 2) et un bon ajustement de ceux-ci aux données expérimentales. Le coefficient de régression R<sup>2</sup> de ce modèle

est de 0,94, ce qui signifie que 94 % de la variabilité a été prédite. Le R2 est un paramètre qui indique la validité du modèle analysé. Adeq Precision : évalue le rapport signal/bruit. Un rapport supérieur à 4 est souhaitable. Notre ratio de 15,035 indique un signal adéquat. Ce modèle peut être utilisé pour naviguer dans l'espace de conception.

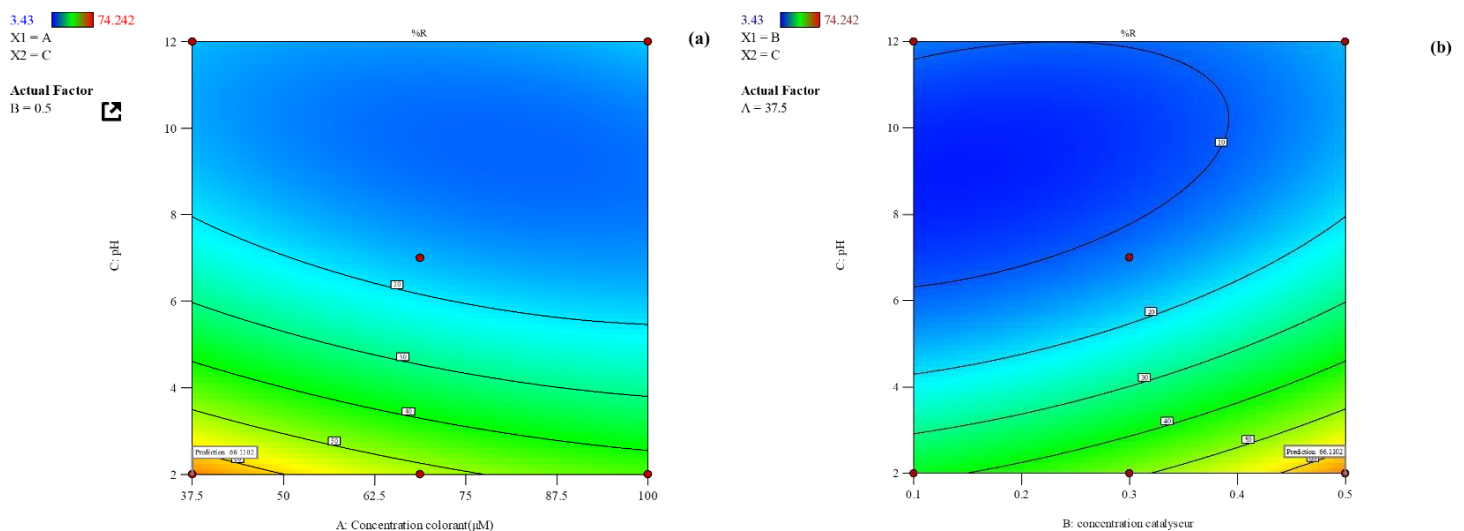
Tableau III-3 : représente résultats expérimentaux et prédit et l'écart(résidus)

<b>N°</b>	<b>Y exp</b>	<b>Yprédit</b>	<b>résidus</b>
<b>1</b>	6.90	5.60	1.30
<b>2</b>	30.39	36.21	-5.82
<b>3</b>	5.00	16.26	-11.26
<b>4</b>	50.90	45.08	5.82
<b>5</b>	14.08	16.22	-2.14
<b>6</b>	8.60	5.60	3.00
<b>7</b>	8.95	11.57	-2.62
<b>8</b>	10.97	12.56	-1.59
<b>9</b>	17.72	17.06	0.6600
<b>10</b>	9.10	5.60	3.50
<b>11</b>	9.10	5.60	3.50
<b>12</b>	38.32	38.13	0.1932
<b>13</b>	74.24	66.11	8.13
<b>14</b>	11.56	8.92	2.64
<b>15</b>	17.56	16.10	1.46
<b>16</b>	3.43	4.37	-0.9427
<b>17</b>	4.34	1.85	2.49
<b>18</b>	17.40	20.79	-3.39
<b>19</b>	32.06	26.60	5.46

<b>20</b>	47.92	52.73	-4.81
<b>21</b>	43.09	48.67	-5.58

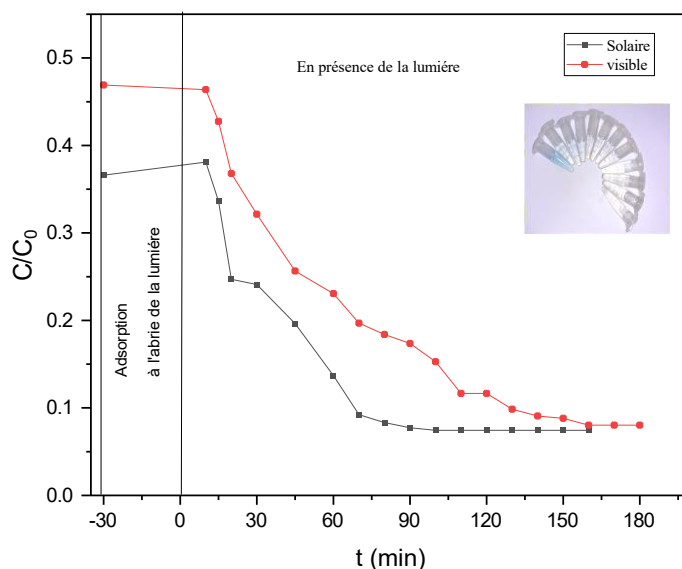
Optimisation et surface de réponse Dans le but d'optimiser les facteurs principaux, l'utilisation des surfaces iso-réponse est conforme au modèle mathématique prédit. Les figures sont présentées ci-contre : La figure III.7 illustre les iso-réponses des trois facteurs, où pour la figure, le troisième facteur (concentration de catalyseur) est fixé et les autres (notons PH et concentration de colorant) sont variés. On observe que les niveaux bas correspondent à des concentrations faibles et que le pH acide permet une élimination maximale d'environ 66%

En ce qui concerne la figure III.7, l'interaction entre pH et la concentration du catalyseur montre que le taux d'élimination maximal est atteint à des niveaux élevés de la concentration du catalyseur et à des niveaux faibles du facteur pH, ce qui donne un taux maximal de 66. Ces résultats confirment les résultats expérimentaux, avec un écart de 8 % entre les résultats expérimentaux et le modèle prédit, et une désirabilité de 0,88.



**Figure III-7 :** a) iso-réponse interactions Concentration X pH , b) Iso réponse interaction dose nanofferite de calcium dopé X pH

Suite à l'optimisation des paramètres régissant le procédé photocatalytique utilisant des nanoferrites de calcium dopé au samarium, nous avons porté notre attention sur l'effet du temps sur le procédé. Cette fois-ci, nous avons varié les sources de lumière visible, et les résultats obtenus sont présentés dans la figure III.8.



**Figure III-8** : effet de la lumière visible différentes sources /temps sur le procédé

Cette étude examine l'influence de différentes sources de lumière visible, notamment les LED et la lumière solaire. Les résultats indiquent qu'avec les deux sources, une bonne élimination a été observée dans des conditions optimisées, avec une concentration de colorant de  $37,5 \mu\text{M}$  et une concentration de catalyseur de  $0,5 \text{ g/L}$ , à un pH de 2. Il est à noter qu'avec les LED, nous avons atteint un taux d'élimination de 91 % après 110 minutes, tandis qu'avec la lumière solaire, ce taux a été atteint après 90 minutes.

Pour déterminer la meilleure source, il est nécessaire d'étudier la cinétique de la réaction.

### III.5 Etude de la cinétique de la réaction de la photocatalyse hétérogène par nanoferrite dopé au samarium ( $\text{CaSm}_x\text{Fe}_{(2-x)}\text{O}_4$ ) :

La cinétique de l'élimination photocatalytique en présence d'un nanoferrite dopé au samarium ( $\text{CaSm}_x\text{Fe}_{(2-x)}\text{O}_4$ ) est évaluée pour une concentration initiale de colorant acide vert

25 de 37,5  $\mu\text{M}$ . Les données expérimentales peuvent être analysées à l'aide du modèle de pseudo premier ordre et de pseudo deuxième ordre [Aloui A., Zertal A. 2016. Étude de l'élimination du paracétamol par le charbon actif en milieu aqueux. Appl. Energ. Pollut. 30-31]. Cette étude concerne les deux sources de lumière afin de déterminer la meilleure en se basant sur des résultats cinétiques.

Le pseudo premier et deuxième ordre sont Exprimés par les équations suivantes :

Pseudo premier-ordre :

$$\frac{dC}{dt} = -k_1 C \rightarrow \ln \frac{C}{C_0} = -k_1 t$$

Équation 0-1

Pseudo-second ordre :

$$\frac{dC}{dt} = -k_2 C^2 \rightarrow \frac{1}{C} = -k_2 t +$$

$$\frac{1}{C_0} \quad \text{Équation 0-2}$$

C et  $C_0$  représentent les concentrations du colorant acide vert 25 à un instant t et au temps initial ( $\mu\text{mol.L}^{-1}$ ) ;  $K_1$  ( $\text{min}^{-1}$ ) et  $K_2$  ( $\text{L} \cdot \mu\text{mol}^{-1} \text{min}^{-1}$ ) désignent les constantes de vitesse du modèle de pseudo-premier ordre et de pseudo-second ordre. D'après la figure, on observe que la concordance entre les données expérimentales et le modèle prédit se manifeste par les valeurs des coefficients de détermination (R) ; ainsi, la valeur de R la plus proche de 1 indiquera le modèle pseudo premier ordre approprié pour décrire correctement le comportement cinétique.

Les résultats démontrent que le modèle de pseudo-premier ordre est le plus adapté aux données cinétiques de photoélimination du colorant acide vert 25, en comparaison avec le deuxième modèle. En effet, les valeurs des coefficients de détermination (R) sont plus favorables et se situent entre 0,90 et 0,97 pour la concentration optimale analysée dans ce travail.

En outre, les valeurs des constantes de vitesse K(solaire) sont légèrement supérieures à celles de K(LED), ce qui implique qu'une vitesse d'élimination plus élevée est théoriquement attendue. Ces résultats s'alignent bien avec ceux présentés dans plusieurs études, où le modèle de pseudo-premier ordre offre généralement une description plus précise de la cinétique de la réaction [77]

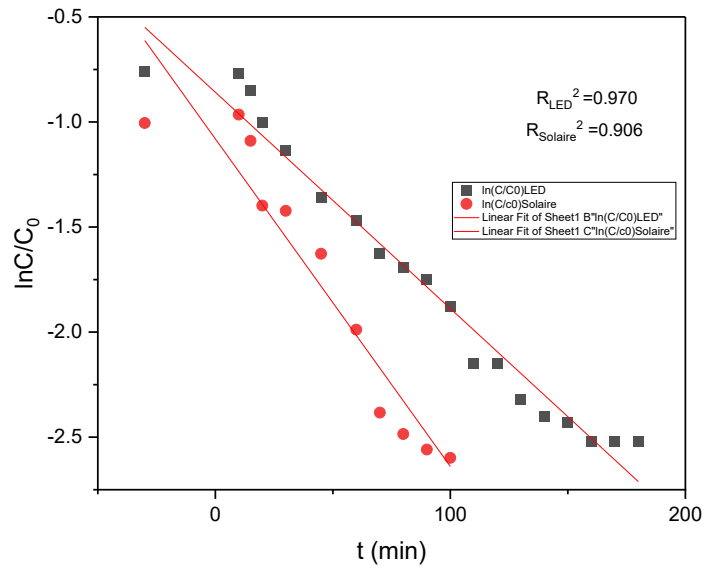


Figure III-9 : tracé de pseudo premier ordre pour LED et solaire

➤ Modèle de pseudo deuxième ordre :

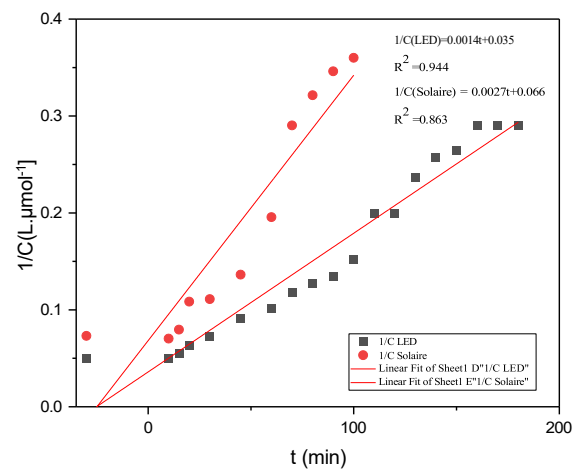


Figure III-10 : tracé de deuxième ordre

## Conclusion générale et perspectives

Face aux défis environnementaux croissants, les eaux usées industrielles issues des usines textiles représentent l'une des principales sources de pollution, en raison de la présence de colorants organiques synthétiques résistants comme l'Acid Green 25 (AG25), difficilement dégradables par les procédés classiques.

Devant les limites des traitements conventionnels, notre étude s'est orientée vers une approche avancée, basée sur la photocatalyse hétérogène assistée par des nanoferrites dopées aux terres rares.

Dans ce cadre, un matériau de type  $\text{CaSm}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$  a été synthétisé par la méthode d'auto-combustion, en dopant la ferrite avec des ions samarium ( $\text{Sm}^{3+}$ ) afin d'améliorer ses propriétés physico-chimiques et photocatalytiques. Nous avons également déterminé le point de charge nulle (pHZPC) afin d'optimiser les conditions d'adsorption et d'interaction en surface.

Résultat optimal obtenu dans les conditions suivantes : [Concentration de AG25 : 37,5 mg/L, Masse de ferrite : 0,5 g/L, pH = 2, Source lumineuse : lumière solaire]

Dans ces conditions, une décoloration quasi-totale de la solution a été observée, indiquant une dégradation efficace du colorant.

La lumière solaire a montré les meilleurs résultats parmi toutes les sources lumineuses testées, ce qui confirme son potentiel pour des applications durables et écologique

### **Perspectives :**

Les nanoparticules de ferrite dopées aux terres rares constituent un domaine de recherche prometteur, offrant un potentiel significatif pour des avancées technologiques dans divers secteurs. Néanmoins, des défis concernant la synthèse, l'impact environnemental et la compréhension approfondie des propriétés de ces matériaux demeurent à surmonter.

- Les nanoparticules dopées aux terres rares peuvent être utilisées :
- Dans l'informatique quantique et la communication quantique.
- Dans les moteurs électriques, les capteurs magnétiques et les dispositifs de stockage de données.
- Les terres rares peuvent améliorer les propriétés optiques des ferrites, notamment leur luminescence et leur capacité à interagir avec la lumière ;
- Pour améliorer le temp de l'élimination on peut utiliser la sonication.
- Pour notre étude, on suggère d'étudier l'effet des espèces oxydantes.
- Faire une synthèse green des nanoferrite de calcium dopé aux terre rares et faire une étude comparative
- Utiliser le nanoferrite dopé pour la synthèse organique.

## Bibliographie

---

[1] : Chebli, D. (2018). *Traitement des eaux usées industrielles: Dégradation des colorants azoïques par un procédé intégré couplant un procédé d'oxydation avancée et un traitement biologique* (Doctoral dissertation).

[2] : IDRICI, H. *Etude Physicochimique des eaux usées contenant de La matière organique du complexe textile de la région de Tlemcen* (Doctoral dissertation, UNIVERSITE KASDI MERBAH-OUARGLA).

[3] : AMORIA, M. M., & HADJ AISSA, I. *Traitement des eaux colorées par la méthode de Réactif de Fenton: Application à la dégradation des colorants Vert de méthyle et Rouge de crésol* (Doctoral dissertation, UNIVERSITE KASDI MERBAH OUARGLA).

[4] : Yaseen, D. A., & Scholz, M. (2019). Textile dye wastewater characteristics and constituents of synthetic effluents: a critical review. *International journal of environmental science and technology*, 16, 1193-1226.

[5] : ZEID, M. S., BEN SACI, A., & DIF, A. *Etude thermodynamique et cinétique de l'adsorption de quelques colorants sur charbon actif* (Doctoral dissertation, Université KASDI-MERBAH Ouargla).

[6] : Khan, I., Saeed, K., & Khan, I. (2019). Nanoparticles: Properties, applications and toxicities. *Arabian journal of chemistry*, 12(7), 908-931.

[7 ] Sarraf, S., Kaushal, N., Chugh, V., Sundar, A., Saha, A., & Basu, A. K. (2024). Visible light-assisted ferro-photocatalytic application of bismuth ferrite nanoparticles synthesized at low temperature. *Journal of Materials Science*, 59(4), 1513-1525

- [8] Raji, P., & Kumar, K. B. (2024). Green synthesis of calcium nanoferrites using leaf extract of Brassica oleracea for photocatalysis of malachite green dye. *International Journal of Phytoremediation*, 26(14), 2356-2365.
- [9] Hachemi, C., Abdelmalek, F., Benidris, E. B., Bendahman, R., Andersen, H. R., & Addou, A. (2024). Photocatalytic Fenton-like degradation of Acid Green 25 by novel aluminum nanoferrites with persulfate: Optimization by response surface methodology. *Journal of Alloys and Compounds*, 1009, 176909.
- [10] Benkrifa, F. Z., Abdelmalek, F., Sabri, K., Hachemi, C., Taibi, K., & Addou, A. (2024). Removal of dye AG25 by a hybrid process of plasma-activated water and cobalt nanoferrite photocatalysis: part I. *Journal of Nanoparticle Research*, 26(7), 169.
- [11] Senapati, K. K., & Phukan, P. (2011). Magnetically separable cobalt ferrite nanocatalyst for aldol condensations of aldehydes and ketones. *Bull. Catal. Soc. Indian*, 9, 1-8.
- [12] Jezzini, A. (2020). *ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> pour des applications en photocatalyse hétérogène dans le visible* (Doctoral dissertation, Sorbonne Université; Université Libanaise).
- [13] Kiani, M. N., Butt, M. S., Gul, I. H., Saleem, M., Irfan, M., Baluch, A. H., ... & Raza, M. A. (2023). Synthesis and characterization of cobalt-doped ferrites for biomedical applications. *ACS omega*, 8(4), 3755-3761.
- [14] Mansour, H.B., Boughzala, O., Dridi, D., Barillier, D., Cekir-Ghedira, L., & Mosrati, R. (2011). Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement. *Revue des sciences de l'eau*, 24(3), 209-238.
- [15] : 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 de l'université de Marne-la-Vallée, 2004.
- [16] : H. Breuer, « atlas de la chimie », 2000, Librairie Générale Française.
- [17] : Chaa, A. (2021). Élimination d'un colorant par des procédés couplés. *PFE master, Université de Mostaganem-Abdelhamid Ibn Badis*.
- [18] : mes amis Houssein, A., & Oussama, M. (2014).

[19] : J. Qiu, J. Xiao, B. Tang, B. Ju, S. Zhang. Facile synthesis of novel disperse azo dyes with aromatic hydroxyl group. *Dyes and Pigments* (2019)160, 524-529.

[20] : Q. Zha, X. Sang, D.Liu, D.Wang, G.Shi, C.Ni. Modification of hydrophilic amine-functionalized metal-organic frameworks to hydrophobic for dye adsorption. *Journal of Solid State Chemistry* (2019)275, 23-29.

[21] : G.M. Ziarani, R. Moradi, N. Lashgari, H.G. Kruger. Chapter 4 - Azo Dyes. *Metal-Free Synthetic Organic Dyes* (2018) 47–93.

[22] : (UMLV) Université de Marne-la-Vallée, Zawlotzki Guivarch, Elodie – 2004 Origine :

<http://pelleas.univ-mlv.fr> - URL:

**<http://pelleas.univ-mlv.fr/document/UMLV-2004-000269-PDF>.**

[23] : M. L. Josien, N. Fuson, J. M. Lebas and T. M. Gregory, *J. Chem. Phys.*, 1952, 21, .331.

[24] : V. Katheresan, J. Kannedo, S.Y. Lau. Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering* (2018)6(4), 4676-4697.

[25] : J.W. Namgoong, S.H. Kim, S.W. Chung, Y.H. Kim, M.S. Kwak, J.P. Kim. Aryloxy- and chloro-substituted zinc(II) phthalocyanine dyes: Synthesis, characterization, and application for reducing the thickness of color filters. *Dyes and Pigments* (2018)154, 128-136.

[26] : X. Liu, J. Tian, Y. Li, N. Sun, S. Mi, Y. Xie, Z. Chen. Enhanced dyes adsorption from wastewater via Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles functionalized activated carbon. *Journal of Hazardous Materials* (2019)373, 397-407.

[27] : G. Singh, S. Rani, A. Arora, Sanchita, H. Duggal, D. Mehta. Organic-inorganic nano-hybrid decorated by copper (II) incarceration: A versatile catalytic assembly for the swift reduction of aromatic nitro and dye compounds. *Molecular Catalysis* (2017)431, 15-26.

[28] : Akter, T., Protity, A. T., Shaha, M., Al Mamun, M., & Hashem, A. (2023). The impact of textile dyes on the environment. In *Nanohybrid materials for treatment of textiles dyes* (pp. 401-431). Singapore: Springer Nature Singapore.

[29] <https://image.lecourrier.vn/uploaded/2018/11/29/1635184431.jpg>

[30] : Tkaczyk, A., Mitrowska, K., & Posyniak, A. (2020). Synthetic organic dyes as contaminants of the aquatic environment and their implications for ecosystems: A review. *Science of the total environment*, 717, 137222.

[31] : Ledakowicz, S., & Paździor, K. (2021). Recent achievements in dyes removal focused on advanced oxidation processes integrated with biological methods. *Molecules*, 26(4), 870.

[32] <http://www.ecologie.gouv.fr>.

[33] W.H. Glaze, Drinking water treatment with ozoneeeeeee, *Environmental Science & Technology* 21 (1987) 224-230.

[34] Hitam, C. N. C., & Jalil, A. A. (2020). A review on exploration of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> photocatalyst towards degradation of dyes and organic contaminants. *Journal of environmental management*, 258, 110050.

[35] Rochelin, M. E. D. A. N. G., Dieudonné, B. I. T. O. N. D. O., & Patrice, K. T. (2021). ÉVALUATION DE LA PHOTO DÉGRADATION DU BLEU DE METHYLENE PAR DES NANOPARTICULES DE COBALT-FERRITES NON DOPES ET DOPES SYNTHETISÉS À BASE DES EXTRAITS D'ORIGINE VÉGÉTALE. *04th-05th of June 2021*, 110.

[36] : Stéphanie GEORGE, Nicolas LAMPROYE, « Caractérisation des nano-objets ». *Tech L'ingénieur*

[37] : Mathieu Goutayer. Nano-émulsions pour la vectorisation d'agents thérapeutiques ou diagnostiques : étude de la bio distribution par imagerie de fluorescence in vivo *Biotechnologies*. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2008. Français. ffNNT :2008PA066452ff. fftel-0081 1983.

[38] : Mezni, A. (2013). *Synthèse et caractérisation de nanoparticules métalliques vers la nanomédecine* (Doctoral dissertation, Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier).

[39] : Chuto, G., & Chaumet-Riffaud, P. (2010). Les nanoparticules. *Médecine nucléaire*, 34(6), 370-376.

[40] : Ambroise, D., Bémer, D., Binet, S., Courtois, B., Fubini, B., Gensdarmes, F., ... & Witschger, O. (2007). Les nanoparticules.

[41] : Lanone, S., & Boczkowski, J. (2010). Les sources de nanoparticules. *Revue française d'allergologie*, 50(3), 211-213.

[42] : Shao, X. R., Wei, X. Q., Song, X., Hao, L. Y., Cai, X. X., Zhang, Z. R., ... & Lin, Y. F. (2015). Independent effect of polymeric nanoparticle zeta potential/surface charge, on their cytotoxicity and affinity to cells. *Cell proliferation*, 48(4), 465-474.

[43] : França, R. D. O. (2014). *Caractérisation physico-chimique, au niveau nanométrique, des surfaces de biomatériaux utilisés pour la délivrance de médicaments et pour la croissance osseuse* (Doctoral dissertation, École Polytechnique de Montréal).

[44] : Marhaba, S. (2008). *Influence de la morphologie sur les propriétés optiques de nano-objets métalliques uniques* (Doctoral dissertation, Université Claude Bernard-Lyon I).

[45] : Zouari, W. (2018). *Étude de la solubilité de l'oxyde de zirconium et de sa réactivité de surface en milieux aqueux* (Doctoral dissertation, Ecole nationale supérieure Mines-Télécom Atlantique).

[46] : Kumar, M., Singh, J., Singh, S., Singh, H., Monir, K., & Singh, H. (2019). Review on magnetic nano ferrites and their composites as an alternative in Waste Water Treatment: Synthesis, modifications and applications. *Environmental Science: Water Research & Technology*.

[47] : KHELIFFA, A., TERKHI, M., DRIOUCH, A., HADDOU, N., & ABDELMALEK, F. MEMOIRE DE FIN D'ETUDES DE MASTER ACADEMIQUE.

[48] : PES, M. B. (2022). Etude de l'effet du dopage de Gd<sup>3+</sup> sur les propriétés structurales, morphologiques et magnétiques des nano-ferrites Co-Mg et Co-Zn pour des applications biomédicales.

[49 ] Bohra, M., Alman, V., & Arras, R. (2021). Nanostructured ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: an exotic energy material. *Nanomaterials*, 11(5), 1286.

[50] : Drici, N. (2015). *Hydroxydes doubles lamellaires, synthèse, caractérisation et propriétés* (Doctoral dissertation, Université Sorbonne Paris Cité; Université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed-Boudiaf (Algérie)).

[51] : Boudebane, S., Boudebane, A., Lemboub, S., Mechachti, S., Benchiheb, O., & Boutefnouchet, H. (2002, March). Influence des additions sur la synthèse par combustion auto—propagée de la ceramique TiC—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. In *Annales de Chimie Science des Matériaux* (Vol. 27, No. 2, pp. 1-15). No longer published by Elsevier.

[52] : BOUACHIBA, Y. (2014). *Contribution à l'élaboration de l'oxyde de titane par le procédé sol-gel: Effet du dopage et des conditions expérimentales* (Doctoral dissertation, Université de Constantine 1).

[53] : Lemyre, J. L. (2011). Étude du mécanisme de formation de nanoparticules d'YF<sub>3</sub> dans une microémulsion inverse.

[54] : Tuduri, J., Lefebvre, G., Charles, N., Naby, Z., Gaillard, F., & Pourret, O. (2020). Lumière sur la géologie des terres rares, pourquoi tant d'attraits?. *Géologues*.

[55] : Lide, D. R. (1995). *CRC handbook of chemistry and physics: a ready-reference book of chemical and physical data*. CRC press.

[56] : Gupta, C. K., & Krishnamurthy, N. (1992). Extractive metallurgy of rare earths. *International materials reviews*, 37(1), 197-248.

[57] : ILYASS, L. (2023). Analyse et étude des propriétés physico-chimiques de nanomatériaux à base de ferrites spinelles et hexaferrites dopés aux terres rares en vue de leur utilisation dans des applications en nanotechnologie.

[58]: Hossain, M. A. (2017). *Effect of Rare Earth Metal Substitution on the Structural, Magnetic and Transport Properties of Ni-Zn Ferrites* (Doctoral dissertation, Khulna University of Engineering & Technology (KUET), Khulna, Bangladesh.).

[59]: Ahmed, M. A., Bishay, S. T., Khafagy, R. M., & Saleh, N. M. (2014). Promising wastewater treatment using rare earth-doped nanoferrites. *Journal of magnetism and magnetic materials*, 350, 73-80.

[60]: Akhter, M., Amin, M. K., Dhar, P. K., Dey, S. K., Hossain, M. S., & Dutta, S. K. (2024). Fabrication of rare-earth cerium-doped nickel–copper ferrite as a promising photo-catalyst for congo red-containing wastewater treatment. *RSC advances*, 14(40), 29083-29098.

[61]: Basfer, N. M., & Al-Harbi, N. (2023). Structural, optical and photocatalytic activity of Ce<sup>3+</sup> doped Co–Mg nanoparticles for wastewater treatment applications. *Journal of King Saud University-Science*, 35(1), 102436.

[62]: Amar, I. A., Abdulqadir, M. A., Benettayeb, A., Lal, B., Shamsi, S. A., & Hosseini-Bandegharai, A. (2024). Cerium-doped calcium ferrite for malachite green dye removal and antibacterial activities. *Chemistry Africa*, 7(3), 1423-1441.

[63]: Latif, S., Liaqat, A., Imran, M., Javaid, A., Hussain, N., Jesionowski, T., & Bilal, M. (2023). Development of zinc ferrite nanoparticles with enhanced photocatalytic performance for remediation of environmentally toxic pharmaceutical waste diclofenac sodium from wastewater. *Environmental Research*, 216, 114500.

[64]: Kabir, M. H., Hossain, M. Z., Jalil, M. A., Ghosh, S., Hossain, M. M., Ali, M. A., ... & Uddin, M. M. (2024). The efficacy of rare-earth doped V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> photocatalyst for removal of pollutants from industrial wastewater. *Optical Materials*, 147, 114724.

[65]: Sun, G., Zhang, J., Li, X., Hao, B., Xu, F., & Liu, K. (2023). Self-assembled morphology-controlled hierarchical Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ LDH for Cr (VI) removal. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 11(3), 110129.

[66]: Sharmin, F., Roy, D. C., & Basith, M. A. (2021). Photocatalytic water splitting ability of Fe/MgO-rGO nanocomposites towards hydrogen evolution. *international journal of hydrogen energy*, 46(77), 38232-38246.

[67]: Tama, A. M., Das, S., Dutta, S., Bhuyan, M. D. I., Islam, M. N., & Basith, M. A. (2019). MoS<sub>2</sub> nanosheet incorporated  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnO nanocomposite with enhanced photocatalytic dye degradation and hydrogen production ability. *RSC advances*, 9(69), 40357-40367.

[68]: Das, S., Dutta, S., Tama, A. M., & Basith, M. A. (2021). Nanostructured LaFeO<sub>3</sub>-MoS<sub>2</sub> for efficient photodegradation and photocatalytic hydrogen evolution. *Materials Science and Engineering: B*, 271, 115295.

[69]: Dhiman, P., Rana, G., Kumar, A., Dawi, E. A., & Sharma, G. (2023). Rare earth doped ZnO nanoparticles as spintronics and photo catalyst for degradation of pollutants. *Molecules*, 28(6), 2838.

[70]: Jaramillo-Fierro, X., & León, R. (2023). Effect of doping TiO<sub>2</sub> NPs with lanthanides (La, Ce and Eu) on the adsorption and photodegradation of cyanide—a comparative study. *Nanomaterials*, 13(6), 1068.

[71]: Yuan, B., Huang, X., Yang, S., Yang, Y., Lin, Z., Semiat, R., & Chen, J. P. (2023). Development of a magnetic calcium-alginate hydrogel-sphere encapsulated with Fe–Mn–Zr ternary metal composite for heavy metal adsorption. *Separation and Purification Technology*, 306, 122531.

[72]: Singarayar, B. B., & Subban, S. (2025). Investigation of structural properties of Nd<sup>3+</sup> doped ZnO to produce capable dye sensitized solar cells. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 239(4), 485-493.

[73]: Goud, S., Venkatesh, N., Kumar, D. R., Barapati, S., & Veerasomaiah, P. (2022). Study of structural, optical, photocatalytic, electromagnetic, and biological properties  $\text{Co}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{CexFe}_{2-x}\text{O}_4$  of Mg-Co nano ferrites. *Inorganic Chemistry Communications*, 145, 109969.

[74]: Jadhav, S. A., Somvanshi, S. B., Gawali, S. S., Zakde, K., & Jadhav, K. M. (2024). Rare earth-doped mixed Ni–Cu–Zn ferrites as an effective photocatalytic agent for active degradation of Rhodamine B dye. *Journal of Rare Earths*, 42(3), 488-496.

[75]: Gauchi, J. P. (2016). Introduction à la méthode des plans d'expériences.

[76]: [MAMANE, O. S., BOUKARI, M. S. D., CHAIBOU, A. R., YACOUBA, M. M., ALMA, M., & NATATOU, I. (2018). Valorisation de coques de noix de *Balanites aegyptiaca* (L.) Del. et élimination du Chrome en solution. *Afrique Science*, 14(3), 167-181.]

[77]: [Behravesh S., Mirghaffari N., Alemrajabi AA., Davar F., Soleimani M. 2020. Photocatalytic degradation of acetaminophen and codeine medicines using a novel zeolite-supported  $\text{TiO}_2$  and  $\text{ZnO}$  under UV and sunlight irradiation. *Environmental Science and Pollution Research*. 27, 26929-26942].