



République Algérienne Démocratique Et Populaire
Université Abdelhamid Ibn Badis De Mostaganem
Faculté des Sciences et de la Technologie
Département de Génie des Procédés



N° D'ORDRE : .../2025

THESE

Présentée par

M^{elle} HACHEMI Chaimaa

Pour l'obtention du

DIPLOME DE DOCTORAT

Filière : Génie des procédés

Spécialité : Génie des procédés de l'environnement

***Elimination des polluants émergents par les
nanoferrites***

Date de soutenance : 02/07/2025

Devant le jury :

Président :	Ghezzar Mouffok Redouane	Professeur	Université de Mostaganem
Examineurs :	Bouberka Zohra	Professeur	Université USTO – Oran
	Marouf Kheira	Professeur	Université de Mostaganem
	Ghelamallah Madani	Professeur	Université de Mostaganem
Rapporteur :	Abdelmalek Fatiha	Professeur	Université de Mostaganem
Invité :	Addou Ahmed	Professeur Emérite	Université de Mostaganem

ANNÉE UNIVERSITAIRE : 2024/2025

Remerciements

Avant tout, je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Dieu, qui m'a donné la force, le courage et la persévérance nécessaires pour surmonter les défis de ce parcours et atteindre cet accomplissement.

Je tiens à remercier profondément mes parents pour leur soutien inconditionnel, leurs sacrifices et leur amour constant, sans lesquels ce travail n'aurait pas été possible. Que Dieu Tout-Puissant vous protège et vous accorde santé et longue vie. À mon frère Allaa, merci pour ta présence et tes encouragements, qui ont été une source infinie de motivation pour moi.

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire des Sciences et Techniques de l'Environnement et de la Valorisation (STEVA) à l'Université de Mostaganem, sous la direction de Professeur Abdelmalek Fatiha, à qui je souhaite exprimer ma sincère reconnaissance. Sa qualité d'encadrante, sa rigueur scientifique et son suivi constant ont été essentiels tout au long de cette aventure. Ses conseils avisés, sa disponibilité et son soutien indéfectible ont constitué des piliers fondamentaux dans la réalisation de ce travail et dans le développement de mes compétences scientifiques.

Je remercie également le professeur émérite Addou Ahmed de l'Université de Mostaganem, pour son expertise, sa disponibilité et ses conseils précieux, qui ont joué un rôle essentiel dans l'avancement et la qualité de mes recherches.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude aux membres du jury qui ont accepté de consacrer leur temps précieux à l'évaluation de mon travail et de participer à ma soutenance de thèse.

Je souhaite remercier tout particulièrement :

- *Monsieur le Professeur Ghezzar Mouffok Redouane (Université de Mostaganem), à qui j'adresse ma sincère reconnaissance pour avoir accepté de présider ce jury.*
- *Madame la Professeure Boubberka Zohra (Université USTO – Oran), Examinatrice, pour avoir bien voulu examiner mon travail.*
- *Madame la Professeure Marouf Kheira (Université de Mostaganem), Examinatrice, pour son engagement dans cette évaluation.*
- *Monsieur le Professeur Ghelamallah Madani (Université de Mostaganem), Examineur, pour avoir accepté de faire partie de ce jury.*

Je tiens à remercier tout particulièrement monsieur le Professeur Khelifa Amine, responsable de la formation doctorale. Je tiens à lui exprimer ma sincère gratitude.

Un remerciement tout particulier s'adresse au professeur Andersen Henrik Rasmus de l'Université Technique du Danemark (DTU), pour son accueil chaleureux lors de mon stage au sein de son équipe et pour son soutien continu, qui ont permis de réaliser cette recherche dans les meilleures conditions possibles. J'ai énormément appris grâce à son expérience et ses conseils.

Je tiens également à le remercier pour la bourse qu'il m'a généreusement accordée. Je souhaite aussi remercier profondément Monika et toute l'équipe pour leur accueil, leur disponibilité et les connaissances qu'ils m'ont transmises. Travailler à leurs côtés a été une expérience extrêmement enrichissante.

Je tiens à adresser un remerciement spécial au docteur Djellabi Ridha pour son accompagnement tout au long de mon parcours. L'attention qu'il ait portée à mon travail et son implication ont grandement contribué à la réussite de ce projet.

Je souhaite également remercier tous mes collègues et membres du laboratoire STEVA ainsi qu'à toutes les personnes qui ont contribué, de près ou de loin, à la réalisation de cette thèse.

Résumé

Cette thèse explore l'utilisation des nanoferrites d'aluminium (AlFe_2O_4) pour la dégradation du colorant anthraquinonique AG25, dans le cadre de procédés d'oxydation avancée (ozonation, Fenton-like, et photocatalyse). Les nanoferrites ont été synthétisées par la méthode sol-gel auto-combustion et caractérisées par des techniques avancées, révélant une structure cristalline spinelle cubique avec un paramètre de maille de 8,280 Å, une taille moyenne des cristallites de 66 nm et une morphologie poreuse. Les analyses magnétiques ont mis en évidence des propriétés ferrimagnétiques adaptées aux applications catalytiques, avec une aimantation de saturation (M_s) de 0,704 emu/g et un champ coercitif (H_c) de 4196 Oe.

En ozonation catalytique, une synergie entre AlFe_2O_4 (2 g/L) et l'ozone (10 mg/L) a permis une décoloration de 85 % et une minéralisation de 50 %, aboutissant à un produit final non toxique. Les groupes hydroxyles ont joué un rôle clé dans la génération de radicaux oxydants à partir de l'ozone, suivant un cycle catalytique $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$.

Dans le procédé Fenton-like, les systèmes $\text{AlFe}_2\text{O}_4/\text{UV-Vis/PS}$ et $\text{AlFe}_2\text{O}_4/\text{Chaleur/PS}$ ont permis des éliminations respectives de 96 % (45 minutes) et 98 % (75 minutes). Le traitement thermique a montré une flexibilité accrue, tandis que le procédé UV-Vis a requis un pH acide pour une efficacité optimale. Les nanoferrites ont conservé une stabilité catalytique sur cinq cycles.

Enfin, en photocatalyse, un composite $\text{TiO}_2/\text{AlFe}_2\text{O}_4$, préparé par broyage mécanique, a démontré une forte activité sous UV, avec une réduction efficace de la recombinaison des porteurs de charge. Les tests de piégeage ont confirmé le rôle prépondérant des trous positifs (h^+) dans l'oxydation et la dégradation du colorant.

Cette étude met en évidence le potentiel des nanoferrites d'aluminium comme catalyseurs efficaces, durables et polyvalents pour le traitement des eaux usées industrielles.

Abstract

This thesis explores the use of aluminium nanoferrites (AlFe_2O_4) for the degradation of the anthraquinonic dye AG25 through advanced oxidation processes (ozonation, Fenton-like reactions, and photocatalysis). The nanoferrites were synthesized using the sol-gel auto-combustion method and characterized with advanced techniques, revealing a cubic spinel crystal structure with a lattice parameter of 8.280 Å, an average crystallite size of 66 nm, and a porous morphology. Magnetic analyses highlighted ferrimagnetic properties suitable for catalytic applications, with a saturation magnetization (M_s) of 0.704 emu/g and a coercive field (H_c) of 4196 Oe.

In catalytic ozonation, a synergy between AlFe_2O_4 (2 g/L) and ozone (10 mg/L) achieved 85% decolorization and 50% mineralization, resulting in a non-toxic final product. Hydroxyl groups played a key role in generating reactive radicals from ozone, following a catalytic cycle of $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$.

In the Fenton-like process, the $\text{AlFe}_2\text{O}_4/\text{UV-Vis/PS}$ and $\text{AlFe}_2\text{O}_4/\text{Heat/PS}$ systems achieved removal efficiencies of 96% (45 minutes) and 98% (75 minutes), respectively. The thermal process demonstrated increased flexibility, while the UV-Vis system required an acidic pH for optimal efficiency. The nanoferrites maintained catalytic stability over five cycles.

Finally, in photocatalysis, a $\text{TiO}_2/\text{AlFe}_2\text{O}_4$ composite, prepared via mechanical grinding, exhibited strong activity under UV light with effective charge carrier separation. Trapping tests confirmed the dominant role of positive holes (h^+) in oxidizing and degrading the dye.

This study highlights the potential of aluminium nanoferrites as efficient, durable, and versatile catalysts for the treatment of industrial wastewater.

المُلخَص

تتناول هذه الأطروحة استخدام النانوفريتات المصنوعة من الألمنيوم $AlFe_2O_4$ في تحلل صبغة الأنثراكينونيك AG25 من خلال عمليات الأكسدة المتقدمة مثل الأوزنة، تفاعلات فينتون المحسنة، والتحفيز الضوئي. تم تصنيع النانوفريتات باستخدام طريقة الاحتراق الذاتي عبر تقنية السول-جل، وتمت دراستها باستخدام تقنيات متقدمة كشفت عن هيكل بلوري مكعب من نوع السبينييل بمعامل شبكة يبلغ 8.280 أنغستروم. وحجم بلوري متوسط يبلغ 66 نانومتر وبنية مسامية. أظهرت التحليلات المغناطيسية خصائص مغناطيسية حديدية مناسبة للتطبيقات التحفيزية، مع مغناطيسية إشباع تبلغ 0.704 و.ك م /غرام وحقل قسري يبلغ 4196 أوستد.

في التحفيز بالأوزنة، تم تحقيق تآزر بين النانوفريتات والأوزون، ما أدى إلى إزالة اللون بنسبة 85% ومعادنته بنسبة 50%، وإنتاج منتج نهائي غير سام. لعبت مجموعات الهيدروكسيل دورًا رئيسيًا في توليد الجذور النشطة من الأوزون، باتباع دورة تحفيزية بين الحديد الثنائي والحديد الثلاثي. $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$

في عملية فينتون المحسنة، حققت الأنظمة القائمة على النانوفريتات مع الأشعة فوق البنفسجية أو الحرارة كفاءات إزالة مرتفعة بلغت 96% خلال 45 دقيقة و98% خلال 75 دقيقة على التوالي. أظهرت العملية الحرارية مرونة أكبر، في حين أن النظام القائم على الأشعة فوق البنفسجية تطلب درجة حموضة حمضية لتحقيق الكفاءة المثلى. حافظت النانوفريتات على استقرارها التحفيزي على مدى خمس دورات.

أخيرًا، في التحفيز الضوئي، أظهر مركب من التيتانيوم والنانوفريتات، الذي تم تحضيره من خلال الطحن الميكانيكي، نشاطًا قويًا تحت ضوء الأشعة فوق البنفسجية مع فصل فعال لحاملي الشحنة. أكدت اختبارات الاصطياد الدور الرئيسي للثقوب الموجبة h^+ في أكسدة الصبغة وتحللها.

تبرز هذه الدراسة إمكانيات النانوفريتات المصنوعة من الألمنيوم كعوامل تحفيزية فعالة ومستدامة ومتعددة الاستخدامات لمعالجة مياه الصرف الصناعية.

Table des matières

Introduction Générale.....	15
Chapitre I. Synthèse bibliographique : Nanoferrites- Procédés d'oxydation avancée- Colorants.....	21
<i>Introduction du chapitre</i>	22
I. 1. La nanotechnologie	22
I. 2. Les nanoferrites	23
I. 3. Les nanoferrites spinelles	24
I.3.1. Classifications des nanoferrites spinelles	24
I.3.2. Les nanoferrites spinelles et leurs propriétés magnétiques	25
I.4. Méthodes de synthèse des nanoferrites	25
I.4.1. Méthodes thermales	26
I.4.2. Technique de réaction à l'état solide.....	26
I.4.3. Co-précipitation	26
I.4.4. Sol-gel auto-combustion	27
Principe.....	27
Choix de l'agent complexant.....	27
Avantages de la méthode sol-gel auto-combustion	27
I.5. Réutilisation et stabilité des nanoferrites spinelles	28
I.6. Applications des nanoferrites	29
I.6.1. Applications biomédicales	29
I.6.1.1. Activité anticancéreuse	29
I.6.1.2. Administration de médicaments.....	30
I.6.1.3. Hyperthermie magnétique.....	30
I.6.1.4. Activité antibactérienne	30
I.6.2. Capteurs	31
I.6.3. Décomposition photocatalytique de l'eau et conversion du CO ₂	31
I.6.4. Protection contre la corrosion	31
I.6.5. Dépollution des eaux usées	32
I.7. Procédés d'oxydation avancée (POA).....	33
I.8. Pourquoi traiter les colorants ?.....	35
<i>Conclusion</i>	38
Chapitre II. Procédés expérimentaux et techniques analytiques.....	39
II.1. Matériaux.....	46
II.1.1. Polluant cible	46
II.1.2. Réactifs	47

II.2. Synthèse et caractérisations des nanoferrites	48
II.2.1. Synthèse.....	48
II.2.2. Caractérisations.....	49
II.2.2.1. Diffraction des rayons X (DRX).....	49
II.2.2.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)	49
II.2.2.3. Magnétomètre à échantillon vibrant (VSM).....	49
II.2.2.4. Spectroscopie Raman.....	50
II.2.2.5 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	50
II.2.2.6. Détermination du pH de point de charge zéro	50
II.2.3. Résultats des caractérisations.....	50
II.2.3.1. Analyse par diffraction des poudres aux rayons X	50
II.2.3.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)	55
II.2.3.3. Magnétomètre à échantillon vibrant (VSM).....	57
II.2.3.4. Analyse de la diffusion Raman	59
II.2.3.5. Spectroscopie FTIR	61
II.2.3.6. Mesure du pH du point de charge zéro	61
II.3. Procédures expérimentales pour la dégradation de l'AG25	62
II.3.1. Ozonation.....	62
II.3.1.1. Procédure	62
I.3.1.2. Quantification de l'ozone	63
II.3.2. Photo-Fenton-like	63
I.3.2.1. Source de lumière.....	63
I.3.2.2. Procédure	64
I.3.2.3. Détermination de la concentration du PS.....	64
II.3.3. Photocatalyse	64
II.3.3.1. Source de lumière	64
II.3.3.2. Procédure	65
II.4. Techniques analytiques	66
II.4.1. Spectrophotométrie UV/Visible.....	66
II.4.2. Carbone organiques total (TOC).....	66
II.4.3. Identification des espèces réactives par effet scavenger	66
II.4.4. Test de toxicité	66
II.4.5. Réutilisation du catalyseur.....	67
II.5. Approche d'optimisation par plans d'expériences	67
Chapitre III. Ozonation catalytique pour l'élimination de l'AG25 en présence du nanocatalyseur	
AlFe₂O₄	71
<i>Introduction du chapitre</i>	72
III.1. Généralités sur l'ozone	72

III.1.1. Propriétés physico-chimiques de l’ozone.....	72
III.1.1.1. Propriétés chimiques	74
III.2. Ozonation conventionnelle.....	75
III.3. Ozonation catalytique hétérogène	75
III.3.1. Principe de l’ozonation catalytique hétérogène.....	76
III.3.2. Rôle de la surface du catalyseur dans l’ozonation catalytique	77
III.3.3. Les nanoferrites dans l’ozonation catalytique	78
<i>Partie expérimentale</i>	80
<i>Objectifs du travail expérimental</i>	80
III.4. Effet des conditions opératoires	81
III.4.1. Effet de la concentration de l’ozone	81
III.4.2. Effet de la dose du catalyseur.....	82
III.4.3. Effet du pH.....	83
III.5. Minéralisation de l’AG25 dans le système O ₃ /AlFe ₂ O ₄	84
III.6. Etude de la toxicité.....	86
III.7. Sites actifs et mécanismes réactionnels à reformuler	87
III.8. Mécanisme réactionnel proposé	89
<i>Conclusion</i>	91
Chapitre IV. Activation du persulfate par les nanoferrites d’aluminium (AlFe ₂ O ₄) pour l’élimination de l’AG25	96
<i>Introduction du chapitre</i>	97
IV.1. Etat de l’art	97
IV.2. Avantages du persulfate	97
IV.3. Méthodes d’activation du PS	98
IV.3.1. Activation du persulfate par ions métalliques.....	99
IV.3.1.1 Activation du persulfate par les nanoferrites	99
<i>Partie expérimentale</i>	101
<i>Objectifs du travail expérimental</i>	101
PARTIE (A) : TRAITEMENT PAR LUMIERE UV-Vis	102
IV.4.1. Evaluation de l’efficacité du Persulfate seul sous la lumière.....	102
IV.4.1.1. Effet de la dose du Persulfate	102
IV.4.1.2. Effet de pH du PS	103
IV.4.2. Etude de la synergie entre AlFe ₂ O ₄ /PS/ lumière par plan d’expériences.....	104
IV.4.2.1. Analyse de la variance (ANOVA).....	106
IV.4.2.2. Effets des différents facteurs	108
IV.4.2.3. Graphique de Pareto	109
IV.4.2.4. Analyse des résidus.....	110

IV.4.2.5. Diagrammes de surface de réponse pour l'estimation des variables opérationnelles	110
IV.4.2.6. Influence des facteurs opérationnels.....	112
IV.4.2.7. Processus d'optimisation pour l'élimination d'AG25	113
IV.4.2.8. Performances catalytiques du système $\text{AlFe}_2\text{O}_4/\text{PS}/\text{UV-Visible}$	114
IV.4.2.9. Identification des espèces réactives	116
IV.4.2.10. Mécanisme catalytique	119
IV.4.3. Tests de toxicité aiguë.....	122
IV.4.4. Le recyclage et la réutilisation du catalyseur AlFe_2O_4	123
PARTIE (B) : TRAITEMENT THERMIQUE	125
IV.5.1. Traitement thermique en présence du PS seul	125
IV.5.1.1. Effet de la température.....	125
IV.5.2. Traitement thermique en présence de la combinaison $\text{PS}/\text{AlFe}_2\text{O}_4$	126
IV.5.2.1. Cinétiques de décoloration de l'AG25 sous différentes conditions.....	126
IV.5.2.2. Optimisation du processus par plan d'expériences.....	128
a) Effet de la dose du catalyseur AlFe_2O_4	134
b) Effet de la dose du persulfate	134
c) Effet du pH	135
d) Effet de la température	135
e) Effet du temps de réaction.....	136
IV.5.2.2.4. Processus d'optimisation pour l'élimination d'AG25	136
IV.5.2.2.5. Mécanisme de dégradation d'AG25	137
<i>Conclusion</i>	138
Chapitre V. Dégradation photocatalytique du colorant AG25 par le système combiné $\text{TiO}_2/\text{AlFe}_2\text{O}_4$	147
<i>Introduction du chapitre</i>	148
V.1. Nanoferrites : photocatalyseurs avancés	148
V.2. Le TiO_2 , un matériau clé en photocatalyse.....	150
V.2.1. Influence du pH sur le TiO_2	152
V.3. Potentiel de la combinaison TiO_2/NFS en photocatalyse.....	152
V.4. Synthèse des composés hybrides $\text{TiO}_2/\text{Nanoferrites spinelles}$	153
<i>Partie expérimentale</i>	155
V.5. Étude de l'efficacité photocatalytique de TiO_2 versus AlFe_2O_4	156
V.6. Traitements par couplage $\text{TiO}_2/ \text{AlFe}_2\text{O}_4$	157
IV.6.1. Effet du ratio $\text{TiO}_2 / \text{AlFe}_2\text{O}_4$ sur la décoloration de l'AG25	158
V.6.2. Cinétiques de décoloration de l'AG25 sous différents systèmes	159
V.6.3. Identification des espèces oxydantes réactives	161

V.6.4. Mécanisme photocatalytique.....	162
V.6.5. Effet des anions inorganiques	163
V.6.5.1. Sulfates SO_4^{2-}	164
V.6.5.2. Nitrates NO_3^-	164
V.6.5.3. Bicarbonates HCO_3^-	165
V.6.5.4. Chlorures (Cl^-).....	165
Conclusion générale et perspectives.....	172

Liste des figures

Figure I. 1. Différents types de nanomatériaux	23
Figure I. 2. Production de colorants par les différents secteurs.....	35
Figure I. 3. Classification des colorants selon leur charge ionique	36
Figure II. 1. Structure chimique du colorant Acid Vert 25	46
Figure II. 2. Schéma et procédure de la méthode sol-gel auto-combustion pour la synthèse d' AlFe_2O_4	48
Figure II. 3. Diagrammes XRD affinés par Rietveld de l' AlFe_2O_4	51
Figure II. 4. Micrographies MEB d' AlFe_2O_4	56
Figure II. 5. Spectre EDX pour l'analyse qualitative et quantitative des éléments.	57
Figure II. 6. Courbe d'hystérésis avec magnétisation spécifique à température ambiante.....	58
Figure II. 7. Spectres Raman pour les nanoparticules d' AlFe_2O_4 synthétisées.	60
Figure II. 8. Spectres FTIR pour les nanoparticules d' AlFe_2O_4 synthétisées.....	61
Figure II. 9. Tracé pour la détermination du pH _{pzc} des nanoferrites d'aluminium.	62
Figure II. 10. Lampe à lumière solaire simulée.	63
Figure II. 11. Le réacteur photochimique doté de sa lampe UV.....	65
Figure II. 12. Spectre de la lampe UV.....	65
Figure III. 1. La configuration spatiale (a) , le modèle biradical (b) et les structures de résonance à coquille fermée (c) de la molécule d'ozone.....	74
Figure III. 2. Principe de l'ozonation catalytique	76
Figure III. 3. Formation des sites acides et basiques de Lewis sur la surface des oxydes de fer [16].....	77
Figure III. 4. Effet de l'ozone sur la décoloration de l'AG25.....	81
Figure III. 5. Effet de la dose du catalyseur sur la décoloration de l'AG25.....	82
Figure III. 6. (a) Effet du pH sur la décoloration de l'AG25 en ozonation catalytique (b) Effet de pH sur l'adsorption de l'AG25	83
Figure III. 7. Minéralisation de l'AG25	84
Figure III. 8. Test de toxicité par Microtox® pour l'ozonation et l'ozonation catalytique.....	86
Figure III. 9. Effet de la liaison des phosphates sur l'activité catalytique du AlFe_2O_4	87
Figure IV. 1. Effet de la dose du persulfate sur l'élimination de l'A25, (a) à l'obscurité et (b) sous irradiations UV. 102	
Figure IV. 2. Effet de pH du Persulfate.	103
Figure IV. 3. (a) Valeurs observées comparées aux valeurs prédites, (b) Graphique des probabilités normales et (c) Diagramme de l'écart des résidus standardisés par rapport à la ligne zéro.	107
Figure IV. 4. Analyse des effets des différents facteurs sur la dégradation de l'AG25 par le système AlFe_2O_4 /PS/lumière.....	108
Figure IV. 5. Graphique de Pareto.	109
Figure IV. 6. Surfaces 3D et contours 2D de : (a) dosage initial de catalyseur et PS, (b) dosage initial de catalyseur et pH initial et (c) dosage initial de catalyseur et temps de réaction sur l'efficacité d'élimination de l'AG25. (PS= 0,29g/L, Catalyseur (AlFe_2O_4)=0,83g/L, pH=2,77, temps de réaction = 45min).....	111
Figure IV. 7. (a) Spectres UV-Vis de l'AG25, (b) efficacité d'élimination de l'AG25 et (c) pourcentage de PS restant sous les traitements AlFe_2O_4 /UV-Vis, PS/UV-Vis, PS/ AlFe_2O_4 et	

AlFe ₂ O ₄ /PS/UV-Vis. (PS= 0,3g/L, Catalyseur (AlFe ₂ O ₄) =0,83g/L, pH=3, temps de réaction= 45min).	114
Figure IV. 8. Effets des piègeurs sur l'activité photocatalytique du système AlFe ₂ O ₄ /PS/UV-Vis.....	116
Figure IV. 9. Mécanisme catalytique pour l'élimination de l'AG25 dans le système AlFe ₂ O ₄ /PS/UV-Vis.....	119
Figure IV. 10. Valeurs de toxicité aiguë Microtox® représentées en TUa (100/EC50) pour AG25 non traité et sous différents systèmes de traitement.	122
Figure IV. 11. Efficacité de l'élimination de l'AG25 dans des cycles consécutifs utilisant de l'AlFe ₂ O ₄ recyclé.....	124
Figure IV. 12. Effet de la température en présence du PS.....	125
Figure IV. 13. (a) efficacité d'élimination de l'AG25, (b) Cinétiques du pseudo-premier ordre et (c) constantes de vitesse du pseudo-premier ordre dans les différents systèmes d'oxydation.	126
Figure IV. 14. (a) Graphique des valeurs prédites versus valeurs réelles, (b) Graphique de probabilité normale des résidus.....	132
Figure IV. 15. Surfaces 3D et contours 2D des effets des interactions entre: (a) dose du catalyseur et de PS, (b) dose du catalyseur et temps de réaction et (c) pH initial et température sur l'efficacité d'élimination de l'AG25.	133
Figure V. 1. Schéma du mécanisme photocatalytique se produisant à la surface des nanoferrites.....	149
Figure V. 2. Structures des phases de TiO ₂ : (a) Rutile, (b) Anatase, (c) Brookite et (d) TiO ₂ (B) Boules Rouges : Atomes O ; Boules Bleues : Atomes Ti. Les cellules unités sont délimitées par des lignes fines	151
Figure V. 3. Effet de la dose des catalyseurs (AlFe ₂ O ₄ et TiO ₂).....	156
Figure V. 4. Effet des proportions de TiO ₂ et de AlFe ₂ O ₄ sur la décoloration de l'AG25 sous irradiation UV.....	158
Figure V. 5. Cinétiques de l'élimination de l'AG25 sous différents systèmes photocatalytiques : AlFe ₂ O ₄ /UV, TiO ₂ /UV and TiO ₂ /AlFe ₂ O ₄ /UV	159
Figure V. 6. Effet des scavengers sur la décoloration de l'AG25 par le système TiO ₂ /AlFe ₂ O ₄ /UV.....	161
Figure V. 7. Schéma du mécanisme photocatalytique possible de la dégradation de l'AG25 par le système TiO ₂ /AlFe ₂ O ₄	163
Figure V. 8. Effet des ions SO ₄ ⁻² , NO ₃ ⁻ et HCO ₃ ⁻ sur la décoloration de l'AG25 sous TiO ₂ /AlFe ₂ O ₄ /UV système.....	164
Figure V. 9. Effet des espèces inorganiques combinées de l'eau minérale sur la décoloration de l'AG25 par le processus TiO ₂ /AlFe ₂ O ₄ /UV.	166

Liste des tableaux

Tableau I. 1. Classification des nanoferrites spinelles.	24
Tableau I. 2. Potentiel Redox de certains oxydants	33
Tableau I. 3. Les différents procédés d'oxydation avancée.	34
Tableau I. 4. Propriétés spécifiques, applications et toxicité de divers colorants.	37
Tableau II. 1. Caractéristiques physico-chimiques de l'AG25.....	46
Tableau II. 2. Paramètres structuraux, facteurs de fiabilité, positions atomiques et taux d'occupation de $AlFe_2O_4$	51
Tableau III. 1. Propriétés physiques et chimiques de l'ozone.....	73
Tableau III. 2. Travaux sur l'ozonation catalytique en présence des nanoferrites spinelles pour la dégradation de divers polluants.....	79
Tableau IV. 1. Méthodes d'activations du Persulfate.....	98
Tableau IV. 2. Synthèse des Travaux sur l'Activation du Persulfate par les NFS pour la dégradation de différents polluants.	100
Tableau IV. 3. Expériences préliminaires pour le plan d'expérience.	104
Tableau IV. 4. Domaines expérimentaux et niveaux des variables indépendantes du processus.	105
Tableau IV. 5. I-Optimale matrice et réponses pour l'élimination de l'AG25 dans le système $AlFe_2O_4/PS/UV-Vis$	105
Tableau IV. 6. Analyse de la variance (ANOVA) de la réponse du modèle quadratique pour l'élimination de l'AG25.	106
Tableau IV. 7. Valeurs optimales des paramètres du processus $AlFe_2O_4/PS/UV-Vis$	114
Tableau IV. 8. Domaine expérimental et niveaux des variables indépendantes du processus.	128
Tableau IV. 9. I-Optimale matrice et réponses pour l'élimination de l'AG25 dans le système $AlFe_2O_4/PS/Chaleur$	129
Tableau IV. 10. Analyse de la variance (ANOVA) de la réponse du modèle quadratique pour l'élimination de l'AG25.	130
Tableau IV. 11. Statistiques d'ajustement	131
Tableau V. 1. Energies de bande interdite (eV vs. NHE) de quelques nanoferrites sélectionnées.....	148
Tableau V. 2. Études sur le TiO_2-P25 pour l'élimination photocatalytique de divers polluants organiques	152
Tableau V. 3. Application des nanoferrites couplées aux semi-conducteurs dans la dégradation de polluants organiques.	157

Introduction Générale

L'eau, ressource indispensable à la vie, constitue un élément fondamental pour la survie et le bon fonctionnement des écosystèmes, ainsi que pour le développement des activités humaines. Elle intervient de manière essentielle dans une multitude de processus biologiques, écologiques et économiques [1]. Les écosystèmes aquatiques, comme les rivières, les lacs et les océans, abritent une biodiversité riche et remplissent des fonctions écologiques importantes. Parmi celles-ci figurent la régulation du climat, la purification de l'eau, et la préservation des équilibres fondamentaux pour le cycle de l'eau. Préserver ces écosystèmes est donc indispensable pour assurer la biodiversité et garantir un avenir durable à notre planète.

Sur le plan économique, l'eau joue un rôle stratégique en soutenant des activités essentielles comme l'agriculture et l'industrie, mais sa pollution par les rejets industriels, agricoles et domestiques menace les écosystèmes, la santé publique et l'accès à une eau potable, posant ainsi un défi global majeur.

Toutefois, il est important de souligner que ces derniers temps, une attention croissante s'est portée sur les contaminants organiques, plus communément appelés "contaminants émergents" [2]. Cela est dû à leur capacité à altérer de manière significative la qualité de l'eau, tout en posant des défis importants aux systèmes actuels de traitement de l'eau en raison de la complexité de leur élimination efficace [3]. Les principales industries responsables du rejet de ces contaminants comprennent le raffinage du pétrole, la fabrication de colorants, les industries du plastique, de la chimie, du cuir, du textile, du papier et de la pharmacie [4-5].

Il est donc impératif de traiter ces eaux usées avant de les déverser dans la nature pour prévenir tout impact nuisible pour les êtres vivants ainsi que l'environnement.

Parmi les technologies couramment utilisées pour le traitement des eaux usées, on distingue les méthodes physiques tels que l'adsorption ou la séparation membranaires, les traitements biologiques et les traitements chimiques. Cependant, ces approches traditionnelles montrent des limites significatives dans l'élimination efficace des substances contaminantes [6]. C'est pourquoi l'attention s'est focalisée sur une problématique majeure : **Comment tirer parti des technologies modernes pour surmonter les limitations des procédés classiques de traitement des eaux usées ?**

Dans ce contexte, les procédés d'oxydation avancée (POA) se sont imposés comme des solutions prometteuses pour la décontamination des eaux, en particulier pour éliminer les polluants résistants. L'oxydation avancée peut être réalisée à travers divers systèmes, tels que l'électrochimie [7], le Fenton [8], le Fenton-like à base de sulfates [9], l'ozonation [10], la photocatalyse utilisant des semi-conducteurs comme le TiO_2 , le ZnO , le WO_3 et le $\text{g-C}_3\text{N}_4$ [11]. Ces procédés reposent sur la génération d'espèces oxydantes réactives (ROS). Parmi ces

espèces, on distingue les radicaux hydroxyle (HO^\bullet) et sulfate ($\text{SO}_4^{\bullet-}$), ainsi que d'autres espèces réactives telles que l'oxygène singulet ($^1\text{O}_2$), les radicaux hydroperoxydes (HO_2^\bullet), les radicaux superoxydes ($^{\bullet}\text{O}_2^-$), les paires électron/trous, et bien d'autres encore [12]. Dans les procédés d'oxydation avancée, les radicaux réactifs sont générés grâce à différentes sources d'énergie externes, telles que l'électricité, les radiations, ou la lumière UV et visible. Ces sources peuvent être combinées à des agents oxydants, comme le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), le persulfate (PS) ou l'ozone (O_3), ou utilisées en présence de photocatalyseurs, afin d'activer et d'amplifier la production des espèces oxydantes nécessaires à la dégradation des polluants.

Les semi-conducteurs tels que le ZnO et le TiO_2 , efficaces en photocatalyse sous irradiation UV, présentent une bande interdite large ($> 3,0$ eV), limitant leur absorption de la lumière visible [13]. Pour améliorer leur performance, il est nécessaire d'opter pour des photocatalyseurs avec une bande interdite plus étroite ($< 3,0$ eV), permettant une meilleure exploitation de la lumière visible. Des matériaux comme le CdS (2,4 eV), le WO_3 (2,8 eV) et l' AgVO_3 (2,2 eV) ont été explorés pour leur capacité à absorber la lumière visible dans les processus de dégradation des polluants [13].

Dans cette optique, les nanoferrites spinelles se distinguent par leurs propriétés uniques, offrant des opportunités innovantes pour optimiser les procédés d'oxydation avancée. Les nanoparticules magnétiques de ferrite spinelle, ayant la formule MFe_2O_4 (où $\text{M} = \text{Al}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{etc.}$) [14] sont des semi-conducteurs efficaces grâce à leur bande interdite étroite (~ 2 eV) permettant une absorption optimale de la lumière visible et une meilleure exploitation de l'énergie solaire [15]. Elles offrent également une excellente activité photocatalytique. En outre, les nanoferrites possèdent des caractéristiques avantageuses telles qu'une grande surface spécifique, une stabilité élevée, un coût réduit, des propriétés magnétiques et une faible toxicité, faisant d'elles des matériaux prometteurs pour les applications photocatalytiques. Leur nature magnétique permet une séparation facile de l'eau, facilitant ainsi leur utilisation dans des contextes pratiques [16].

La littérature rapporte que les nanoparticules d'aluminium AlFe_2O_4 , grâce à leur structure spinelle, possèdent des propriétés magnétiques distinctives. Ces caractéristiques leur confèrent des avantages notables, notamment une grande stabilité à haute température et des propriétés magnétiques ajustables, ce qui les rend particulièrement adaptées à diverses applications technologiques [17-18]. Les travaux d'Amo-Duodu et al. [19] ont montré que l'ajout de nanoparticules d' AlFe_2O_4 et de MgFe_2O_4 dans les systèmes de digestion anaérobie améliore l'efficacité de la production de biogaz, avec une augmentation significative de la dégradation catalytique de la matière organique. Les résultats indiquent que l'ajout de nanoparticules

magnétiques améliore la dégradation estimée par la demande chimique en oxygène (DCO), avec $\text{MgFe}_2\text{O}_4(93,96\%) > \text{AlFe}_2\text{O}_4(85,95\%) > \text{absence de nanoparticules (68,83\%)}$. L'aluminium semble jouer un rôle clé dans l'amélioration des mécanismes oxydatifs. De plus, dans une étude de Zhong et al. [20], Il a été démontré que le dopage de CuFe_2O_4 par l'ion Al^{3+} favorisent l'activation efficace du peroxymonosulfate pour dégrader la tétracycline.

Cette thèse vise à explorer l'application innovante des nanoferrites d' AlFe_2O_4 , synthétisées par la méthode sol-gel-autocombustion, dans trois procédés d'oxydation avancée pour la dégradation du colorant AG25, un polluant modèle représentatif des effluents industriels.

La thèse est organisée en cinq chapitres :

1. **Chapitre 1** : une revue bibliographique approfondie sur les nanoferrites spinelles, leur classification, leurs propriétés magnétiques, et leurs applications, avec un focus sur les procédés d'oxydation avancée.
2. **Chapitre 2** : description des matériaux et méthodes, incluant la synthèse des nanoferrites d' AlFe_2O_4 par la méthode sol-gel-auto-combustion et leur caractérisation détaillée à l'aide de techniques avancées (XRD, SEM-EDX, VSM, Raman, FTIR).
3. **Chapitre 3** : Étude de l'ozonation catalytique avec les nanoferrites d'aluminium, mettant en évidence leur rôle dans la génération de radicaux réactifs pour la dégradation de l'AG25.
4. **Chapitre 4** : investigation de l'activation du persulfate par les nanoferrites dans des conditions Fenton-like, en couplant différentes sources d'énergie (UV-Vis et chaleur).
5. **Chapitre 5** : couplage des nanoferrites d'aluminium avec le dioxyde de titane (TiO_2) pour étudier l'effet synergique en photocatalyse et optimiser la dégradation du colorant.

Ces travaux visent à démontrer que les nanoferrites d' AlFe_2O_4 , grâce à leurs propriétés structurales, magnétiques et catalytiques, constituent une solution efficace et durable pour le traitement des polluants organiques résistants dans les eaux usées industrielles.

Références bibliographiques

- [1] W.J. Cosgrove, D.P. Loucks, Water management: Current and future challenges and research directions: Water management research challenges, *Water Resources. Research.* 51 (2015) 4823–4839. <https://doi.org/10.1002/2014WR016869>.
- [2] B.S. Rathi, P.S. Kumar, P.-L. Show, A review on effective removal of emerging contaminants from aquatic systems: Current trends and scope for further research, *Journal of Hazardous Materials* 409 (2021) 124413. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124413>.
- [3] M. Taheran, M. Naghdi, S.K. Brar, M. Verma, R.Y. Surampalli, Emerging contaminants: Here today, there tomorrow!, *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management* 10 (2018) 122–126. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2018.05.010>.
- [4] J. Wilkinson, P.S. Hooda, J. Barker, S. Barton, J. Swinden, Occurrence, fate and transformation of emerging contaminants in water: An overarching review of the field, *Environmental Pollution* 231 (2017) 954–970. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.08.032>.
- [5] P. Kumari, M. Alam, W.A. Siddiqi, Usage of nanoparticles as adsorbents for waste water treatment: An emerging trend, *Sustainable Materials and Technologies* 22 (2019) e00128. <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2019.e00128>.
- [6] R. Zhang, Y. Li, Z. Wang, Y. Tong, P. Sun, Biochar-activated peroxydisulfate as an effective process to eliminate pharmaceutical and metabolite in hydrolyzed urine, *Water Research* 177 (2020) 115809. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.115809>.
- [7] R. Salata, K. Siwinska–Stefanska, J. Sokolowska, Comparative Degradation of C. I. Acid Green 25 and C. I. Basic Blue 9 by Electrochemical, Photoelectrochemical and Photocatalytic Oxidation Methods, *International Journal of Electrochemical Science* 14 (2019) 792–814. <https://doi.org/10.20964/2019.01.67>.
- [8] F. Sadegh, N. Politakos, E.G. De San Roman, O. Sanz, A.R. Modarresi-Alam, R. Tomovska, Toward enhanced catalytic activity of magnetic nanoparticles integrated into 3D reduced graphene oxide for heterogeneous Fenton organic dye degradation, *Sci Rep* 11 (2021) 18343. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-97712-7>.
- [9] B. Wang, Y. Wang, A comprehensive review on persulfate activation treatment of wastewater, *Science of The Total Environment* 831 (2022) 154906. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.154906>.
- [10] X. Li, L. Fu, F. Chen, S. Zhao, J. Zhu, C. Yin, Application of Heterogeneous Catalytic Ozonation in Wastewater Treatment: An Overview, *Catalysts* 13 (2023) 342. <https://doi.org/10.3390/catal13020342>.
- [11] M.S. Adly, Sh.M. El-Dafrawy, S.A. El-Hakam, Application of nanostructured graphene oxide/titanium dioxide composites for photocatalytic degradation of rhodamine B and acid green 25 dyes, *Journal of Materials Research and Technology* 8 (2019) 5610–5622. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.09.029>.
- [12] C.G. Joseph, Y.Y. Farm, Y.H. Taufiq-Yap, C.K. Pang, J.L.H. Nga, G. Li Puma, Ozonation treatment processes for the remediation of detergent wastewater: A comprehensive

- review, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 9 (2021) 106099. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106099>.
- [13] E. Casbeer, V.K. Sharma, X.-Z. Li, Synthesis and photocatalytic activity of ferrites under visible light: A review, *Separation and Purification Technology* 87 (2012) 1–14. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2011.11.034>.
- [14] S.K. Sharma, ed., *Spinel Nanoferrites: Synthesis, Properties and Applications*, Springer International Publishing, Cham, 2021. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-79960-1>.
- [15] A. Khan, Z. Valicsek, O. Horváth, M.M. Khan, A. Wafi, Ferrite-based photocatalysts: Synthesis, modifications, and key parameters in photocatalytic-related applications, *Materials Today Communications* 40 (2024) 109556. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2024.109556>.
- [16] N. Thakur, V. Aggarwal, P. Manna, N.M. Singh, A. Pabbathi, J. Das, A comprehensive review on the synthesis, anticancer, antibacterial and photocatalytic applications of nanoferrites, *Surfaces and Interfaces* 42 (2023) 103525. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2023.103525>.
- [17] R. Poongodi, S. Senguttuvan, R. Sagayaraj, Exploring the Decreasing Coercivity Properties of AluminumCobalt Ferrites Prepared by Coprecipitation Method, *Asian Journal of Chemistry*. 35 (2023) 1781–1787. <https://doi.org/10.14233/ajchem.2023.27807>.
- [18] R. Dixit, S. Saxena, D. Raghuvanshi, R. Dwivedi, Kinetic studies and mechanism evolution of the methylation of phenol over Al-Fe₂O₄ catalyst, *International Journal of Chemical Science* (2013) 1737–1747.
- [19] G. Amo-Duodu, S. Rathilal, M.N. Chollom, E.K. Tetteh, Effects of synthesized AlFe₂O₄ and MgFe₂O₄ nanoparticles on biogas production from anaerobically digested sugar refinery wastewater, *Environmental Science and Pollution Research* 30 (2022) 25613–25619. <https://doi.org/10.1007/s11356-022-24655-5>.
- [20] W. Zhong, Q. Peng, K. Liu, Y. Zhang, J. Xing, Al³⁺ doped CuFe₂O₄ efficiently activates peroxydisulfate for long-term and stable degradation of tetracycline: Synergistic and regulatory role of Al³⁺, *Separation and Purification Technology* 310 (2023) 123204. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.123204>.

Chapitre I.

Synthèse bibliographique :

Nanoferrites- Procédés d'oxydation avancée- Colorants

Introduction du chapitre

L'exploration de nouveaux matériaux pour leur application dans la catalyse des processus industriels, notamment pour la dépollution de l'eau représente un enjeu économique et environnemental majeur. La chimie de l'état solide s'intéresse particulièrement à la conception de catalyseurs innovants, qui doivent satisfaire plusieurs exigences essentielles [1]. Dans ce contexte, la nanotechnologie joue un rôle important, car elle permet de développer des matériaux aux propriétés uniques, qui répondent précisément aux exigences des catalyseurs modernes. La réduction des matériaux à l'échelle nanométrique augmente leur surface spécifique et améliore leurs propriétés structurales et électroniques, favorisant ainsi l'activité catalytique [2-3]. C'est pourquoi les nanomatériaux, et notamment les nanoferrites, se positionnent comme des candidats prometteurs pour diverses applications industrielles [4]. Ce chapitre présente une synthèse bibliographique des principales découvertes rapportées dans la littérature concernant les nanoferrites spinelle.

I. 1. La nanotechnologie

La nanotechnologie, en tant que domaine émergent, se distingue par le développement de matériaux aux propriétés novatrices [5]. Bien qu'encore peu explorée, cette discipline prometteuse du XXI^e siècle a récemment montré son potentiel à relever des défis environnementaux majeurs, comme la purification des eaux. Les technologies fondées sur les nanomatériaux se distinguent par leur efficacité dans l'élimination de divers polluants [6,7]. La taille de ses nanoparticules se situe entre 1 et 100 nm, pouvant être dispersées dans divers environnements, qu'ils soient gazeux, solides ou liquides, ce qui les rend adaptées à une multitude d'applications [8]. Elles sont classées en différentes catégories, telles que les nanoparticules inorganiques, les polymères, les lipides solides, les liposomes, les nanocristaux, les nanotubes et les dendrimères. La figure I.1 présente les divers types de nanomatériaux mentionnés dans la littérature.

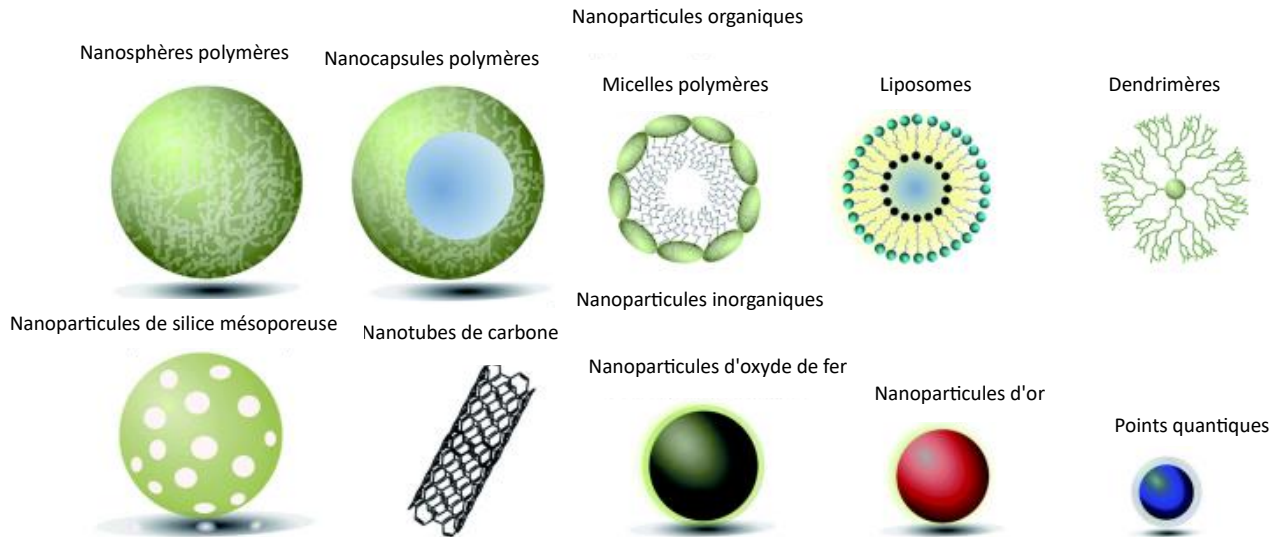


Figure I. 1. Différents types de nanomatériaux [9]

Les oxydes de fer sont des matériaux largement utilisés dans divers domaines. Composés principalement de fer et d'oxygène, ils existent sous différentes formes cristallines, dont la magnétite (Fe_3O_4) [9] et l'hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) [10], qui présentent des propriétés magnétiques distinctes. Leur utilisation s'étend aux technologies environnementales, notamment dans le domaine de la dépollution de l'eau, grâce à leur faible coût, leur stabilité chimique, et leur facilité de récupération après traitement en raison de leurs propriétés magnétiques. Les nanoferrites sont une forme des oxydes de fer qui suscite un intérêt considérable ces dernières années en raison de leurs propriétés uniques et remarquables [11].

I. 2. Les nanoferrites

Le terme « ferrite » est dérivé du mot latin « ferrum », signifiant fer, en référence à la composition majoritairement ferrique de ces matériaux. Les ferrites, et plus spécifiquement les nanoferrites, présentent des propriétés physico-chimiques novatrices et améliorées, notamment en termes de magnétisme, de conductivité et de stabilité chimique, ce qui les rend particulièrement intéressants pour diverses applications technologiques [12]. Ces matériaux se distinguent par leurs structures cristallines, qui influencent directement leurs caractéristiques et performances. Les nanoferrites sont classées en quatre grandes catégories en fonction de leur structure cristalline : spinelles (MFe_2O_4), hexagonales ($\text{MFe}_{12}\text{O}_{19}$); où M est un ion métallique divalent ou trivalent tel que Zn, Al, Fe, Mn, Cu, Ni, etc.. [1,11], garnet ($\text{M}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$) et ortho ferrite (MFeO_3), où M élément de terre rare [13].

I. 3. Les nanoferrites spinelles

Les nanoferrites de type spinelle (NFS) sont des oxydes métalliques caractérisés par une structure spécifique. Dans cette structure, l'anion O^{2-} , ayant un rayon relativement grand, formant un réseau cubique à faces centrées (cfc). Une cellule unitaire comporte 64 sites tétraédriques et 32 sites octaédriques, dont seulement 8 et 16 sont occupés par des cations, respectivement. En fonction de la répartition des cations entre les sites octaédriques et tétraédriques, les spinelles se classent en trois catégories : normaux, inversés et mixtes [14].

L'occupation précise des sites par les cations dépend de divers facteurs, tels que les effets de la liaison covalente, les énergies de stabilisation dues au champ cristallin des cations métalliques [15], ainsi que les rayons ioniques des ions spécifiques. De plus, la répartition des cations joue un rôle essentiel dans les propriétés physico-chimiques des nanoferrites spinelles [16,17].

I.3.1. Classifications des nanoferrites spinelles

En fonction de la répartition des cations entre les sites tétraédriques A et octaédriques B, les nanoferrites spinelles sont regroupées en : spinelle normale, inverse et mixte (tableau I.1).

Tableau I. 1. Classification des nanoferrites spinelles.

Type de spinelle	Formule	Caractéristiques	Exemples	Références
Spinelle normale	$[M^{2+}]_A[Fe^{3+}]_B O_4^{2-}$	Contiennent 16 cations Fe^{3+} aux sites B et 8 cations M^{2+} aux sites A. Les M^{2+} forment le réseau et les Fe^{3+} modifient sa structure [11].	$ZnFe_2O_4$, $CdFe_2O_4$.	[18]
Spinelle inverse	$[Fe^{3+}]_A[M^{2+}Fe^{3+}]_B O_4^{2-}$	Comportent 16 cations Fe^{3+} répartis entre les sites A et B, avec 8 cations métalliques occupant partiellement les sites B. Les Fe^{3+} agissent comme formateurs et modificateurs de réseau [11].	$MgFe_2O_4$, $NiFe_2O_4$, $CoFe_2O_4$, $CuFe_2O_4$,	[19-21].
Spinelle mixte	$(M_{1-\delta}Fe_\delta)_A[M_\delta Fe_{2-\delta}]_B O_4$	δ est le degré d'inversion. Dans cette configuration les cations divalents et trivalents sont répartis de manière aléatoire entre les sites A et B [1].	$MnFe_2O_4$	

La formule chimique générale peut être notée comme suit : $(M^{2+}_{\delta}Fe^{3+}_{1-\delta})_A[M^{2+}_{1-\delta}Fe^{3+}_{1+\delta}]_B O_4^{2-}$, où $\delta=1, 0$, et $0 < \delta < 1$ pour la ferrite spinelle normale, inverse et mixte, respectivement [1].

I.3.2. Les nanoferrites spinelles et leurs propriétés magnétiques

Les nanoferrites spinelles sont des matériaux uniques présentant des propriétés ferrimagnétiques et semi-conductrices et peuvent être considérées comme des semi-conducteurs magnétiques [22]. Les ferrites spinelles ont des propriétés très similaires à celles des ferromagnétique ; l'une d'elles, la magnétite, a été le premier matériau identifié pour ses caractéristiques ferromagnétiques, et c'est de ce minéral que le terme "magnétisme" tire son origine.

Pour optimiser les matériaux magnétiques permanents, il est essentiel de comprendre leurs propriétés à l'échelle nanométrique. Leur performance repose fortement sur des paramètres tels que la taille, la forme et l'anisotropie magnétique [23]. Les ferrites spinelles, en particulier, voient leurs propriétés magnétiques influencées non seulement par leur composition chimique, mais aussi par le choix des dopants et les conditions de synthèse, qui modifient leur structure magnétique. Ainsi, des caractéristiques telles que la saturation magnétique, la coercivité et l'anisotropie sont étroitement liées aux éléments constitutifs de ces ferrites. Des études ont montré que des éléments comme le Co, Ni, Mg, Mn, Li, Co et Cu contribuent à une saturation magnétique élevée dans les ferrites spinelles [16].

Les propriétés magnétiques d'un matériau sont déterminées par des études de magnétisation en fonction de la température et du champ appliqué. La courbe d'hystérésis (M-H) permet de distinguer si un échantillon possède un caractère magnétique "doux" ou "dur". En plus de la forme de cette courbe, il est possible d'évaluer diverses caractéristiques magnétiques, notamment la magnétisation à saturation (M_s), la coercivité (H_c) et la rémanence (M_r), idéalement mesurées à température ambiante [11].

I.4. Méthodes de synthèse des nanoferrites

Diverses techniques de synthèse des nanoferrites ont été documentées dans la littérature, chacune pouvant avoir un impact sur les caractéristiques de surface, le comportement magnétique et les attributs physiques du matériau final. En outre, la méthode de préparation joue un rôle important dans la détermination de la forme, de la taille et de la morphologie des ferrites. Les méthodes couramment utilisées pour la synthèse des ferrites sont : les méthodes thermiques, la technique de réaction à l'état solide, la co-précipitation et la sol-gel auto-combustion.

I.4.1. Méthodes thermales

Les principales techniques thermales utilisées pour la synthèse des ferrites comprennent la méthode solvothermale, l'hydrothermale, la seed-hydrothermale (par ensemencement), la mécano-thermale et la synthèse par micro-ondes [13]. Parmi elles, la méthode hydrothermale se distingue par son caractère écologique, utilisant des solvants pour contrôler la morphologie et la taille des particules [13]. Ces méthodes impliquent l'utilisation de sels de fer tels que $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ainsi que de sels métalliques comme $\text{M}(\text{NO}_3)_2$, M-SO_4 ou M-Cl_2 , dissous dans de l'eau ou d'autres solvants, avec un pH ajusté entre 7 et 12. Les réactions se déroulent généralement dans un autoclave chauffé, avec la possibilité d'ajuster la durée et la température du chauffage selon les propriétés souhaitées du produit final. Ces techniques permettent la production de nanomatériaux cristallins avec une distribution de taille étroite, bien qu'elles présentent des limites telles qu'un temps de réaction prolongé, l'utilisation de solvants organiques et des températures élevées [24].

I.4.2. Technique de réaction à l'état solide

La méthode de réaction à l'état solide est simple, écologique et économique pour fabriquer des nanomatériaux de ferrite. Elle consiste à mélanger des poudres solides de sels métalliques et ferreux dans les quantités stœchiométriques appropriées, puis à les chauffer dans un four [25]. Par exemple, la synthèse des nanoferrites de calcium (CaFe_2O_4) se fait en mélangeant des poudres de Fe_2O_3 et de CaCO_3 , suivie d'un chauffage à $1100\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 2 heures.

Parmi ses avantages figurent l'absence de consommation de solvants, une cristallinité élevée et la facilité de mise à l'échelle. Cependant, elle présente des inconvénients tels que des temps de réaction longs, une consommation énergétique élevée (température élevée), des particules de grande taille, et la nécessité d'un broyage supplémentaire pour obtenir une poudre fine [24].

I.4.3. Co-précipitation

Les principaux avantages de cette méthode incluent son aspect écologique, sa simplicité, son faible coût et sa facilité de mise en œuvre à grande échelle pour la production industrielle.

Dans cette méthode, des sels métalliques sont mélangés à de l'eau distillée sous agitation, puis une solution alcaline est ajoutée pour augmenter le pH et précipiter les nanomatériaux de ferrite. Les précipités sont ensuite séparés par filtration ou centrifugation, lavés, séchés et calcinés pour obtenir les propriétés souhaitées [26]. Cependant, malgré ses avantages, cette technique

présente des limites comme la faible cristallinité, la grande taille des particules, la présence d'impuretés, l'agglomération, et des temps de réaction longs [13].

I.4.4. Sol-gel auto-combustion

Principe

Cette méthode repose sur une réaction redox anionique exothermique et auto-entretenue, initiée thermiquement à partir d'un xerogel dérivé d'une solution aqueuse contenant des sels métalliques (oxydants) et un combustible organique approprié (réducteur) [27]. Les quantités de complexant et de sels sont déterminées en fonction des valences des éléments impliqués pour assurer un rapport oxydant/réducteur de 1 [28]. Pour obtenir le gel, les précurseurs contenant des sels de Fe(III) et d'un autre métal sont répartis de manière homogène dans de l'eau ou de l'éthanol sous des conditions alcalines [25]. Les sels de nitrate sont couramment choisis comme précurseurs en raison de leur capacité à fournir une source d'oxydant NO_3^- soluble à basse température [28].

Choix de l'agent complexant

Le choix de l'agent complexant (ou agent combustible/fuel) influence significativement les propriétés des nanoferrites obtenues. Les agents complexants couramment utilisés, tels que l'urée, la glycine et l'acide citrique, contiennent des groupes carboxylates ou amines, essentiels pour former des précurseurs solubles dans l'eau [28]. Ces agents agissent en chélatant efficacement les ions métalliques de différentes tailles ioniques, évitant leur précipitation sélective et assurant une composition homogène [27]. De plus, ils agissent comme réducteurs lorsqu'ils sont oxydés par des ions nitrate, jouant ainsi un rôle de combustible dans le processus. L'acide citrique est souvent choisi pour la synthèse de divers types de ferrites en raison de son coût abordable et de son efficacité en tant qu'agent complexant, surpassant celle de l'hydrazine et de la glycine. Son utilisation favorise l'obtention de poudres de ferrite avec des tailles de particules plus fines. Par ailleurs, son utilisation est souvent accompagnée de NH_4OH , un additif chimique qui permet de contrôler le processus de séchage. Cet ajout aide à atténuer les contraintes liées au séchage et améliore à la fois la porosité et la résistance des réseaux sol-gel [28].

Avantages de la méthode sol-gel auto-combustion

La technique de sol-gel auto-combustion présente de nombreux avantages, notamment une excellente homogénéité chimique ainsi qu'une pureté et une cristallinité élevées des produits

obtenus [25]. Cette technique permet de produire des particules de petite taille avec une distribution uniforme, tout en simplifiant le contrôle de la stœchiométrie et l'incorporation de dopants dans le produit final. Ce procédé est facile à réaliser, économique et requiert un équipement peu complexe, tout en étant rapide [29].

I.5. Réutilisation et stabilité des nanoferrites spinelles

La stabilité et le potentiel de recyclage des catalyseurs après une réaction sont des critères clés pour leur utilisation pratique [30]. L'adoption de catalyseurs hétérogènes, au lieu de catalyseurs homogènes, présente des avantages importants : elle permet une récupération et une réutilisation plus aisées, réduisant la quantité de déchets générés. En particulier, les nanoferrites magnétiques spinelles représentent une avancée majeure dans le domaine des catalyseurs hétérogènes pour les réactions organiques. Grâce à leurs propriétés magnétiques, ces nanoparticules peuvent être récupérées simplement à l'aide d'un aimant, éliminant le besoin de procédés plus complexes comme la centrifugation ou la filtration.

Les nanoferrites spinelles se distinguent également par leur grande stabilité, qui permet une utilisation répétée tout en maintenant des rendements élevés, un avantage majeur du point de vue économique. Toutefois, une légère baisse de rendement peut être observée au fil des cycles de réutilisation. Cette diminution est généralement due aux pertes survenant lors des étapes de lavage et de séparation magnétique, ainsi qu'à l'adsorption chimique d'intermédiaires organiques sur les sites actifs, qui peut en partie inhiber leur efficacité catalytique. De plus la lixiviation des métaux peut aussi contribuer à la perte d'efficacité de ces catalyseurs.

Les ions constituant les nanoferrites peuvent potentiellement être relargués dans les milieux aqueux au cours des processus catalytiques. Il est donc essentiel d'étudier ce phénomène en détail afin d'évaluer l'applicabilité de ces matériaux pour le traitement des eaux usées dans des conditions réelles.

- Dans l'étude menée par Wu and Qu. [31] la lixiviation des ions métalliques de MnFe_2O_4 sous différentes conditions de pH a été examinée. La lixiviation du Mn et du Fe a été étudiée individuellement en cinq cycles. Il a été observé que la dissolution dépendait fortement du pH, avec une lixiviation plus importante à des pH acides. Par rapport au Fe, la dissolution du Mn était plus facile dans cette étude.
- Dans une étude de Kraus et al. [32], les nanoparticules magnétiques de ferrite de cobalt (Co-MNP) ont été préparées par co-précipitation, puis enrobées de (3-mercaptopropyl) triméthoxysilane (MPTS) (Co-MPTS) pour l'extraction et la récupération de l'Au (III)

à partir de solutions chlorées aqueuses. La stabilité du composite a été étudiée dans la gamme de pH 1,0 - 6,5, la lixiviation maximale du cobalt était de 1,3 % et de 0,6 % à partir des particules Co-MNP et Co-MPTS, respectivement. La stabilité des nanoparticules a été donc améliorée pour le Co-MPTS par la modification de la surface.

- Dans une autre part, il a été démontré que la présence des ions Al^{3+} augmentait la stabilité des nanoferrites et réduisait la lixiviation des ions métalliques. De plus, l'ajout d' Al^{3+} inhibe la croissance des grains, ce qui contribue à améliorer les propriétés et la résistance de la ferrite. Dans une étude menée par Zhong et al [33]. Les liaisons Al-O-Fe et Al-O-Cu formées par les ions Al^{3+} dans la structure de la spinelle $CuFe_2O_4$ dopée avec Al^{3+} ont permis d'immobiliser les ions métalliques hautement réactifs (Cu et Fe), réduisant ainsi le phénomène de lixiviation et améliorant la stabilité du catalyseur. Dans une étude de Quizeni et al.[34], il a été établi que l'augmentation de la teneur en Al^{3+} avec un paramètre de réseau plus petit, a un effet bénéfique sur le renforcement des liaisons chimiques au sein de la structure, formant ainsi une structure plus compacte et un matériau plus stable.

I.6. Applications des nanoferrites

Grâce à leurs propriétés exceptionnelles et uniques, les ferrites magnétiques nanocristallines suscitent un vif intérêt dans de nombreux domaines, notamment dans les applications biomédicales, capteurs, décomposition photocatalytique de l'eau, conversion du CO_2 , la protection contre la corrosion et la dépollution des eaux usées.

I.6.1. Applications biomédicales

I.6.1.1. Activité anticancéreuse

Les nanoferrites sont apparues comme une alternative prometteuse dans le traitement du cancer, en raison de leur capacité à surmonter certaines des limites des agents chimiothérapeutiques conventionnels. Contrairement aux traitements actuels, qui manquent de spécificité et entraînent des effets toxiques systémiques, les nanoferrites permettent de cibler plus précisément les cellules cancéreuses tout en limitant les dommages causés aux cellules saines. Leurs propriétés magnétiques leur permettent de s'accumuler plus facilement dans les tumeurs, renforçant ainsi leur efficacité thérapeutique [35].

1.6.1.2. Administration de médicaments

Les nanoferrites ont émergé ces dernières décennies comme un système prometteur pour la délivrance ciblée de médicaments anticancéreux, grâce à leur taille ajustable, leur biocompatibilité élevée et leur stabilité. Une approche innovante consiste à utiliser l'administration magnétique, où des agents thérapeutiques fixés sur des nanoparticules magnétiques sont guidés vers une zone ciblée via un champ magnétique externe, permettant ainsi une thérapie plus efficace avec moins d'effets secondaires [35]. Dans une étude de Nigam et Pawar [36], des ferrites de forme $(Zn_xMg_{(1-x)}Fe_2O_4)$ ont été synthétisées en utilisant la méthode sol-gel pour évaluer leur capacité à charger et à libérer des médicaments. Des tests antimicrobiens réalisés avec les nanoparticules chargées de gentamicine contre *Escherichia coli* ont révélé une zone d'inhibition significative, suggérant que ces nanoparticules pourraient être prometteuses pour des applications d'administration de médicaments.

1.6.1.3. Hyperthermie magnétique

L'hyperthermie est une méthode thérapeutique pour traiter les maladies oncologiques. Son principe repose sur l'utilisation des nanoparticules magnétiques soumises à un champ magnétique, permettant un chauffage ciblé des tumeurs malignes tout en préservant les tissus sains. Considérée comme un traitement complémentaire à la chimiothérapie, à la radiothérapie et à la chirurgie, cette approche génère de la chaleur par perte d'hystérésis magnétique et la relaxation de Néel et effet de relaxation Brown. La chaleur produite peut atteindre 40 à 45 °C, détruisant ainsi les cellules tumorales, plus sensibles à la chaleur que les cellules normales, un processus connu sous le nom de nécrose. De plus, ces nanoparticules sont peu toxiques, biocompatibles et bien tolérées, facilitant une évaluation rapide de leur absorption [1,16].

1.6.1.4. Activité antibactérienne

La résistance aux antibiotiques chez les bactéries pathogènes est devenue un enjeu majeur de santé publique à l'échelle mondiale. Dans ce contexte, la recherche de nouveaux agents antibactériens capables de contourner cette résistance est important pour garantir des traitements efficaces [35]. Les nanoferrites se sont révélées être des matériaux prometteurs grâce à leurs propriétés antibactériennes [37]. Des études récentes ont montré leur efficacité contre une large gamme de bactéries, aussi bien Gram-positives que Gram-négatives.

Naik et al. [38] ont synthétisé des nanoparticules de $CoFe_2O_4$ dopées au zinc $[Zn_xCo_{1-x}Fe_2O_4]$ ($x = 0,0 ; 0,2 ; 0,4 ;$ et $0,6$) et ont démontré leur effet antibactérien contre bactéries Gram-

positives (*S. aureus*) et Gram-négatives (*S. typhi*). Ces nanoparticules, avec un effet dépendant de la dose (25-100 µg/mL), ont montré une inhibition plus forte contre *S. typhi*. L'activité antibactérienne est attribuée à la génération de ROS à la surface des nanoparticules et à la libération d'ions métalliques (Zn^{2+} , Co^{2+} , Fe^{3+}), qui pénètrent dans les cellules bactériennes et causent leur destruction.

I.6.2. Capteurs

Les capteurs à base de nanoferrites se distinguent par leur haute sensibilité et leur excellent rapport signal/bruit. Leur structure cristalline unique et leur surface hautement active rendent ces matériaux particulièrement efficaces pour la détection des gaz réducteurs. En particulier, les nanoparticules de $ZnFe_2O_4$ se révèlent très sensibles à l'humidité en raison de leur taille de grain réduite et de leur grande capacité d'adsorption de la vapeur d'eau. De plus, les nanoparticules $CuFe_2O_4$, $CoFe_2O_4$ et $NiFe_2O_4$ ont démontré une efficacité notable dans la détection de gaz oxydants tels que le chlore [11,16].

I.6.3. Décomposition photocatalytique de l'eau et conversion du CO_2

La décomposition de l'eau (H_2O) et la réduction du dioxyde de carbone (CO_2) en produits chimiques à valeur ajoutée comme l'hydrogène, l'éthanol et le méthane représente une approche prometteuse pour répondre aux défis énergétiques mondiaux actuels.

Dans une étude de Soto-Arreola et al. [39], l'efficacité photocatalytique de $CuFe_2O_4$ et $NiFe_2O_4$ pour la production d'hydrogène a été évaluée. Synthétisés par la méthode de l'état solide, ces matériaux ont montré une activité supérieure, notamment grâce à une cristallinité améliorée et une recombinaison réduite des charges photogénérées. Le $CuFe_2O_4$ s'est distingué avec un taux de production d'hydrogène supérieur ($336 \text{ mmol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$) à celui du $NiFe_2O_4$ ($234 \text{ mmol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$), grâce à une bande de conduction plus négative et une réponse photocourant plus forte.

Dans une étude de Navarro et al. [40], il a été démontré que, dans les nanoferrites spinelles inverses de $CuFe_2O_4$ et $NiFe_2O_4$, la répartition des cations Fe^{3+} sur les sites tétraédriques favorise l'accumulation de vacances d'oxygène en surface, ce qui améliore les performances catalytiques pour la réduction du dioxyde de carbone (CO_2) en monoxyde de carbone (CO).

I.6.4. Protection contre la corrosion

La corrosion est un processus électrochimique qui provoque la dégradation des métaux par le transfert de charges entre espèces chimiques. Ce phénomène se manifeste par la dissolution des

ions métalliques en présence de divers facteurs environnementaux, tels que la température, les variations de pH, l'humidité, les gaz, les sels et les contaminants [11]. Les ions chlorures, par exemple, peuvent endommager les couches d'oxyde protectrices à la surface des métaux, accélérant ainsi le processus de corrosion [16].

Pour réduire la corrosion, les ions ferreux (Fe^{2+}) présents à la surface des nanoferrites peuvent être transformés en ions ferriques (Fe^{3+}), agissant comme des inhibiteurs de corrosion inorganiques. Ce processus favorise la formation d'une couche de passivation qui bloque les réactions cathodiques et anodiques, limitant ainsi la dégradation du métal. En formant une fine couche adsorbée à la surface du métal, ces inhibiteurs isolent le métal de son environnement, interrompant ainsi le mécanisme de corrosion [11,16].

I.6.5. Dépollution des eaux usées

Récemment, l'application des nanoferrites spinelles (NFS) dans le secteur environnemental a suscité un intérêt croissant, en particulier pour la dégradation de contaminants persistants tels que les colorants organiques, les phénols, les produits pharmaceutiques, les métaux lourds, et d'autres substances toxiques [11,41-42]. Ces polluants sont préoccupants en raison de leur grande persistance, pouvant avoir des impacts négatifs sur les écosystèmes aquatiques.

Les matériaux traditionnels, tels que le charbon actif [43], le dioxyde de titane (TiO_2) [44], l'oxyde de zinc [45] ou le graphène [46] sont couramment utilisés pour le traitement des eaux usées. Toutefois, leur séparation après traitement reste complexe, longue et coûteuse, nécessitant des procédés comme la filtration, qui est lente mais économique, ou la centrifugation, plus rapide mais coûteuse.

Les nanoparticules magnétiques, en particulier les nanoferrites de type spinelle, offrent une alternative avantageuse grâce à leur capacité à être facilement et rapidement séparées, réduisant ainsi les coûts par rapport aux méthodes conventionnelles. Elles permettent également une réutilisation potentielle, minimisant leur impact environnemental et contribuant à une approche plus respectueuse de l'environnement dans le cadre de la chimie verte [2].

Les NFS présentent des caractéristiques physico-chimiques remarquables, telles qu'un excellent potentiel magnétique, une grande surface spécifique, des sites actifs en surface, ainsi qu'une bonne stabilité chimique. De plus, leur facilité de modification et de fonctionnalisation et leur coût raisonnable les rend particulièrement attractives pour les applications de traitement de l'eau [14]. Les NFS peuvent être utilisées comme catalyseurs (sans aucune modification) [18], dans des composites (avec d'autres semi-conducteurs) [47-48] ou en présence d'oxydants

tels que l'ozone (O_3) [42], le persulfate [30] ou le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) [49]. Ces méthodes consistent à générer des radicaux hautement réactifs tels que les radicaux hydroxyles ou sulfates, capables de décomposer des contaminants difficiles à traiter par les méthodes conventionnelles. D'une autre part, les nanoferrites peuvent être activées par différents moyens, tels que la chaleur ou la lumière UV, ce qui favorise une dégradation efficace des polluants organiques [50-51]. Ces caractéristiques font des nanoferrites spinelles des candidats prometteurs pour des systèmes de traitement des eaux durables et efficaces, répondant aux défis posés par la présence de polluants persistants dans les écosystèmes aquatiques.

I.7. Procédés d'oxydation avancée (POA)

Les procédés d'oxydation avancée se distinguent par leur simplicité de mise en œuvre, leur grande efficacité, leur compatibilité environnementale, et leur capacité à oxyder une large gamme de contaminants, les transformant en CO_2 , H_2O et ions inorganiques [52-53]. Leur efficacité repose sur la production de substances hautement réactives, tels que les radicaux hydroxyles (OH^\bullet), superoxydes ($O_2^{\bullet-}$), sulfates ($SO_4^{\bullet-}$) ainsi que les trous (h^+), qui jouent un rôle clé dans la dégradation des polluants [54,55]. Le tableau suivant résume les potentiels redox de certains oxydants courants par rapport à l'électrode normale à hydrogène (NHE).

Tableau I. 2. Potentiel Redox de certains oxydants.

Potentiel Redox de quelques oxydants	Espèce $E_0(V, 25^\circ C)$
Fluor	3,03
Radical sulfate	2,5-3,1
Radical hydroxyle	2,80
Oxygène atomique	2,42
Ozone	2,07
Peroxyde d'hydrogène	1,78
Radical perhydroxyle	1,70
Permanganate	1,68
Dioxyde de chlore	1,57
Chlore	1,36
Iode	0,54

Le tableau suivant résume les principaux POA utilisés dans le traitement des eaux usées.

Tableau I. 3. Les différents procédés d'oxydation avancée.

	Description	Mécanisme	Remarques
Fenton homogène	Utilisation d'un mélange de sel ferreux soluble (Fe^{2+}) et de H_2O_2 (réactifs de Fenton), pour détruire les polluants [56].	La décomposition catalytique de H_2O_2 par les sels de fer conduit à la formation de radicaux hydroxyles.	Acidification avant le traitement, neutralisation après le traitement et accumulation de boues d'hydroxyde ferrique.
Fenton hétérogène	En raison des limitations du Fenton homogène, les catalyseurs solides hétérogènes ont été largement étudiés sur une large gamme de valeurs de pH [57].	La réaction du Fenton hétérogène utilise des catalyseurs solides pour activer le H_2O_2 .	Empêche le lessivage des ions de fer Récupération des catalyseurs usés.
Photocatalyse	L'utilisation des catalyseurs sous irradiation UV, visible ou infrarouge (IR) favorise les réactions photocatalytiques d'oxydo-réductions [58].	L'irradiation d'un semi-conducteur par la lumière ayant une énergie supérieure à la bande interdite excite un électron de la bande de valence vers la bande de conduction, créant un trou photogénéré.	La recombinaison des paires e^-/h^+ peut réduire l'efficacité de la réaction, nécessitant l'utilisation de pièges spécifiques pour éviter cela.
L'oxydation humide catalytique	Cette méthode utilise l'oxygène moléculaire comme agent oxydant pour traiter les polluants non biodégradables, à haute température (473–593 K) et pression (20–200 bar).	Génération d'espèces actives, notamment des radicaux hydroxyles.	Souvent utilisé comme étape de prétraitement, nécessitant un traitement biologique supplémentaire
Ozonation catalytique	L'ozone est un oxydant puissant largement utilisé dans le traitement des eaux. L'utilisation des catalyseurs améliorent la réactivité de l'ozone et réduisant les coûts [59].	Adsorption chimique de l'ozone et des polluants organiques sur la surface du catalyseur, déclenchant des réactions redox qui génèrent des espèces oxydantes actives.	L'efficacité du processus est déterminée par la nature et les propriétés de surface du catalyseur ainsi que par le pH opératoire.

Ces techniques sont particulièrement utilisées pour traiter les polluants réfractaires tels que **les colorants**.

I.8. Pourquoi traiter les colorants ?

Les colorants sont des composés organiques constitués de chromophores ($-\text{NO}_2$, $-\text{NO}$, $-\text{N}=\text{N}$) et d'auxochromes ($-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}$, $-\text{NR}_2$, $-\text{Cl}$, $-\text{COOH}$, etc.). Les chromophores sont responsables de la coloration et les auxochromes renforcent l'intensité de la couleur pour le substrat sur lequel les colorants sont appliqués [8]. L'industrie textile constitue la principale source de pollution par ces substances, représentant près de 54 % des rejets dans l'environnement. De plus, l'industrie de la teinture rejette environ 21 % des colorants, tandis que le secteur de la pâte et du papier en rejette 10 %, les usines de peinture et de tannerie contribuent à un taux de 8 %, et les sites de production de colorants évacuent 7 % de ces substances dans les cours d'eau [7], cela est présenté dans la figure I.2.

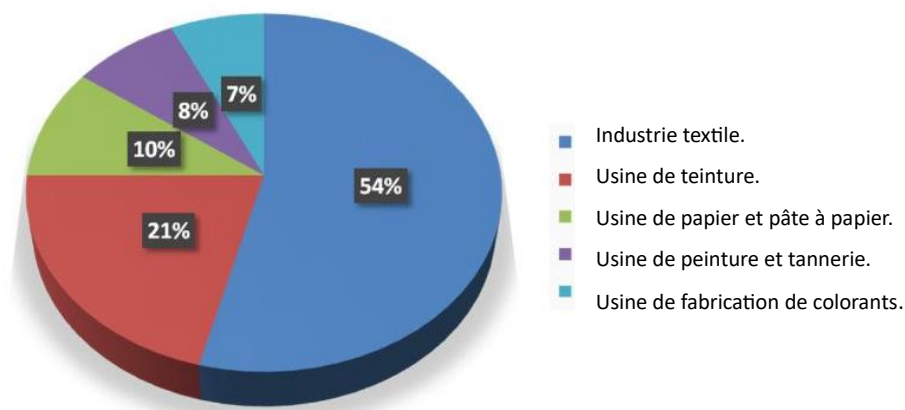


Figure I. 2. Production de colorants par les différents secteurs [7].

Les colorants peuvent être classés selon leurs groupes fonctionnels ou structuraux, ainsi que leur charge ionique lorsqu'ils se dissolvent dans une solution aqueuse. On distingue généralement deux grandes catégories : les colorants ioniques et non ioniques. Par exemple, les colorants acides, qui appartiennent à la catégorie des colorants anioniques, sont des sels dérivés de groupes sulfuriques, carboxyliques ou phénoliques, et sont solubles dans l'eau. Ces colorants peuvent se fixer partiellement ou entièrement sur des substrats cationiques tels que la laine, la soie, le nylon et les fibres acryliques [7-8,60]. **L'Acid Vert 25 (AG25)**, qui fait l'objet de notre étude, en est un exemple. Les différents types de colorants peuvent être classés selon le schéma représenté sur la figure I.3 suivante.

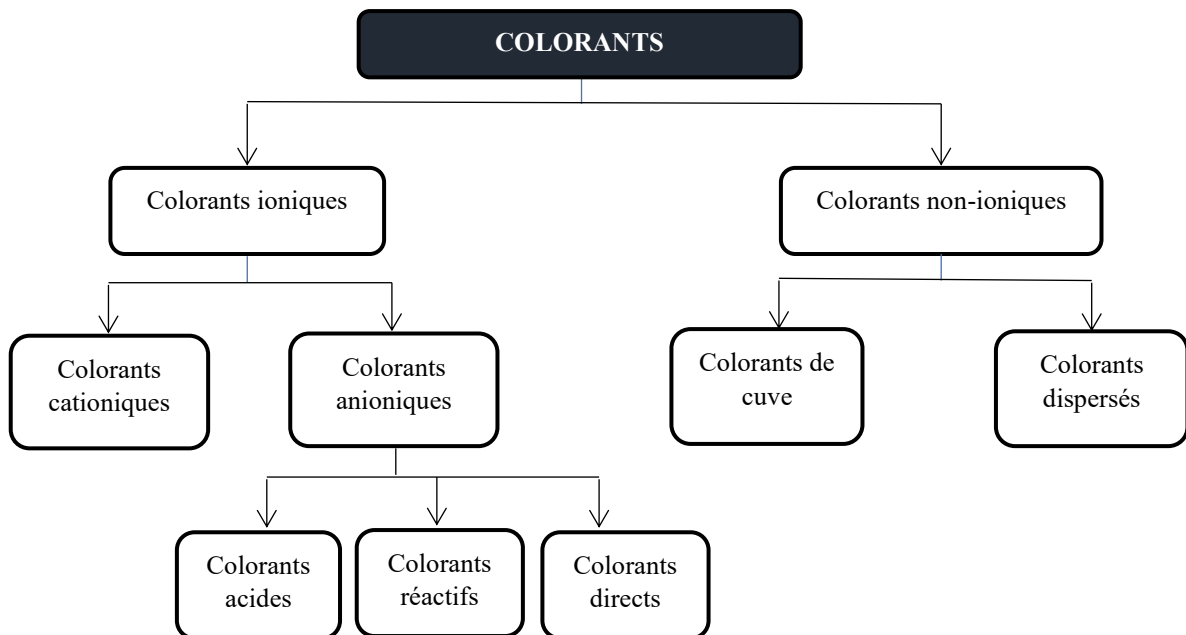


Figure I. 3. Classification des colorants selon leur charge ionique [62]

Le tableau suivant présente les caractéristiques spécifiques, les applications et la toxicité de certains colorants.

Tableau I. 4. Propriétés spécifiques, applications et toxicité de divers colorants[60].

Colorant	Exemples	Propriétés	Applications	Toxicité
Acides	Rouge acide 183, vert acide 27, orange méthylrique, indigo carmin.	Soluble dans l'eau, anionique	Nylon, laine, soie, papier, cuir, impression à jet d'encre.	Cancérogène (bénin et malignes tumeurs)
Cationique	Bleu de méthylène, vert basique 5, violet basique 10, rhodamine 6G	Solubles dans l'eau, ils libèrent des cations colorés en solution. Certains colorants présentent une activité biologique.	Papier, polyacrylonitrile, nylons modifiés, polyesters modifiés, utilisés en médecine comme antiseptiques.	Cancérogène (bénin et malignes tumeurs)
Dispersé	Disperse orange 3, disperse rouge, disperse rouge 1, disperse jaune 1	Insoluble dans l'eau, non ionique ; pour dispersion aqueuse hydrophobe.	Polyester, nylon, cellulose, acétate de cellulose, fibres acryliques	Allergène (peau), cancérogène.
Direct	Rouge Congo, rouge direct 23, orange direct 39, bleu direct 86	Soluble dans l'eau, anionique, améliore la résistance au lavage par chélation avec sels métalliques.	Coton, cellulose régénérée, papier, cuir	Cancer de la vessie.
Réactif	Noir réactif 5, vert réactif 19, bleu réactif 4, rouge réactif 195.	Résistance au lavage extrêmement élevée grâce à formation de liens covalents avec la fibre, teinture plus brillante que les colorants directs.	Coton, laine, nylon, jet d'encre impression de textiles	Dermatite, conjonctivite allergique, rhinite, asthme professionnel.
De cuve	Bleu de cuve 4, vert de Cuve 11, orange de Cuve 28, jaune de cuve 20.	Ces colorants insolubles dans l'eau deviennent solubles par réduction alcaline en formant un « composé leuco ».	Fibres cellulosiques /	

Chaque année, environ 1,6 million de tonnes de colorants sont produites pour répondre aux besoins industriels, dont 10 à 15 % sont rejetés sous forme d'eaux usées, faisant de ces substances des polluants majeurs de l'environnement aquatique. Ces rejets augmentent la demande chimique en oxygène, génèrent des odeurs désagréables et empêchent la pénétration de la lumière, réduisant ainsi la photosynthèse et perturbant l'équilibre aquatique. Leur toxicité représente également un danger pour la santé humaine et animale, provoquant des irritations cutanées, des troubles respiratoires et, dans certains cas, des effets cancérogènes et mutagènes

[14,62]. Ainsi, l'élimination des colorants des eaux usées est une priorité pour la protection de la santé publique et de l'écosystème aquatique.

En raison de leur toxicité élevée, de leur structure polymérique complexe et de leur résistance à la biodégradation, les traitements biologiques conventionnels utilisés dans les stations d'épuration s'avèrent inefficaces pour décomposer ces polluants [61]. Ces méthodes ne parviennent donc pas à éliminer ces substances de manière définitive. Par ailleurs, certaines techniques physiques, comme la filtration ou la flottation, ainsi que des procédés chimiques tels que la coagulation chimique et l'électrochimie, sont critiquées pour la quantité importante de déchets solides qu'elles génèrent et pour les risques de contamination secondaire qu'elles engendrent.

Conclusion

Ce chapitre a mis en lumière l'importance de la nanotechnologie et de ses applications dans divers domaines, avec une attention particulière portée sur les nanoferrites spinelles. Ces matériaux représentent une solution prometteuse dans des applications environnementales, notamment dans le traitement des eaux. Les nanoferrites spinelles, grâce à leurs propriétés catalytiques et magnétiques, peuvent être utilisés efficacement dans les procédés d'oxydation avancée (POA) pour la dégradation catalytique des polluants réfractaires, en particulier les colorants, qui posent de sérieux défis pour les méthodes de traitement conventionnelles.

Références bibliographiques

- [1] S.K. Sharma, ed., *Spinel Nanoferrites: Synthesis, Properties and Applications*, Springer International Publishing, Cham, 2021. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-79960-1>.
- [2] P. Kumari, M. Alam, W.A. Siddiqi, Usage of nanoparticles as adsorbents for waste water treatment: An emerging trend, *Sustainable Materials and Technologies* 22 (2019) e00128. <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2019.e00128>.
- [3] S. Hazra, N.N. Ghosh, Preparation of Nanoferrites and Their Applications, *J. Nanosci. Nanotech.* 14 (2014) 1983–2000. <https://doi.org/10.1166/jnn.2014.8745>.
- [4] P. Dhiman, A. Kumar, G. Rana, G. Sharma, Cobalt–zinc nanoferrite for synergistic photocatalytic and peroxy monosulfate-assisted degradation of sulfosalicylic acid, *J Mater Sci* 58 (2023) 9938–9966. <https://doi.org/10.1007/s10853-023-08669-z>.
- [5] R.P. Feynman, *There's Plenty of Room at the Bottom*, (n.d.) 13.
- [6] L.M. Pastrana-Martínez, S. Morales-Torres, V. Likodimos, J.L. Figueiredo, J.L. Faria, P. Falaras, A.M.T. Silva, Advanced nanostructured photocatalysts based on reduced graphene oxide–TiO₂ composites for degradation of diphenhydramine pharmaceutical and methyl orange dye, *Applied Catalysis B: Environmental* 123–124 (2012) 241–256. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.04.045>.
- [7] D.M. Tejashwini, H.V. Harini, H.P. Nagaswarupa, R. Naik, S. Harlapur, N. Basavaraju, Nanoferrites in photocatalytic wastewater treatment: Advancements, characterization, and environmental implications, *Results in Chemistry* 7 (2024) 101247. <https://doi.org/10.1016/j.rechem.2023.101247>.
- [8] N. Tara, S.I. Siddiqui, G. Rathi, S.A. Chaudhry, Inamuddin, A.M. Asiri, Nano-engineered Adsorbent for the Removal of Dyes from Water: A Review, *CAC* 16 (2020) 14–40. <https://doi.org/10.2174/1573411015666190117124344>.
- [9] A. Lv, C. Hu, Y. Nie, J. Qu, Catalytic ozonation of toxic pollutants over magnetic cobalt-doped Fe₃O₄ suspensions, *Applied Catalysis B: Environmental* 117–118 (2012) 246–252. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.01.020>.
- [10] M. Mohammadi, S. Sabbaghi, M. Binazadeh, S. Ghaedi, H. Rajabi, Type-1 α -Fe₂O₃/TiO₂ photocatalytic degradation of tetracycline from wastewater using CCD-based RSM optimization, *Chemosphere* 336 (2023) 139311. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.139311>.
- [11] P. Sharma, G.K. Bhargava, S. Bhardwaj, I. Sharma, eds., *Engineered Ferrites and Their Applications*, Springer Nature Singapore, Singapore, 2023. <https://doi.org/10.1007/978-981-99-2583-4>.
- [12] N. Maji, H.S. Dosanjh, Ferrite Nanoparticles as Catalysts in Organic Reactions: A Mini Review, *Magnetochemistry* 9 (2023) 156. <https://doi.org/10.3390/magnetochemistry9060156>.

- [13] A. Khan, Z. Valicsek, O. Horváth, M.M. Khan, A. Wafi, Ferrite-based photocatalysts: Synthesis, modifications, and key parameters in photocatalytic-related applications, *Materials Today Communications* 40 (2024) 109556. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2024.109556>.
- [14] D.H.K. Reddy, Y.-S. Yun, Spinel ferrite magnetic adsorbents: Alternative future materials for water purification?, *Coordination Chemistry Reviews* 315 (2016) 90–111. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2016.01.012>.
- [15] Muhammad Akram, *Synthesis of Cobalt Based Nanoferrites and Study of Their Structural and Conduction Properties*, 2015.
- [16] S.J. Salih, W.M. Mahmood, Review on magnetic spinel ferrite (MFe₂O₄) nanoparticles: From synthesis to application, *Heliyon* 9 (2023) e16601. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e16601>.
- [17] C.M.B. Henderson, J.M. Charnock, D.A. Plant, Cation occupancies in Mg, Co, Ni, Zn, Al ferrite spinels: a multi-element EXAFS study, *J. Phys.: Condens. Matter* 19 (2007) 076214. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/19/7/076214>.
- [18] G. Fan, Z. Gu, L. Yang, F. Li, Nanocrystalline zinc ferrite photocatalysts formed using the colloid mill and hydrothermal technique, *Chemical Engineering Journal* 155 (2009) 534–541. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.08.008>.
- [19] F. Zhang, C. Wei, K. Wu, H. Zhou, Y. Hu, S. Preis, Mechanistic evaluation of ferrite AFe₂O₄ (A = Co, Ni, Cu, and Zn) catalytic performance in oxalic acid ozonation, *Applied Catalysis A: General* 547 (2017) 60–68. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2017.08.025>.
- [20] Y. Dong, H. Lu, J. Cui, D. Yan, F. Yin, D. Li, Mechanical characteristics of FeAl₂O₄ and AlFe₂O₄ spinel phases in coatings – A study combining experimental evaluation and first-principles calculations, *Ceramics International* 43 (2017) 16094–16100. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.08.142>.
- [21] S. Anandan, T. Selvamani, G.G. Prasad, A. M. Asiri, J. J. Wu, Magnetic and catalytic properties of inverse spinel CuFe₂O₄ nanoparticles, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 432 (2017) 437–443. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2017.02.026>.
- [22] S.M. Chavan, M.K. Babrekar, S.S. More, K.M. Jadhav, Structural and optical properties of nanocrystalline Ni–Zn ferrite thin films, *Journal of Alloys and Compounds* 1 (2010) 21–25. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.07.171>.
- [23] R. Lamouri, O. Mounkachi, E. Salmani, M. Hamedoun, A. Benyoussef, H. Ez-Zahraouy, Size effect on the magnetic properties of CoFe₂O₄ nanoparticles: A Monte Carlo study, *Ceramics International* 46 (2020) 8092–8096. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.12.035>.
- [24] E. Casbeer, V.K. Sharma, X.-Z. Li, Synthesis and photocatalytic activity of ferrites under visible light: A review, *Separation and Purification Technology* 87 (2012) 1–14. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2011.11.034>.
- [25] H. Qin, Y. He, P. Xu, D. Huang, Z. Wang, H. Wang, Z. Wang, Y. Zhao, Q. Tian, C. Wang, Spinel ferrites (MFe₂O₄): Synthesis, improvement and catalytic application in environment

and energy field, *Advances in Colloid and Interface Science* 294 (2021) 102486. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2021.102486>.

[26] Q. Ma, L. Nengzi, X. Zhang, Z. Zhao, X. Cheng, Enhanced activation of persulfate by AC@CoFe₂O₄ nanocomposites for effective removal of lomefloxacin, *Separation and Purification Technology* 233 (2020) 115978. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.115978>.

[27] M. Airimioaei, C.E. Ciomaga, N. Apostolescu, L. Leontie, A.R. Iordan, L. Mitoseriu, M.N. Palamaru, Synthesis and functional properties of the Ni_{1-x}Mn_xFe₂O₄ ferrites, *Journal of Alloys and Compounds* 509 (2011) 8065–8072. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.05.034>.

[28] A. Sutka, G. Mezinskis, Sol-gel auto-combustion synthesis of spinel-type ferrite nanomaterials, *Front. Mater. Sci.* 6 (2012) 128–141. <https://doi.org/10.1007/s11706-012-0167-3>.

[29] K.V. Kumar, D. Paramesh, P.V. Reddy, Effect of Aluminium Doping on Structural and Magnetic Properties of Ni-Zn Ferrite Nanoparticles, *WJNSE* 05 (2015) 68–77. <https://doi.org/10.4236/wjnse.2015.53009>.

[30] C. Hachemi, F. Abdelmalek, E.B. Benidris, R. Bendahman, H.R. Andersen, A. Addou, Photocatalytic Fenton-like degradation of Acid Green 25 by novel aluminium nanoferrites with persulfate: Optimization by response surface methodology, *Journal of Alloys and Compounds* (2024) 176909. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2024.176909>.

[31] R. Wu, J. Qu, Removal of water-soluble azo dye by the magnetic material MnFe₂O₄, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 80 (2005) 20–27. <https://doi.org/10.1002/jctb.1142>.

[32] A. Kraus, K. Jainae, F. Unob, N. Sukpirom, Synthesis of MPTS-modified cobalt ferrite nanoparticles and their adsorption properties in relation to Au(III), *Journal of Colloid and Interface Science* 338 (2009) 359–365. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.06.045>.

[33] W. Zhong, Q. Peng, K. Liu, Y. Zhang, J. Xing, Al³⁺ doped CuFe₂O₄ efficiently activates peroxymonosulfate for long-term and stable degradation of tetracycline: Synergistic and regulatory role of Al³⁺, *Separation and Purification Technology* 310 (2023) 123204. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.123204>.

[34] I. Quinzeni, V. Berbenni, D. Capsoni, M. Bini, Ca- and Al-doped ZnFe₂O₄ nanoparticles as possible anode materials, *J Solid State Electrochem* 22 (2018) 2013–2024. <https://doi.org/10.1007/s10008-018-3901-7>.

[35] N. Thakur, V. Aggarwal, P. Manna, N.M. Singh, A. Pabbathi, J. Das, A comprehensive review on the synthesis, anticancer, antibacterial and photocatalytic applications of nanoferrites, *Surfaces and Interfaces* 42 (2023) 103525. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2023.103525>.

[36] A. Nigam, S.J. Pawar, Structural, magnetic, and antimicrobial properties of zinc doped magnesium ferrite for drug delivery applications, *Ceramics International* 46 (2020) 4058–4064. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.10.243>.

[37] S.R. Yousefi, H.A. Alshamsi, O. Amiri, M. Salavati-Niasari, Synthesis, characterization and application of Co/Co₃O₄ nanocomposites as an effective photocatalyst for discoloration of

organic dye contaminants in wastewater and antibacterial properties, *Journal of Molecular Liquids* 337 (2021) 116405. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.116405>.

[38] M. Madhukara Naik, H.S. Bhojya Naik, G. Nagaraju, M. Vinuth, K. Vinu, R. Viswanath, Green synthesis of zinc doped cobalt ferrite nanoparticles: Structural, optical, photocatalytic and antibacterial studies, *Nano-Structures & Nano-Objects* 19 (2019) 100322. <https://doi.org/10.1016/j.nanoso.2019.100322>.

[39] A. Soto-Arreola, A.M. Huerta-Flores, J.M. Mora-Hernández, L.M. Torres-Martínez, Comparative study of the photocatalytic activity for hydrogen evolution of MFe_2O_4 ($M = Cu, Ni$) prepared by three different methods, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 357 (2018) 20–29. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2018.02.016>.

[40] J.C. Navarro, C. Hurtado, M. Gonzalez-Castaño, L.F. Bobadilla, S. Ivanova, F.L. Cumbreira, M.A. Centeno, J.A. Odriozola, Spinel ferrite catalysts for CO_2 reduction via reverse water gas shift reaction, *Journal of CO_2 Utilization* 68 (2023) 102356. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2022.102356>.

[41] Y. Ren, N. Li, J. Feng, T. Luan, Q. Wen, Z. Li, M. Zhang, Adsorption of Pb(II) and Cu(II) from aqueous solution on magnetic porous ferrosinell $MnFe_2O_4$, *Journal of Colloid and Interface Science* 367 (2012) 415–421. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.10.022>.

[42] C.K. Pang, C.G. Joseph, Y.Y. Farm, J.A. Gansau, S.H. Teo, Y.H. Taufiq-Yap, R.K. Liew, Metal ferrites nanoparticles for catalytic and photocatalytic ozonation in wastewater treatment: a review, *Environ Chem Lett* 21 (2023) 2953–2993. <https://doi.org/10.1007/s10311-023-01630-1>.

[43] N.M. Mahmoodi, M. Taghizadeh, A. Taghizadeh, Activated carbon/metal-organic framework composite as a bio-based novel green adsorbent: Preparation and mathematical pollutant removal modeling, *Journal of Molecular Liquids* 277 (2019) 310–322. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.12.050>.

[44] D. Kanakaraju, M.A.A. Jasni, A. Pace, M.H. Ya, Enhanced dye-removal performance of Cu-TiO₂-fly ash composite by optimized adsorption and photocatalytic activity under visible light irradiation, *Environ Sci Pollut Res* 28 (2021) 68834–68845. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-15440-x>.

[45] H.-Y. Zhu, R. Jiang, Y.-Q. Fu, R.-R. Li, J. Yao, S.-T. Jiang, Novel multifunctional NiFe₂O₄/ZnO hybrids for dye removal by adsorption, photocatalysis and magnetic separation, *Applied Surface Science* 369 (2016) 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.02.025>.

[46] M.S. Adly, Sh.M. El-Dafrawy, S.A. El-Hakam, Application of nanostructured graphene oxide/titanium dioxide composites for photocatalytic degradation of rhodamine B and acid green 25 dyes, *Journal of Materials Research and Technology* 8 (2019) 5610–5622. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.09.029>.

[47] M. Moradi, B. Kakavandi, A. Bahadoran, S. Giannakis, E. Dehghanifard, Intensification of persulfate-mediated elimination of bisphenol A by a spinel cobalt ferrite-anchored g-C₃N₄S-scheme photocatalyst: Catalytic synergies and mechanistic interpretation, *Separation and Purification Technology* 285 (2022) 120313. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.120313>.

- [48] T.Q.Q. Viet, H.H.T. Phong, D.B. Thinh, N.T.H. Giang, N.M. Dat, N.D. Hai, M.T. Phong, N.H. Hieu, Enhanced photodegradation toward graphene-based MgFe₂O₄-TiO₂: Investigation and optimization, *International Journal of Hydrogen Energy* 47 (2022) 32092–32106. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.07.119>.
- [49] L.T.T. Nguyen, L.T.H. Nguyen, N.C. Manh, D.N. Quoc, H.N. Quang, H.T.T. Nguyen, D.C. Nguyen, L.G. Bach, A Facile Synthesis, Characterization, and Photocatalytic Activity of Magnesium Ferrite Nanoparticles via the Solution Combustion Method, *Journal of Chemistry* 2019 (2019) 1–8. <https://doi.org/10.1155/2019/3428681>.
- [50] Y. Shen, X. Mao, F. Liu, W. Yin, W. Shi, B. Zhang, A comparison study of heat-assisted Fe²⁺/persulfate and powdered activated carbon/persulfate wastewater pre-treatment for membrane fouling alleviation, *Journal of Cleaner Production* 406 (2023) 137127. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.137127>.
- [51] D.B. Thinh, N.T. Tien, N.M. Dat, H.H.T. Phong, N. Thi Huong Giang, L.T. Tai, D. Thi Yen Oanh, H.M. Nam, M.T. Phong, N.H. Hieu, Improved photodegradation of p-nitrophenol from water media using ternary MgFe₂O₄-doped TiO₂/reduced graphene oxide, *Synthetic Metals* 270 (2020) 116583. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2020.116583>.
- [52] M. Kurian, Advanced oxidation processes and nanomaterials -a review, *Cleaner Engineering and Technology* 2 (2021) 100090. <https://doi.org/10.1016/j.clet.2021.100090>.
- [53] K.M.S. Hansen, A. Spiliotopoulou, R.K. Chhetri, M. Escolà Casas, K. Bester, H.R. Andersen, Ozonation for source treatment of pharmaceuticals in hospital wastewater – Ozone lifetime and required ozone dose, *Chemical Engineering Journal* 290 (2016) 507–514. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.01.027>.
- [54] Q. Yang, Y. Ma, F. Chen, F. Yao, J. Sun, S. Wang, K. Yi, L. Hou, X. Li, D. Wang, Recent advances in photo-activated sulfate radical-advanced oxidation process (SR-AOP) for refractory organic pollutants removal in water, *Chemical Engineering Journal* 378 (2019) 122149. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122149>.
- [55] X. Chen, J. Zhou, Y. Chen, Y. Zhou, L. Ding, H. Liang, X. Li, Degradation of tetracycline hydrochloride by coupling of photocatalysis and peroxymonosulfate oxidation processes using CuO-BiVO₄ heterogeneous catalyst, *Process Safety and Environmental Protection* 145 (2021) 364–377. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2020.08.016>.
- [56] M. Zhang, H. Dong, L. Zhao, D. Wang, D. Meng, A review on Fenton process for organic wastewater treatment based on optimization perspective, *Science of The Total Environment* 670 (2019) 110–121. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.03.180>.
- [57] N. Ahmed, D. Vione, L. Rivoira, L. Carena, M. Castiglioni, M.C. Bruzzone, A Review on the Degradation of Pollutants by Fenton-Like Systems Based on Zero-Valent Iron and Persulfate: Effects of Reduction Potentials, pH, and Anions Occurring in Waste Waters, *Molecules* 26 (2021) 4584. <https://doi.org/10.3390/molecules26154584>.
- [58] S.E. Braslavsky, A.M. Braun, A.E. Cassano, A.V. Emeline, M.I. Litter, L. Palmisano, V.N. Parmon, N. Serpone, Glossary of terms used in photocatalysis and radiation catalysis (IUPAC Recommendations 2011), *Pure Appl. Chem.* 83 (2011).

- [59] X. Li, L. Fu, F. Chen, S. Zhao, J. Zhu, C. Yin, Application of Heterogeneous Catalytic Ozonation in Wastewater Treatment: An Overview, *Catalysts* 13 (2023) 342. <https://doi.org/10.3390/catal13020342>.
- [60] K.B. Tan, M. Vakili, B.A. Horri, P.E. Poh, A.Z. Abdullah, B. Salamatinia, Adsorption of dyes by nanomaterials: Recent developments and adsorption mechanisms, *Separation and Purification Technology* 150 (2015) 229–242. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.07.009>.
- [61] X. Xia, F. Zhu, J. Li, H. Yang, L. Wei, Q. Li, J. Jiang, G. Zhang, Q. Zhao, A Review Study on Sulfate-Radical-Based Advanced Oxidation Processes for Domestic/Industrial Wastewater Treatment: Degradation, Efficiency, and Mechanism, *Front. Chem.* 8 (2020) 592056. <https://doi.org/10.3389/fchem.2020.592056>.

Chapitre II.

Matériel & Méthodes

Ce chapitre présente le polluant étudié, les dispositifs expérimentaux et les méthodes utilisées. Nos travaux portent sur la dégradation du colorant anthraquinonique **vert acide 25**, en présence de nanoferrites d'aluminium (AlFe_2O_4) synthétisées par la méthode sol-gel auto-combustion.

II.1. Matériaux

II.1.1. Polluant cible

Le colorant Vert Acide 25 (Acid Green 25 : AG25), également appelé acide toluène-sulfonique ou 6,6'-(1,4-anthraquinonylèneimino) sel disodique, est un colorant de structure anthraquinonique. Les colorants anthraquinoniques se distinguent par la présence d'une liaison $\text{C}=\text{O}$ et constituent la deuxième classe de colorants les plus utilisés dans l'industrie, après les colorants azoïques. La structure de base, dérivée de l'antracène, comporte un noyau quinonique pouvant se lier à des groupes hydroxyles ou amines, conférant à ces colorants une grande stabilité à la lumière et aux agents chimiques. La structure chimique de l'AG25 est illustrée dans la figure. II.1.

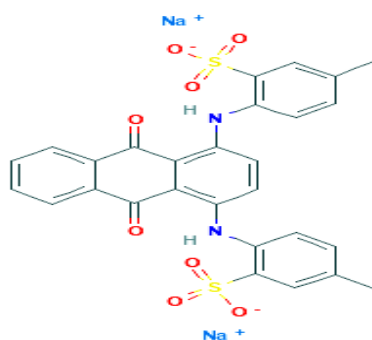


Figure II. 1. Structure chimique du colorant Acid Vert 25

Le tableau suivant présente les caractéristiques physico-chimiques du colorant AG25.

Tableau II. 1. Caractéristiques physico-chimiques de l'AG25

Substance organique	Acide vert 25
Formule chimique	$\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{N}_2 \text{Na}_2\text{O}_8\text{S}_2$
Masse molaire (g/mol)	622,58
Solubilité dans l'eau (g/L)	28
Longueur d'onde maximale (nm)	643
Couleur	Vert
Odeur	Inodore
Origine	Synthétique

L'AG25, ou Acid Green 25, est un colorant notable dont l'impact environnemental suscite des préoccupations réglementaires, notamment au sein de l'Union européenne. Selon le Comité scientifique des produits de consommation (SCCP), les données disponibles sont insuffisantes pour garantir sa sécurité, soulignant ainsi la nécessité d'une évaluation approfondie. Ces incertitudes appellent à une utilisation prudente, en particulier dans un contexte environnemental [1]. Pour limiter les risques associés à l'AG25 et à des colorants similaires, il est essentiel de traiter les effluents afin de réduire leur impact sur l'environnement et la santé publique.

Sur la base de nos études antérieures, la concentration du colorant Acid Green 25 a été fixée à 80 μM [2].

II.1.2. Réactifs

Pour la synthèse des nanoferrites d'aluminium : nitrate de fer (III) nano-hydraté ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 98 %), nitrate d'aluminium nano-hydraté ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 98 %), acide citrique ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, 99,5 %) et solution d'hydroxyde d'ammonium (NH_3 dans H_2O , 30–33 %).

Pour l'étude du traitement à base du persulfate dans le chapitre IV : le persulfate de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, $\geq 98\%$) a été utilisé.

Détermination de la dose de persulfate : iodure de potassium (KI, $\geq 99\%$) et bicarbonate de sodium (NaHCO_3 , $\geq 99\%$).

Pour l'étude de la photocatalyse dans le chapitre V : TiO_2 -Degussa P25 (80 % anatase, 20% rutile, 50 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, diamètre moyen des particules 20 nm, $\text{pH}_{\text{ZPC}} = 6,6$, non poreux)...

Pour l'étude des scavengers : éthanol (EtOH, 96 %), méthanol (MeOH, 99,9 %), alcool tert-butyl (TBA, 99 %), acide éthylène diamine tétra-acétique (EDTA, 99 %) et dichromate de potassium ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 99,8 %).

Les sels de sodium ont été utilisés pour évaluer l'effet des anions inorganiques. Ils comprennent le sulfate de sodium (Na_2SO_4), le chlorure de sodium (NaCl), le nitrate de sodium (NaNO_3) et le bicarbonate de sodium (NaHCO_3).

Pour les ajustements de pH : acide chlorhydrique (HCl, 35–38 %) et hydroxyde de sodium (NaOH, 99 %).

Tous les produits chimiques (réactifs) sont de marque Sigma Aldrich et utilisés tels quels sans aucune purification supplémentaire.

II.2. Synthèse et caractérisations des nanoferrites

II.2.1. Synthèse

Les nanoferrites AlFe_2O_4 ont été synthétisés par la méthode de sol-gel auto-combustion, en utilisant les nitrates métalliques correspondants comme précurseurs. Ces nitrates servent de sources d'oxydants NO_3^- solubles dans l'eau et réactifs à basse température. L'acide citrique a été employé comme combustible.

Les échantillons ont été préparés en pesant des quantités stœchiométriques de nitrates et d'acide citrique, ensuite dissous dans une petite quantité d'eau distillée. Par la suite, une solution d'hydroxyde d'ammonium a été ajoutée goutte à goutte sous agitation continue, jusqu'à obtention d'une solution avec un pH d'environ 6. La solution a été soumise à une agitation continue sur une plaque chauffante, avec une température augmentant progressivement de 80°C à 350°C . La température a ensuite été augmentée jusqu'à 500°C , jusqu'à formation d'un gel, déclenchant l'auto-combustion et conduisant à la formation de nanocristaux d' AlFe_2O_4 .

Les cristaux obtenus ont été comprimés pour former des pastilles en forme de disque, puis calcinés dans un four à 600°C pendant 4 heures afin de produire les nanoferrites d'aluminium. La figure. II.2 illustre la procédure détaillée de synthèse de l' AlFe_2O_4 .

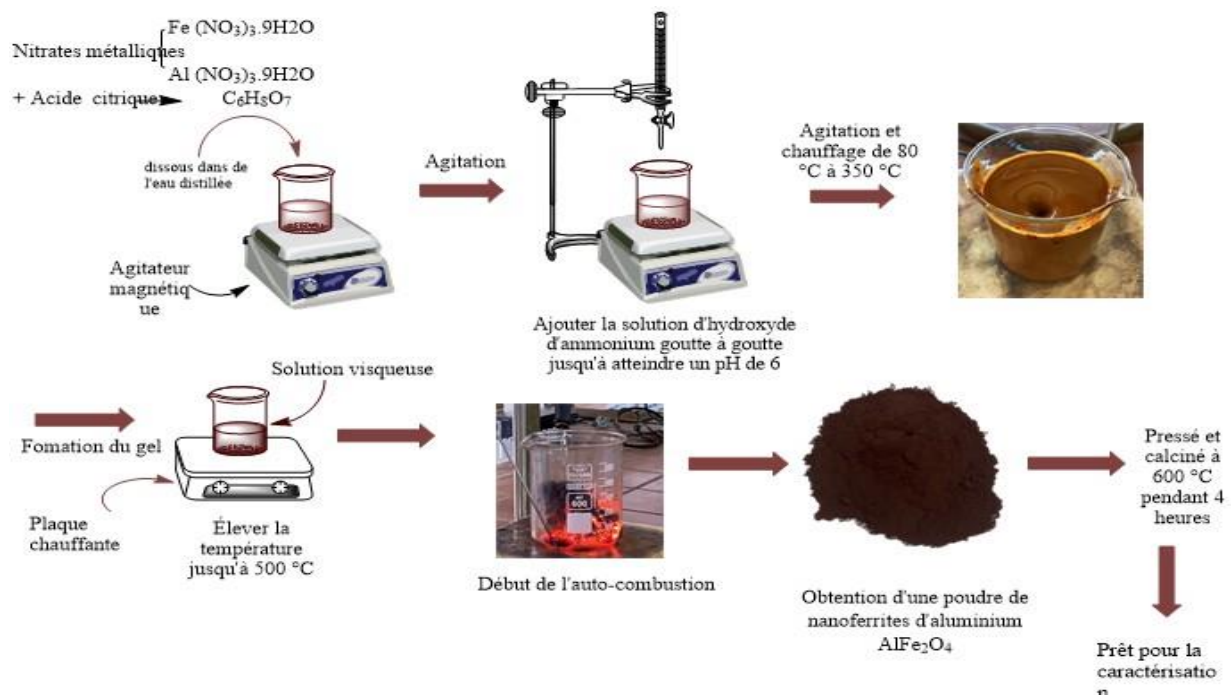


Figure II. 2. Schéma et procédure de la méthode sol-gel auto-combustion pour la synthèse d' AlFe_2O_4 .

II.2.2. Caractérisations

II.2.2.1. Diffraction des rayons X (DRX)

Le diagramme de diffraction des rayons X (XRD) d' AlFe_2O_4 a été obtenu à l'aide d'un diffractomètre Panalytical X'Pert Pro équipé d'une source de rayonnement $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1.5406$ Å). La plage de balayage a été maintenue entre $2\theta=20^\circ$ et 100° , avec un pas de $0,01^\circ$ et un temps d'échantillonnage de 10 secondes. L'analyse XRD a été réalisée à l'aide du logiciel High Score Plus® (détenu par PANalytical B.V. sous le numéro de licence 10003977), basé sur la méthode de raffinement de Rietveld [3]. Cette technique offre des informations précieuses sur la structure cristalline et la pureté de phase des nanoparticules d' AlFe_2O_4 .

II.2.2.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB), couplée à l'analyse X par dispersion d'énergie (EDX), est une technique avancée permettant d'analyser de manière qualitative et quantitative la surface des matériaux inorganiques. Elle fournit une imagerie haute résolution de la morphologie et de la nanostructure des échantillons, tout en révélant leur composition chimique élémentaire. Dans cette étude, la MEB a été utilisée pour observer la morphologie et la structure nanométrique des échantillons d' AlFe_2O_4 à l'aide de l'instrument de haute performance JEOL JSM6360. L'analyse microanalytique de la composition élémentaire a été réalisée avec un spectromètre EDX, fournissant des informations précises sur la répartition des éléments chimiques à la surface de l'échantillon. Cette approche approfondit la compréhension des propriétés des matériaux, ouvrant la voie à leurs applications potentielles.

II.2.2.3. Magnétomètre à échantillon vibrant (VSM)

Les caractéristiques magnétiques des nanoferrites ont été étudiées en utilisant un magnétomètre à échantillon vibrant (VSM) de haute sensibilité, capable de détecter des moments magnétiques jusqu'à 10^{-5} emu (modèle Microsense EZ9). La courbe d'hystérésis, mesurée à température ambiante pour l' AlFe_2O_4 , révèle un comportement ferrimagnétique du matériau synthétisé. Les paramètres magnétiques tels que la magnétisation de saturation (M_s), la coercivité (H_t), et la rémanence (M_r) ont été déterminés, permettant ainsi de calculer le moment magnétique expérimental (μ_B) à partir des valeurs de M_s .

II.2.2.4. Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman a été utilisée pour analyser les modes vibratoires et rotatifs des échantillons de nanoferrites d'AlFe₂O₄. Les spectres Raman ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre LABRAM-HR, équipé d'un détecteur CCD refroidi à l'azote liquide. Les mesures ont été effectuées avec un laser de 632,8 nm, en maintenant l'intensité optique à 0,1 mW sur la surface de l'échantillon afin d'éviter tout risque de dégradation.

II.2.2.5 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

L'analyse FTIR permet d'explorer en profondeur les vibrations moléculaires et les liaisons chimiques présentes dans les échantillons d'AlFe₂O₄. Pour préparer les échantillons, 0,5 % du produit a été mélangé avec du KBr, puis broyé dans un mortier en agate pour assurer une homogénéité optimale. Le mélange a ensuite été comprimé en disques cylindriques de 13 mm de diamètre sous une pression de 10 tonnes/cm² à l'aide d'une presse hydraulique. Les spectres d'absorption infrarouge ont été enregistrés à température ambiante à l'aide d'un spectrophotomètre FTIR Shimadzu Prestige 21, dans la gamme de 400 à 4000 cm⁻¹ avec une résolution de 4 cm⁻¹.

Ces diverses méthodes de caractérisation structurale offrent une compréhension détaillée des propriétés et du comportement des nanoparticules d'AlFe₂O₄.

II.2.2.6. Détermination du pH de point de charge zéro

La méthode « *pH drift Method* » a été utilisée pour déterminer le pH au point de charge nulle (pH_{pzc}) du catalyseur AlFe₂O₄ synthétisé [4]. Initialement, une solution de NaCl à 0,1 M a été préparée et ajustée à différents niveaux de pH allant de 2 à 12, en enregistrant le pH initial pour chaque condition. Par la suite, 0,05 g du catalyseur AlFe₂O₄ synthétisé a été ajouté à la solution et agité pendant 48 heures dans des conditions ambiantes. Un graphique représentant le pH initial par rapport à la variation du pH (Δ pH) a été créé pour identifier le pH_{pzc} du matériau.

II.2.3. Résultats des caractérisations

II.2.3.1. Analyse par diffraction des poudres aux rayons X

La figure. II.3 présente les motifs de diffraction des rayons X, révélant des positions de pics distinctes correspondant à une structure cristalline cubique spinelle. Ces pics sont associés au groupe spatial Fd3m, avec des réflexions notables aux positions (220), (311), (222), (440), (422), (511), (400), (620), (533) et (644).

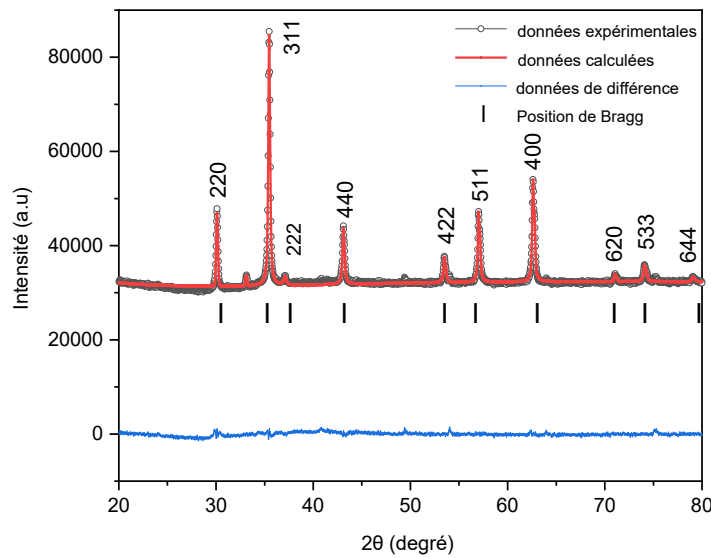


Figure II. 3. Diagrammes XRD affïnés par Rietveld de l' $AlFe_2O_4$.

La phase du matériau a été identifiée en comparant les paramètres structuraux observés aux motifs de diffraction standards issus de la base de données JCPDS (Joint Committee for Powder Diffraction Standards), fiche n° 86-6722. La correspondance des pics de réflexion avec les données des nanoferrites d'aluminium confirme une structure cristalline cubique de type spinelle, monophasée. La netteté des pics obtenus atteste de la bonne cristallinité du matériau. Pour affiner le profil des pics de diffraction, une fonction pseudo-Voigt a été appliquée, en utilisant les positions atomiques de l'oxygène ($x = y = z = u$) comme paramètres variables. La distribution des cations d'aluminium et de fer a été déterminée pour les positions de Wyckoff 8b et 16c, respectivement, tandis que les ions oxygène occupent les positions spéciales 32e, comme précisé dans le tableau. II.2.

Tableau II. 2. Paramètres structuraux, facteurs de fiabilité, positions atomiques et taux d'occupation de $AlFe_2O_4$.

Paramètres de maille	Facteurs de fiabilité		Positions atomiques($x=y=z$) /SOF			
a (Å)	8,280	R-facteurs (%)	3,040	O (32e)	0,235	1,000
LWH (nm)	54	R_p	6,807	Fe ₁ (8c)	0,000	0,152
L_{XRD} (nm)	66	R_{exp}	6,989	Fe ₁ (8c)	0,000	0,348
ε (%)	0,16	R_{wp}	9,564	Al ₁ (8c)	0,000	0,500
d (g/cm ³)	4,73	R_{Bragg}	3,534	Al ₂ (16b)	0,375	0,500
		GoF	1,872	Fe ₂ (16b)	0,375	0,500

Les valeurs de fiabilité R, ainsi que les profils pondérés R_{exp} et R_{wp} , ont été analysés pour évaluer la qualité des ajustements de Rietveld, tous restant inférieurs à 10 %. Le facteur de qualité d'ajustement (GoF), représenté par le ratio R_{wp}/R_{exp} , s'approchait de l'unité, indiquant un excellent accord avec les données expérimentales [5]. De plus, la notation [] et () a été utilisée pour représenter respectivement les sites tétraédriques et octaédriques, comme suit : $(Fe^{2+}_{0,5000} Al^{3+}_{0,5000}) [Al^{3+}_{1,000} Fe^{3+}_{1,000}] O_4^{2-}$. Les positions atomiques, les paramètres de position et les facteurs d'occupation des sites (SOF) pour les sites tétraédriques (A) et octaédriques (B) sont résumés dans le tableau. II.2.

La distribution atomique du réseau cristallin de la nanoferrite $AlFe_2O_4$ est calculée selon l'équation (II.1) :

$$x = \frac{\text{occupancy factor} * w}{z} \quad (II.1)$$

Dans cette formule, Z et W désignent le nombre de molécules par maille unitaire, qui s'élève à 8 pour le réseau cristallin. W représente les positions des sites de Wyckoff, avec une valeur de 8 pour le site tétraédrique (A) et de 16 pour le site octaédrique (B). Le tableau. II.2 présente des informations essentielles sur les positions atomiques et les facteurs d'occupation des sites (SOF) pour les sites tétraédriques et octaédriques, des paramètres indispensables pour comprendre la disposition atomique et la répartition des ions au sein du réseau cristallin de la nanoferrite. Par ailleurs, l'analyse des diagrammes de diffraction des rayons X (XRD) permet de calculer plusieurs paramètres clés du réseau cristallin de la nanoferrite $AlFe_2O_4$, notamment les paramètres de maille affinés via la méthode de Rietveld (en Å), la largeur à mi-hauteur (LWH) des pics de cristallite et la déformation cristalline (ϵ). La taille des cristallites (L_{XRD}) est calculée en utilisant la formule de Scherrer, exprimée par l'équation (II.2) :

$$L_{XRD} = 0.89\lambda/\beta \cdot \cos\theta \quad (II.2)$$

Dans cette équation, λ représente la longueur d'onde des rayons X (1,5406 Å), tandis que θ désigne l'angle de diffraction du pic le plus intense (311), et β représente la largeur du pic à mi-hauteur (FWHM) en radians. La taille calculée des cristallites (L_{XRD}) est de 54 nm (voir tableau. II.1). La taille des cristallites (LWH) et la déformation (ϵ), présentées dans le tableau. II.2, sont des paramètres essentiels qui renseignent sur la dimension des particules et les imperfections structurales des nanoferrites. Ces analyses et calculs approfondis permettent ainsi d'acquérir une vision complète des propriétés structurales du matériau étudié.

L'arrangement atomique, la distribution, la taille des cristallites et la déformation au sein du réseau cristallin de la nanoferrite AlFe_2O_4 sont des éléments cruciaux pour comprendre le comportement et les performances des nanoferrites AlFe_2O_4 dans le processus de traitement des eaux. Les études de Choi et al. [6] et Yasseen et al. [5] ont rapporté des paramètres de maille de 8,2548 Å et 9,1236 Å, ainsi que des tailles de cristallites de 14,12 nm et 35,54 nm, respectivement. Les tailles des cristallites dépendent de la méthode de synthèse utilisée. L'application de la méthode de Williamson-Hall, associée au logiciel HIGH SCORE PLUS®, permet une estimation plus précise des tailles de cristallites et des effets de déformation, ce qui offre une compréhension approfondie des propriétés structurales du matériau. Cette approche est particulièrement pertinente lorsque les déformations locales jouent un rôle significatif, car elle fournit une analyse plus détaillée que la méthode de Scherrer seule.

Calcul de la longueur des arêtes et des distances intersites A et B

Les longueurs des arêtes tétraédriques R_x , des arêtes octaédriques partagées $R_{x'}$ et des arêtes octaédriques non partagées $R_{x''}$, ainsi que les distances spinelles R_A - R_B de la ferrite spinelle AlFe_2O_4 ont été calculées en utilisant les équations (II.3-II.7) [47].

$$R_x = a\sqrt{2}(2u - 0.5) \quad (\text{II.3})$$

$$R_{x'} = a\sqrt{2}(1 - 2u) \quad (\text{II.4})$$

$$R_{x''} = a\sqrt{4u^2 - 3u + \frac{11}{16}} \quad (\text{II.5})$$

$$R_A = a\sqrt{3}\left(\delta + \frac{1}{8}\right) \quad (\text{II.6})$$

$$R_B = a\sqrt{3\delta^2 - \frac{\delta}{2} + \frac{1}{16}} \quad (\text{II.7})$$

Où; $a = 8,280$ Å, $u = 0,387$ and $\delta = 0,012$ (with $\delta = u - 0,375$).

Dans le contexte des structures cristallines, en particulier pour les composés ioniques ou les solides cristallins, les sites tétraédriques et octaédriques désignent les positions que peuvent occuper les cations par rapport aux anions.

- (i) **Longueur de l'arête tétraédrique (R_x)** : Elle représente la longueur des arêtes dans un environnement de coordination tétraédrique. Dans cette disposition tétraédrique, un cation central est entouré de quatre anions aux sommets d'un tétraèdre. La

longueur de l'arête peut influencer la stabilité et les propriétés de la structure cristalline.

- (ii) **Longueur de l'arête octaédrique partagée (R_x')** : Dans les structures où les sites octaédriques sont partagés par des cations voisins, la longueur de l'arête partagée fait référence à la distance entre ces cations qui partagent une arête d'un octaèdre. Ce paramètre est essentiel pour appréhender la connectivité et la stabilité du réseau.
- (iii) **Longueur de l'arête octaédrique non partagée (R_x'')** : Cela fait référence à la longueur des arêtes dans une coordination octaédrique qui ne sont pas partagées avec des cations adjacents. Cette longueur peut fournir des informations sur la distorsion des sites octaédriques et affecter la symétrie globale du cristal.
- (iv) **R_A et R_B** : Ces notations se réfèrent généralement aux rayons des cations A et B, respectivement. Le rapport de ces rayons peut influencer le nombre de coordination et la stabilité des différentes structures cristallines.

Les valeurs des longueurs de liaison aux sites (A) et [B] R_x , R_x' , R_x'' , R_A et R_B ont été calculées en utilisant les équations (3-7), et les valeurs obtenues sont : 3,208 Å, 2,646 Å, 2,710 Å, 1,964 Å et 1,975 Å, respectivement [7].

La compréhension de ces longueurs et de leurs relations est essentielle en cristallographie et en science des matériaux, car elles peuvent influencer diverses propriétés physiques, notamment la conductivité ionique, la résistance mécanique et la stabilité thermique. De plus, ces paramètres sont fréquemment employés dans la modélisation structurelle et les simulations pour anticiper le comportement de matériaux complexes.

Facteurs R et qualité de l'ajustement (GoF)

Divers indicateurs permettent d'évaluer la précision de l'affinement, parmi lesquels figurent les facteurs de fiabilité, également connus sous le nom de facteurs R (Équations (II.8-II.12)).

$$R_{WP} = \frac{\sqrt{\sum_{i=1}^N w_i [y_i^{obs} - y_i^{calc}]^2}}{\sum_{i=1}^N w_i y_{io}^2} \quad (II.8)$$

$$R_{Bragg} = \frac{\sum_{k=1}^N |y_{ko} - y_{kc}|}{\sum_{k=1}^N y_{ko}} \quad (II.9)$$

$$R_{Exp} = \frac{\sqrt{N-P+C}}{\sum_{i=1}^N w_i y_i^{obs}} \quad (II.10)$$

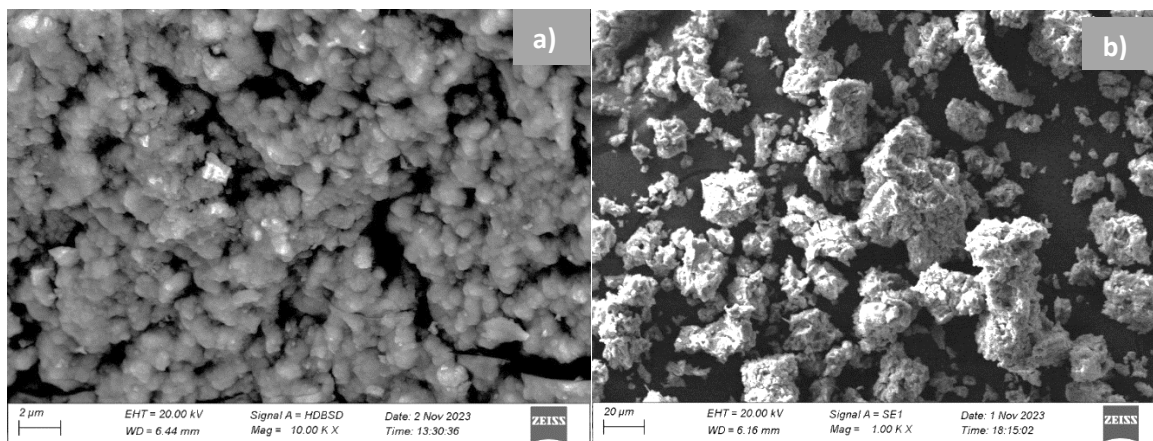
$$R_P = \frac{\sum_{k=1}^N [Y_{io} - Y_{ic}]^2}{\sum_{k=1}^N y_i^{obs}} \quad (II.11)$$

$$GoF = \frac{R_{WP}}{R_{Exp}} \quad (II.12)$$

Dans cette formule, y_{k0} représente l'intensité observée lors de la k -ème réflexion, w_i désigne le poids du point i , N indique le nombre d'observations indépendantes (le nombre de points sur le diffractogramme), P correspond au nombre de paramètres ajustés, et C symbolise le nombre de contraintes parmi les variables. Le facteur R_{wp} reflète la qualité de l'affinement, tandis que R_{Exp} évalue la qualité de la collecte de données. R_{Exp} représente également la valeur que peut atteindre R_{wp} lors d'un affinement parfait. La GoF (Qualité de l'Ajustement) évalue la qualité de l'affinement. Elle peut être calculée à l'aide de l'équation (II.12), et pour obtenir des résultats satisfaisants, la GoF doit être inférieure à 2. Le coefficient R_{Bragg} informe sur l'accord entre les intensités simulées et observées ainsi que sur les positions des pics de diffraction. Les coefficients R et le degré d'ajustement (GoF) de l'affinement de Rietveld, ainsi que les paramètres de réseau affinés par Rietveld (Å), ont été évalués pour les ferrites $AlFe_2O_4$, les atomes d'oxygène étant situés aux positions (u,u,u). Les résultats sont présentés dans le tableau II.1.

II.2.3.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Les images obtenues par microscopie électronique à balayage (figure. II.4) offrent une vue détaillée de la nanoferrite d'aluminium après un recuit à 600 °C. Elles mettent en évidence des caractéristiques intéressantes relatives à la structure et à la morphologie des particules.



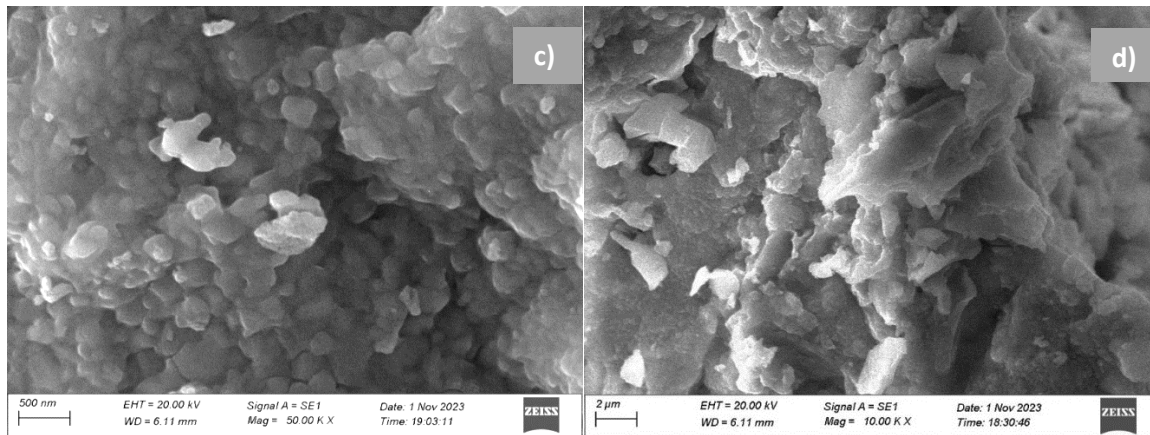
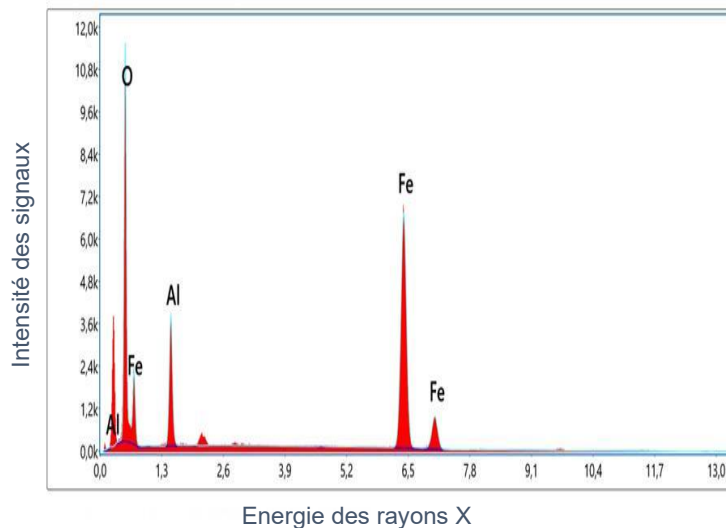


Figure II. 4. Micrographies MEB d' $AlFe_2O_4$.

On peut y observer la formation d'agrégats de particules, suggérant une tendance à l'agrégation (figure. II.4 (a)). En général, l' $AlFe_2O_4$ synthétisé par la méthode sol-gel présente une texture granulaire, mais ses propriétés magnétiques lui permettent de former facilement de grandes chaînes (figure. II.4 (b)). La distribution de la taille des particules révèle une variabilité notable, probablement attribuée aux propriétés magnétiques particulières de la nanoferrite ainsi qu'aux interactions entre les nanoparticules à la surface. Les forces d'attraction entre les particules semblent jouer un rôle crucial dans la formation de ces agrégats. Une analyse plus approfondie met en évidence la présence d'agrégats de grande taille, contribuant à la complexité de la texture à la surface des nanoferrites (figure. II.4 (c)). Les zones d'ombre observées dans les micrographies suggèrent une morphologie poreuse, ce qui pourrait indiquer la présence de vides ou de structures creuses à l'intérieur des agrégats. Cette porosité pourrait avoir un impact considérable sur les propriétés et les performances du matériau, en particulier dans le cadre de ses applications potentielles. Bien que la nanoferrite présente généralement une morphologie compacte, des détails plus fins révèlent des interstices entre les grains individuels. Ces pores et espaces, localisés aux interfaces des grains, facilitent la formation d'agrégats plus importants, ce qui explique l'assemblage observé dans les micrographies (figure. II.4 (d)). L'apparition de ces pores et espaces pourrait résulter de processus complexes, tels que l'évaporation de composants volatils pendant le recuit ou la décomposition de phases transitoires au sein de la structure de la nanoferrite [8]. En résumé, cette analyse détaillée par microscopie électronique à balayage approfondit notre connaissance de la nanoferrite d'aluminium. Elle met en lumière les mécanismes fondamentaux de la formation des agrégats, les interactions entre les particules, ainsi que les nuances de la morphologie poreuse, permettant ainsi une caractérisation exhaustive des propriétés de ce matériau.

Le spectre EDX présenté dans la figure. II .5 fournit une confirmation qualitative et quantitative de la composition de la nanoferrite AlFe_2O_4 synthétisée. L'analyse EDX identifie les éléments présents dans l'échantillon ainsi que leurs proportions respectives. Dans ce cas, le spectre EDX a validé la présence des éléments aluminium (Al), fer (Fe) et oxygène (O), correspondant à la composition chimique attendue pour la ferrite d'aluminium AlFe_2O_4 .



Elément	% massique	% atomique
OK	26.36	51.70
AlK	11.53	13.41
FeK	62.11	34.89

Figure II. 5. Spectre EDX pour l'analyse qualitative et quantitative des éléments.

II.2.3.3. Magnétomètre à échantillon vibrant (VSM)

Les propriétés magnétiques de la nanoferrite d'aluminium ont été évaluées à l'aide d'un magnétomètre à échantillon vibrant (VSM) à température ambiante, avec un champ magnétique appliqué variant de -23 à +23 KOe. Cette étude a révélé plusieurs caractéristiques significatives dans la courbe d'hystérésis obtenue (figure. II .6).

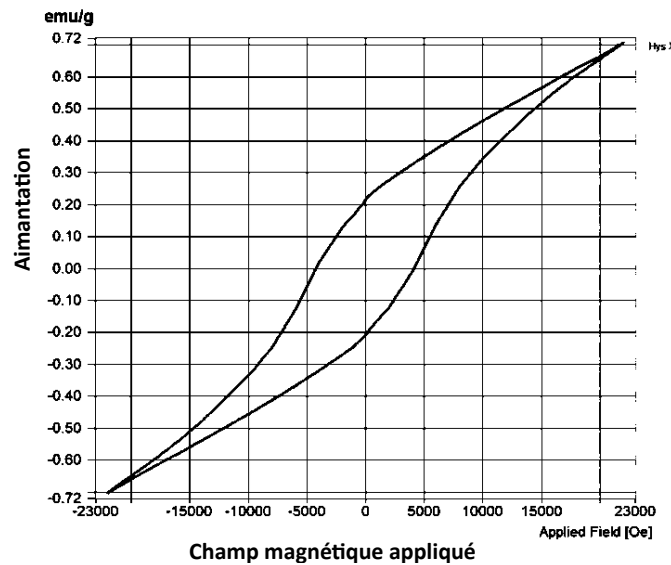


Figure II. 6. Courbe d'hystérésis avec magnétisation spécifique à température ambiante.

- (i) La courbe d'hystérésis présente une certaine largeur, indiquant que les nanoparticules d' AlFe_2O_4 nécessitent un champ magnétique inverse important pour annuler leur aimantation. Cela signifie qu'elles peuvent être magnétisées plus facilement dans une direction donnée tout en maintenant une aimantation relativement stable une fois magnétisées. Cela implique un équilibre entre la stabilité magnétique et la facilité de réversibilité magnétique.
- (ii) La valeur spécifique de l'aimantation rémanente (M_r), mesurée à 0,212 emu/g, indique l'aimantation résiduelle du matériau en l'absence de champ magnétique externe. Cela suggère l'existence de domaines magnétiques permanents qui conservent leur alignement sans champ externe. Une augmentation de cette valeur de M_r peut être liée à une distribution plus uniforme des moments magnétiques à l'intérieur de la structure cristalline.
- (iii) L'aimantation de saturation (M_s), enregistrée à 0,704 emu/g, révèle que la nanoferrite d'aluminium peut atteindre une aimantation maximale de 0,704 emu par gramme lorsqu'elle est exposée à un champ magnétique fort. Cela témoigne de sa capacité intrinsèque élevée à se magnétiser sous l'effet d'un champ magnétique. Une valeur de M_s plus élevée suggère une densité accrue de moments magnétiques dans le matériau ou un alignement optimisé de ces moments.
- (iv) Le champ coercitif (H_c) de 4196 Oe signifie que le matériau nécessite un champ magnétique relativement élevé pour revenir à un état démagnétisé après avoir été magnétisé.

En résumé, les valeurs de M_r , M_s et H_c indiquent les propriétés magnétiques spécifiques du matériau $AlFe_2O_4$, illustrant sa capacité à se magnétiser et à conserver cette magnétisation, ainsi que la force du champ magnétique nécessaire pour annuler cette aimantation.

Un paramètre essentiel, le rapport M_r/M_s , a été déterminé à 0,30 (30 %), suggérant que seule une aimantation rémanente correspondant à 30 % de l'aimantation de saturation peut être atteinte. Cela indique que le matériau présente une rémanence magnétique limitée et ne se comporte pas comme un aimant permanent extrêmement puissant. La majeure partie de l'aimantation peut être facilement démagnétisée ou réduite lorsque le champ magnétique externe est annulé. Ces résultats soulignent les propriétés magnétiques distinctives de la nanoferrite d'aluminium, caractérisées par une rémanence modérée et une sensibilité au champ coercitif. Ces propriétés magnétiques spécifiques peuvent être influencées par divers facteurs, notamment la structure cristalline, le type d'ions, les interactions des moments magnétiques, la taille des particules, les traitements thermiques, ainsi que les processus de synthèse.

Ces résultats sont comparables à ceux obtenus par Kumar et al. [9], qui ont mesuré $M_s = 0,538$, $M_r = 0,121$, $H_c = 3702$ et $M_r/M_s = 0,22$. Ces propriétés peuvent être avantageuses pour des applications magnétiques, notamment dans le traitement des eaux contaminées par des colorants, où la magnétisation est essentielle pour séparer efficacement les particules de colorant. Les nanoparticules d' $AlFe_2O_4$ préparées ont été utilisées comme catalyseurs dans nos études pour l'élimination du colorant AG25. L'application de la nanoferrite d'aluminium dans le traitement des eaux contaminées ouvre de nouvelles perspectives dans le domaine du contrôle de la pollution environnementale et de la purification de l'eau. En exploitant leurs propriétés magnétiques, les nanoferrites pourraient offrir une solution efficace et durable pour éliminer les colorants toxiques des eaux usées industrielles, contribuant ainsi à la protection de l'environnement et à la santé publique [10-11,6].

II.2.3.4. Analyse de la diffusion Raman

Le spectre Raman (figure. II.7) a été enregistré à température ambiante dans la plage de fréquences de 150 à 1000 cm^{-1} pour $AlFe_2O_4$.

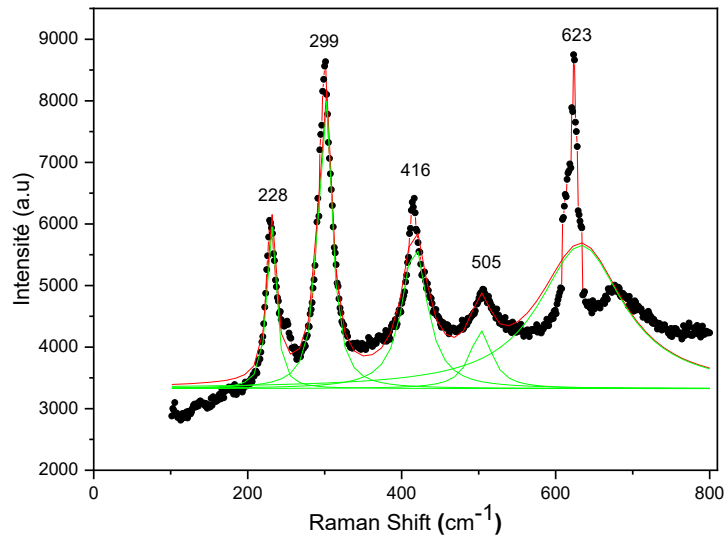


Figure II. 7. Spectres Raman pour les nanoparticules d' $AlFe_2O_4$ synthétisées.

La famille des oxydes de spinelle, avec la formule AB_2O_4 où A et B représentent des cations distincts et O représente l'oxygène, appartient au groupe d'espace cubique $Fd3m (o_h^7)$. Elle est constituée d'un réseau cubique composé de 8 unités formulaires dans la maille conventionnelle, totalisant 56 atomes, mais seulement 14 atomes sont nécessaires pour construire la cellule primitive la plus simple. La théorie des groupes montre que les 42 modes normaux du spinelle, comprenant 3 modes acoustiques et 39 modes optiques, appartiennent aux espèces de symétrie représentées par : $\Gamma = A_{1g} (R) + E_g (R) + T_{1g} + 3T_{2g} (R) + 2A_{2u} + 2E_u + 4T_{1u} (IR) + 2T_{2u}$ [12]. Les notations (R) et (IR) se réfèrent aux modes vibratoires actifs en Raman et en infrarouge, respectivement. Les modes E_g et F_{2g} sont dégénérés doublement et triplement, respectivement. En raison de la symétrie d'inversion de la structure du spinelle, les modes vibratoires ne peuvent pas être simultanément actifs à la fois en infrarouge et en Raman, conformément à la règle d'exclusion. Ainsi, pour une structure de spinelle, les cinq modes actifs en Raman sont $A_{1g} + E_g + 3T_{2g}$ [13].

Dans les nanoferrites, les ions métalliques sont positionnés sur différents sous-réseaux tétraédriques (site A) et octaédriques (site B), en fonction de la configuration géométrique des atomes d'oxygène voisins. Les modes de vibration d'ordre supérieur ou égal à 600 cm^{-1} correspondent principalement au mouvement des atomes d'oxygène dans des groupes tétraédriques (OA_4), tandis que d'autres modes de basse fréquence reflètent les caractéristiques des cristaux octaédriques (BO_6). Le mode $A_{1g(1)}$ à 633 cm^{-1} est attribué à l'étirement symétrique des atomes d'oxygène dans les sites tétraédriques Fe-O (ou M-O) [14]. Les modes E_g (299 cm^{-1}

¹) et $T_{2g(3)}$ (506 cm^{-1}) correspondent respectivement à la flexion symétrique et asymétrique des atomes d'oxygène par rapport à Fe(M). Le mode $T_{2g(2)}$ à 416 cm^{-1} correspond à l'étirement asymétrique de la liaison Fe(M)-O, tandis que le mode $T_{2g(1)}$ à 229 cm^{-1} est associé au mouvement de translation de l'ensemble du tétraèdre FeO_4 [15]. L'analyse par diffusion Raman corrobore les caractéristiques structurales de la nanoferrite d'aluminium [16].

II.2.3.5. Spectroscopie FTIR

Le spectre IR (figure. II.8) de l'échantillon analysé, enregistré entre 4000 et 400 cm^{-1} , met en évidence deux bandes d'absorption significatives dans la région des basses fréquences, désignées comme ν_1 et ν_2 , respectivement à 518 cm^{-1} et 433 cm^{-1} .

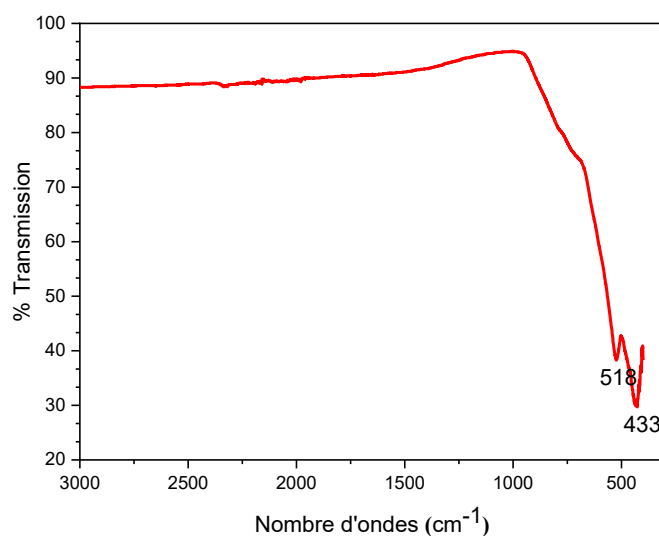


Figure II. 8. Spectres FTIR pour les nanoparticules d' AlFe_2O_4 synthétisées.

La bande d'absorption ν_1 correspond aux vibrations de déformation des liaisons M-O dans la structure tétraédrique (Td), tandis que la bande ν_2 est associée aux vibrations des liaisons Fe^{3+} - O^{2-} dans les sites octaédriques (Oh), confirmant ainsi la présence de ferrite de spinelle [16].

Les résultats de l'analyse Raman sont en accord avec ceux de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), corroborant deux des quatre modes prédits comme étant actifs dans l'infrarouge ($4 T_{1u}$) pour la structure de spinelle.

II.2.3.6. Mesure du pH du point de charge zéro

Le pH de point de charge zéro (pH_{pzc}) correspond au point où la charge de surface est nulle. Cela veut dire que pour des valeurs supérieures ou inférieures à ce point, la surface du catalyseur

peut soit libérer, soit capturer des protons. Dans le cas des nanoferrites d'aluminium le pH_{pzc} est de 4,4 (figure. II.9). À pH faible, la surface du AlFe_2O_4 devient donc positive, ce qui favorise l'attraction des espèces chargées négativement. À pH élevé, la surface devient négative et attire les espèces chargées positivement.

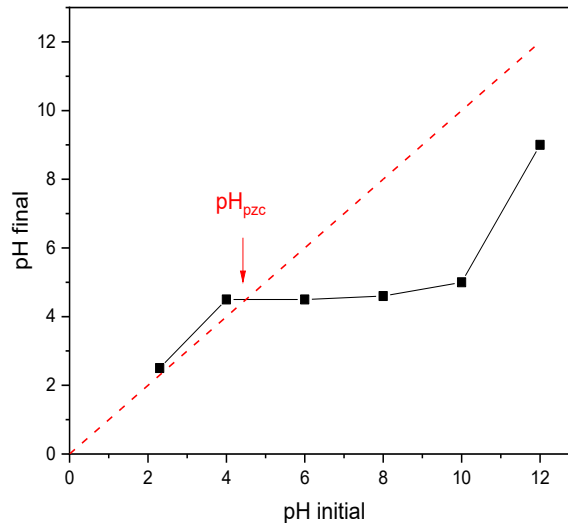


Figure II. 9. Tracé pour la détermination du pH_{pzc} des nanoferrites d'aluminium.

II.3. Procédures expérimentales pour la dégradation de l'AG25

II.3.1. Ozonation

II.3.1.1. Procédure

L'ozone a été produit à l'aide d'un générateur d'ozone Atlas, alimenté par de l'oxygène comprimé. Un flacon est rempli aux trois quarts avec de l'eau Milli-Q (Purelab flex 2, ElgaVeolia, High Wycombe, Royaume-Uni) et immergé dans un bain de glace pour stabiliser la température et augmenter la solubilité de l'ozone. L'ozone est ensuite recueilli sous forme liquide dans le flacon de collecte. Une fois la production terminée (après environ 60 minutes), le volume souhaité d'ozone est transféré de la solution de stock (où la concentration peut atteindre jusqu'à 100 à 120 mg O_3/L) vers un bécher où se déroule l'expérience d'élimination de l'AG25.

Les expériences ont été réalisées dans un bécher de 100 mL, auquel 50 mL d'une solution de colorant AG25 à 80 μM ont été ajoutés, suivis de la quantité requise de catalyseur (AlFe_2O_4). Après l'ajout d'ozone, l'expérience a été laissée en progression pendant une heure.

I.3.1.2. Quantification de l'ozone

La quantification de l'ozone a été réalisée en utilisant la méthode de l'indigo. Pour préparer les solutions d'indigo, un tampon phosphate à pH 2 (0,5 M) a été ajouté à une solution de potassium indigotrisulfonate dissous dans de l'acide phosphorique à 20 mM. Ensuite, un volume d'ozone provenant de la solution de stock a été ajouté au mélange. L'absorbance de l'indigotrisulfonate en absence de réaction a ensuite été mesurée à 600 nm. En comparant l'absorbance initiale de l'indigo (sans ozone) à celle de l'échantillon (avec ozone), et en utilisant une constante d'absorbance molaire (ΔA) de $-20\,000\text{ L}/(\text{cm}\cdot\text{mol O}_3/\text{L})$, la concentration de la solution d'ozone peut être déterminée dans un tableau Excel dédié aux calculs spécifiques.

En se basant sur l'absorbance initiale de l'indigo et en suivant les calculs indiqués dans la feuille Excel concernant les volumes d'indigo, phosphate et d'eau Milli-Q à ajouter, les solutions d'indigo nécessaires ont été préparées pour vérifier la concentration précise d'ozone fournie dans le bécher.

II.3.2. Photo-Fenton-like

I.3.2.1. Source de lumière

Une lampe de xénon de 300 W ($100\text{ mW}/\text{cm}^2$) (figure. II.10) a été utilisée pour simuler la lumière solaire dans les expériences. Cette lampe fournit un spectre de lumière qui imite les caractéristiques de la lumière naturelle du soleil, couvrant les longueurs d'onde de l'UV au visible.



Figure II. 10. Lampe à lumière solaire simulée.

I.3.2.2. Procédure

Pour évaluer l'efficacité du système $\text{AlFe}_2\text{O}_4/\text{PS}/\text{UV-Vis}$ dans l'élimination du colorant AG25 ($80 \mu\text{M}$), différentes doses du catalyseur (AlFe_2O_4), variant de 0,2 à 1,5 g/L, ont été ajoutées à des solutions de colorant de 50 mL contenues dans des béchers. Le pH de chaque échantillon a été ajusté dans une plage de 2 à 10 à l'aide de solutions d'HCl et de NaOH. Ces solutions ont ensuite été laissées sous agitation à l'obscurité pendant 30 minutes afin d'atteindre l'équilibre adsorption-désorption.

Pour initier l'activité photocatalytique, différentes doses de persulfate, allant de 0,02 à 0,5 g/L, ont été ajoutées et le mélange a ensuite été mis sous la lampe UV-Vis. Toutes les expériences ont été réalisées à température ambiante.

I.3.2.3. Détermination de la concentration du PS

La concentration de persulfate de sodium a été mesurée par méthode spectrophotométrique en utilisant l'iodure de potassium (KI), suivant la méthode suggérée par Lee et al. [17]. Le bicarbonate de sodium (NaHCO_3) et l'iodure de potassium (KI) ont été dilués dans 4,9 mL d'eau déionisée (DI) dans un flacon en verre de 5 mL. À des intervalles de temps définis, 0,1 mL d'échantillon a été ajouté au mélange. Celui-ci a ensuite été agité à la main, et la solution résultante a été laissée à équilibrer pendant 20 minutes. Pendant ce temps, une couleur jaune notable a commencé à apparaître. Le mélange a ensuite été analysé en mesurant l'absorbance à une longueur d'onde de détection de 352 nm.

II.3.3. Photocatalyse

II.3.3.1. Source de lumière

La source de lumière utilisée est une lampe UV de type Helios Quartz (GR. E.) (figure. II.11) de puissance 500 W. Elle est équipée d'un système de circulation d'eau ce qui permet d'éviter le chauffage du réacteur et du milieu réactionnel. Le spectre d'émission de la lampe (figure. II.12) s'étend de 200 à 500 nm, avec un maximum dans le domaine UV-A à 365 nm, ainsi que des intensités significatives à 312 nm, 415 nm et 440 nm dans le visible.

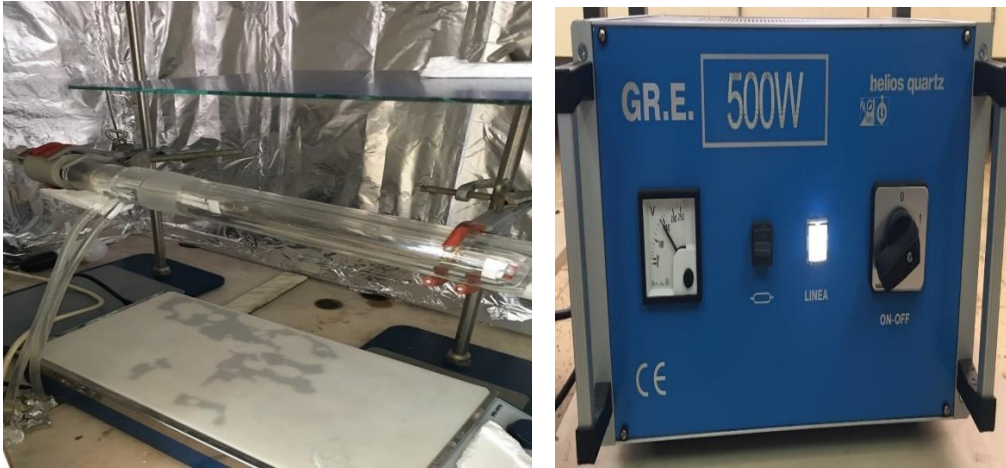


Figure II. 11. Le réacteur photochimique doté de sa lampe UV.

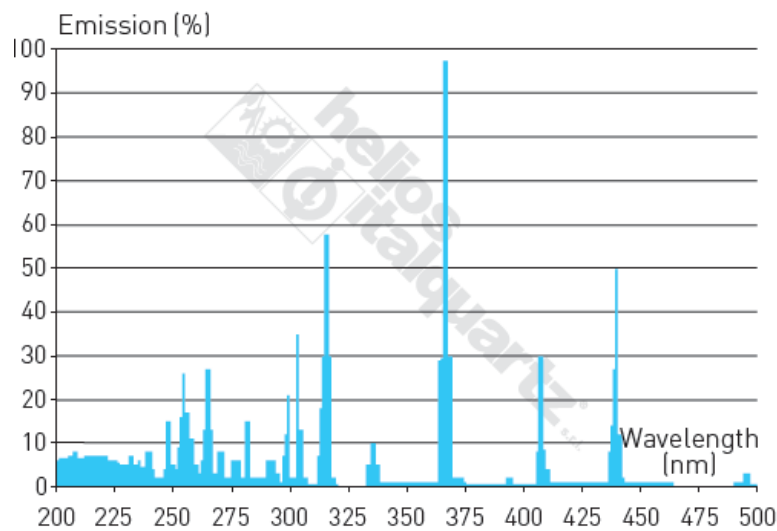


Figure II. 12. Spectre de la lampe UV.

II.3.3.2. Procédure

L'efficacité photocatalytique des nanoparticules d' AlFe_2O_4 et du dioxyde de titane (TiO_2 -P25 de Degussa) pour la décoloration du colorant Acide Vert 25 a été évaluée. Les expériences ont été réalisées séparément pour chaque photocatalyseur ainsi qu'en mélange, sous irradiation UV et à pH naturel (pH \sim 6). Différentes concentrations, de 0,08 à 1,5 g/L, ont été testées. En outre, des combinaisons de nanoferrites et de TiO_2 ont été préparées avec des proportions variées de (50%/50%), (80%/20%), (20%/80%), (60%/40%) et (40%/60%), pour une concentration totale de 3 g/L, et évaluées dans les mêmes conditions.

Avant l'irradiation, les suspensions ont été agitées pendant 30 min à l'obscurité afin d'atteindre l'équilibre d'adsorption entre les molécules du colorant AG25 et la surface des catalyseurs. Les solutions ont été exposées aux irradiations UV sans dépasser 45 min.

II.4. Techniques analytiques

II.4.1. Spectrophotométrie UV/Visible

Pour déterminer la concentration résiduelle et calculer le pourcentage d'élimination du colorant AG25, des échantillons de 2mL ont été prélevés, centrifugés à l'aide d'une centrifugeuse de type High speed centrifuge model 2-14A, TOMOS à 6000 trs/min pendant 5 min, puis analysés par spectrophotométrie UV-Visible à une longueur d'onde de $\lambda_{\text{max}} = 643 \text{ nm}$, en utilisant un spectrophotomètre UV-Visible Varian Cary 50 Bio et un spectrophotomètre UV-VIS de type OPTIZEN 3220U pour mesurer les spectres dans une gamme allant de 190 à 1100 nm. Une cellule en quartz de 1 cm a été employée.

Le taux d'élimination Y du colorant AG25 a été calculé à l'aide de l'équation (II.13).

$$Y(\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (\text{II.13})$$

Dans cette équation, C_0 et C_t représentent respectivement la concentration initiale et la concentration au temps de réaction t.

II.4.2. Carbone organiques total (TOC)

Le carbone organique total (COT) a été mesuré à l'aide d'un analyseur de COT (Jena TOC-1500, Allemagne).

II.4.3. Identification des espèces réactives par effet Scavenger

Pour étudier la contribution des différentes espèces réactives, divers agents piègeurs (scavengers) ont été utilisés : méthanol (MeOH), éthanol (EtOH), tert-butyl-alcool (TBA), EDTA et KI, tous à une concentration fixe de 10 mM. Le dichromate de potassium ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) a été utilisé à une concentration de 0,5 mM. Ces agents scavengers ont été ajoutés au système avant le début de la réaction et ont été étudiés dans des conditions optimales.

II.4.4. Test de toxicité

Le test BioTox™, détermine l'effet inhibiteur des échantillons à base d'émission de lumière d'*Aliivibrio fischeri* (*Vibrio Fischeri*), il s'agit d'un test de bactéries luminescentes réalisé pour évaluer la variation de la toxicité lors du traitement du colorant AG25 par les méthodes de POA

étudiées. Ce test est reconnu et normalisé au niveau international selon l'ISO (2007). La technique repose sur la bioluminescence inhérente à la bactérie marine *V. fischeri*, où l'émission de lumière résulte de diverses réactions métaboliques à l'intérieur des cellules bactériennes. Lorsqu'un composé toxique inhibe un ou plusieurs de ces processus, l'émission de lumière diminue.

Des kits de test contenant des bactéries lyophilisées, *Vibrio fischeri* (ABOATOX, Finlande), ont été reconstitués dans une solution saline (2 % en poids) et laissés à reposer pendant 30 minutes avant de commencer l'expérience.

Les mesures de luminescence ont d'abord été effectuées sur une suspension bactérienne avant l'exposition aux échantillons. La luminescence bactérienne initiale a été mesurée en pipettant 100 μ L de solution bactérienne dans des flacons vials en verre de 2 mL (Thermo Fisher Scientific™) et mesurée immédiatement avec un luminomètre (Luminoskan TL Plus, Thermo LabSystems), en notant la luminescence au temps 0. Les bactéries ont ensuite été exposées à différentes dilutions des échantillons, avec l'ajout de 100 μ L de chaque échantillon aux bactéries, et la luminescence a été mesurée de nouveau après 15 et 30 minutes d'exposition.

Les concentrations d'exposition utilisées pour tous les échantillons étaient de 3,125 ; 6,25 ; 12,5 ; 25 ; 50 et 100 % (v/v), les dilutions étant préparées avec une solution saline à 2 %. Les évaluations de toxicité ont été répétées deux fois pour chaque concentration, ainsi que pour les contrôles.

Les données ont été présentées sous forme de EC_{50} en utilisant le logiciel *GraphPad Prism* avec un modèle log-linéaire standard, puis converties en unités de toxicité (TU_a), selon la formule ($TU_a = 100/ EC_{50}$), afin d'établir une corrélation directe entre les effets toxiques et les valeurs numériques de toxicité.

II.4.5. Réutilisation du catalyseur

La stabilité et la recyclabilité du catalyseur ($AlFe_2O_4$) ont été évaluées. Après chaque réaction, les nanoparticules d' $AlFe_2O_4$ ont été récupérées à l'aide d'un aimant, soigneusement lavées à l'eau distillée pour éliminer les impuretés de surface, puis séchées à 120 °C pendant 2 heures avant réutilisation.

II.5. Approche d'optimisation par plans d'expériences

L'analyse des processus d'élimination des polluants est influencée par des facteurs tels que le pH, la concentration du catalyseur, le temps de réaction et la température. Habituellement, pour

examiner l'effet d'un seul paramètre, il est nécessaire de réaliser de nombreuses expériences, ce qui peut entraîner une consommation élevée de réactifs. Pour surmonter cette contrainte, des outils statistiques, comme la méthodologie des surfaces de réponse (RSM), sont employés pour concevoir des expériences et optimiser les paramètres de manière plus efficace. Parmi les différentes approches de RSM, incluant le plan de Box-Behnken (BBD), le plan composite central (CCD) et les conceptions optimales. La conception I-optimale se démarque par sa capacité à réduire la variance intégrée des estimations de réponse, ce qui permet d'obtenir des prévisions plus précises avec des intervalles de confiance plus étroits. Ce principe constitue l'objectif principal de la présente étude.

La conception I-Optimal basée sur la méthodologie de surface de réponse a été utilisée pour le plan expérimental et l'optimisation du processus d'élimination de l'AG25, en tenant compte des variables indépendantes, les doses de catalyseur et d'oxydant, le pH, le temps de la réaction et la température. L'optimisation et l'analyse des données ont été réalisées statistiquement avec le logiciel **JMP®** (SAS Institute) et **Design expert**.

Les dynamiques du système peuvent être représentées par la réponse Y, correspondant au taux d'élimination de l'AG25, exprimée par une équation polynomiale de second ordre en fonction des paramètres d'entrée (eq. II.14) :

$$Y = \sum_{i=1}^k \beta_i X_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^k \beta_{ij} X_i X_j + \varepsilon \quad (\text{II.14})$$

Dans cette équation, Y est la réponse prédite par le modèle représentant le taux d'élimination de l'AG25 ; β_0 est le facteur constant ; β_i , β_{ii} et β_{ij} sont les coefficients des effets linéaires, quadratiques et d'interaction, respectivement ; X_i et X_j sont les valeurs codées des paramètres, et ε représente l'erreur du modèle.

La validité et la fiabilité du modèle ont été évaluées par une analyse de variance (ANOVA). Les surfaces de réponse ont été tracées et présentées sous forme de graphiques tridimensionnels et de contours bidimensionnels pour analyser et mieux comprendre la relation et l'impact des paramètres étudiés sur la réponse, ainsi que pour déterminer les conditions optimales de l'étude.

Références bibliographiques

- [1] European Commission. Directorate General for Health and Consumers., Opinion on acid green 25: COLIPA n° C178., Publications Office, LU, 2013. <https://data.europa.eu/doi/10.2772/58467> (accessed April 28, 2024).
- [2] M.R. Ghezzar, F. Abdelmalek, M. Belhadj, N. Benderdouche, A. Addou, Gliding arc plasma assisted photocatalytic degradation of anthraquinonic acid green 25 in solution with TiO₂, *Applied Catalysis B: Environmental* 72 (2007) 304–313. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2006.11.008>.
- [3] L.B. McCusker, R.B. Von Dreele, D.E. Cox, D. Louër, P. Scardi, Rietveld refinement guidelines, *J Appl Cryst* 32 (1999) 36–50. <https://doi.org/10.1107/S0021889898009856>.
- [4] P. Zhu, D. Luo, M. Liu, M. Duan, J. Lin, X. Wu, Flower-globular BiOI/BiVO₄/g-C₃N₄ with a dual Z-scheme heterojunction for highly efficient degradation of antibiotics under visible light, *Separation and Purification Technology* 297 (2022) 121503. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.121503>.
- [5] F.A. Yasseen, M. A. AL-Shareefi, Preparation and study of the physical properties of the ferrite compound Al_{1-x}Zn_xFe₂O₄ using sol gel method, *JXAT XII* (2020). <https://doi.org/10.37896/JXAT12.03/280>.
- [6] H. Choi, M. An, W. Eom, S.W. Lim, I.-B. Shim, C.S. Kim, S.J. Kim, Crystallographic and magnetic properties of the hyperthermia material CoFe₂O₄@AlFe₂O₄, *Journal of the Korean Physical Society* 70 (2017) 173–176. <https://doi.org/10.3938/jkps.70.173>.
- [7] S. Raghuvanshi, S.N. Kane, N.P. Lalla, V.R. Reddy, Synthesis and characterization of Co_{0.8}Fe_{2.2}O₄ nano ferrite, *Journal of Physics: Conf. Ser.* 755 (2016) 012049. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/755/1/012049>.
- [8] S. Zare, A.A. Ati, S. Dabagh, R.M. Rosnan, Z. Othaman, Synthesis, structural and magnetic behavior studies of Zn–Al substituted cobalt ferrite nanoparticles, *Journal of Molecular Structure* 1089 (2015) 25–31. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2015.02.006>.
- [9] K.V. Kumar, D. Paramesh, P.V. Reddy, Effect of Aluminium Doping on Structural and Magnetic Properties of Ni-Zn Ferrite Nanoparticles, *WJNSE* 05 (2015) 68–77. <https://doi.org/10.4236/wjnse.2015.53009>.
- [10] R. Dixit, S. Saxena, D. Raghuvanshi, R. Dwivedi, Kinetic studies and mechanism evolution of the methylation of phenol over Al-Fe₂O₄ catalyst, *Int. J. Chem. Sci* (2013) 1737–1747.
- [11] G. Amo-Duodu, S. Rathilal, M.N. Chollom, E.K. Tetteh, Effects of synthesized AlFe₂O₄ and MgFe₂O₄ nanoparticles on biogas production from anaerobically digested sugar refinery wastewater, *Environ Sci Pollut Res* 30 (2022) 25613–25619. <https://doi.org/10.1007/s11356-022-24655-5>.
- [12] Brian D. Hosterman, *Raman Spectroscopic Study of Solid Solution Spinel Oxides*, 2011.

- [13] M. Testa-Anta, M.A. Ramos-Docampo, M. Comesaña-Hermo, B. Rivas-Murias, V. Salgueiriño, Raman spectroscopy to unravel the magnetic properties of iron oxide nanocrystals for bio-related applications, *Nanoscale Advances* 1 (2019) 2086–2103. <https://doi.org/10.1039/C9NA00064J>.
- [14] F. Nakagomi, S.W. Da Silva, V.K. Garg, A.C. Oliveira, P.C. Morais, A. Franco, Influence of the Mg-content on the cation distribution in cubic Mg Fe₃O₄ nanoparticles, *Journal of Solid State Chemistry* 182 (2009) 2423–2429. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2009.06.036>.
- [15] O.N. Shebanova, P. Lazor, Raman spectroscopic study of magnetite (FeFe₂O₄): a new assignment for the vibrational spectrum, *Journal of Solid State Chemistry* 174 (2003) 424–430. [https://doi.org/10.1016/S0022-4596\(03\)00294-9](https://doi.org/10.1016/S0022-4596(03)00294-9).
- [16] W.B. White, B.A. DeAngelis, Interpretation of the vibrational spectra of spinels, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy* 23 (1967) 985–995. [https://doi.org/10.1016/0584-8539\(67\)80023-0](https://doi.org/10.1016/0584-8539(67)80023-0).
- [17] H. Lee, H.-J. Lee, J. Jeong, J. Lee, N.-B. Park, C. Lee, Activation of persulfates by carbon nanotubes: Oxidation of organic compounds by nonradical mechanism, *Chemical Engineering Journal* 266 (2015) 28–33. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.12.065>.

Chapitre III.

Ozonation catalytique pour l'élimination de l'AG25 en
présence du nanocatalyseur AlFe_2O_4

Introduction du chapitre

Ce chapitre présente d'abord une synthèse bibliographique sur l'ozone et ses propriétés physico-chimiques, les processus d'ozonation et d'ozonation catalytiques dans l'élimination des contaminants. Ensuite, la partie expérimentale présente notre étude sur l'ozonation catalytique en utilisant les nanoferrites d'aluminium (AlFe_2O_4) en tant que catalyseurs, dans le but d'étudier la synergie ozone/nanoferrites dans la dégradation du colorant AG25.

III.1. Généralités sur l'ozone

L'ozone a été découvert en 1785 par Van Marum et nommé « ozone » par Schönbein en 1840 en référence au mot grec « ozein » qui signifie l'acte de sentir [1]. Ce gaz réactif a fait l'objet de nombreuses recherches en raison de ses vastes applications, notamment dans le traitement de l'eau et l'assainissement de l'air. Les procédés d'oxydation avancée (POA), en particulier les technologies basées sur l'utilisation de l'ozone, suscitent un intérêt croissant en raison de leur efficacité dans la dégradation des polluants organiques toxiques [2].

L'ozone réagit sélectivement avec des composés riches en électrons, mais son efficacité est limitée pour certains composés aromatiques peu réactifs [3]. L'ozonation catalytique hétérogène apparaît comme une solution prometteuse pour améliorer la dégradation des polluants récalcitrants. Cette approche offre plusieurs avantages, tels qu'une grande efficacité, des temps de réaction réduits, une diminution des coûts de production d'ozone, l'absence de résidus secondaires à traiter, et des avantages environnementaux notables. En moyenne, l'efficacité d'élimination des polluants atteint 20 à 40 % pour l'ozonation non catalytique et 80 à 98 % pour l'ozonation catalytique [4]. Ainsi, ce chapitre vise à explorer cette thématique.

III.1.1. Propriétés physico-chimiques de l'ozone

L'ozone (O_3) est une molécule triatomique et un allotrope de l'oxygène [5]. À température et pression ambiantes, il se présente comme un gaz incolore, facilement reconnaissable à son odeur piquante évoquant celle du poisson. Cette caractéristique olfactive peut servir de signal utile pour détecter sa présence et alerter en cas d'exposition potentiellement toxique [6]. Lorsque sa température descend à $-112\text{ }^\circ\text{C}$, l'ozone se liquéfie, formant un liquide bleu foncé présentant des propriétés explosives. Les autres propriétés physico-chimiques de l'ozone sont résumées dans le tableau III.1.

Tableau III. 1. Propriétés physiques et chimiques de l'ozone [5-7].

Propriété physique	Valeur	
Point de fusion	-192,5±0.4	
Conductivité thermique à -183 °C (°C/cm)	0.000531	
Point d'ébullition	-111,9 ± 0.3	
Température critique a 54,6 atm, (°C)	-12,1	
Pression critique (atm)	54,6	
Constante diélectrique à -183 °C	4,74	
Densité gazeuse à NTP (0 °C et 1 atm) kg/m ³	2,14	
Densité solide à -195,7 °C (kg/m ³)	1728	
Pression de vapeur à -192.5 °C (atm)	1.13 × 10 ⁻⁵	
Solubilité dans l'eau (L/L)	0 °C	1,13
	10 °C	0,875
	20 °C	0,688
	30 °C	0,450
Moment dipolaire (Debye)	0,53	
Demi-vie dans l'air (min)	20 -1524	
Demi-vie dans l'eau (min)	10 -80	

L'ozone, en raison de son moment dipolaire, est considéré comme une molécule faiblement polaire. Cela indique qu'en solution aqueuse, l'ozone peut présenter différentes propriétés, notamment en termes de solubilité et de réactivité chimique. L'ozone est légèrement soluble dans l'eau, bien qu'il soit environ 10 fois plus soluble que l'oxygène. Cependant, la solubilité du chlore (un désinfectant très utilisé) est 12 fois plus importante que celle de l'ozone dans l'eau [8].

La dissolution de l'ozone dans une solution aqueuse dépend principalement de sa pression partielle en phase gazeuse, de la température de l'eau et de la taille des bulles distribuées dans la solution [6]. Selon la loi de Henry, à température constante, la concentration d'ozone dissous est proportionnellement linéaire à sa pression partielle [9]. Sa solubilité en solution aqueuse augmente avec la pression partielle de l'ozone en phase gazeuse, rendant ainsi l'augmentation de la pression dans le contacteur bénéfique pour sa dissolution. D'une autre part, dans une étude de Bablon et al. [6] Il a été démontré que la solubilité de l'ozone augmente lorsque la température de l'eau diminue. De plus, la réduction de la taille des bulles d'ozone améliore sa dissolution grâce à un meilleur transfert de masse et à une pression interne plus élevée,

favorisant une diffusion rapide dans l'eau. De plus, les microbulles ont un temps de rétention hydraulique (HRT) plus long que les macrobulles, permettant à l'ozone de rester plus longtemps dans la solution et d'augmenter la quantité dissoute [10].

En raison de sa forte réactivité, l'ozone est très instable dans l'eau, et beaucoup moins stable que l'oxygène [3]. Cette instabilité empêche son accumulation significative, nécessitant une production sur site à l'aide d'un générateur d'ozone [5,11]. Sa génération repose sur deux méthodes principales : la radiation ultraviolette (188 nm) et la décharge couronne, qui permettent de former des radicaux libres d'oxygène et ensuite l'ozone. Pour les applications à grande échelle, la méthode de décharge couronne est privilégiée en raison de sa capacité à produire des concentrations commercialement viables [8]. Le principe est que la présence d'un champ électrique intense à l'intérieur de l'électrode provoque l'ionisation de l'oxygène contenu dans l'air qui circule dans l'électrode. Le mouvement des électrons permet leur collision avec les molécules d'oxygène, générant ainsi deux atomes d'oxygène (O) (eq. (III.1)). Ces atomes d'oxygène entrent ensuite en collision avec d'autres molécules d'oxygène pour former l'ozone (eq. (III.2)) [8].



III.1.1.1. Propriétés chimiques

L'ozone (O₃) est un oxydant puissant grâce à sa structure moléculaire unique et sa valence élevée (+4 selon la théorie de l'état de valence) [1,6]. Sa molécule, composée de trois atomes d'oxygène, dont un au centre relié aux deux autres par des liaisons covalentes, adoptant une forme en triangle isocèle avec un angle de liaison de 116°49'±30" et des liaisons O-O mesurant 1,278±0,003 Å (figure .1 (a) [5]. Cette géométrie résulte d'une réorganisation par hybridation sp² [6].

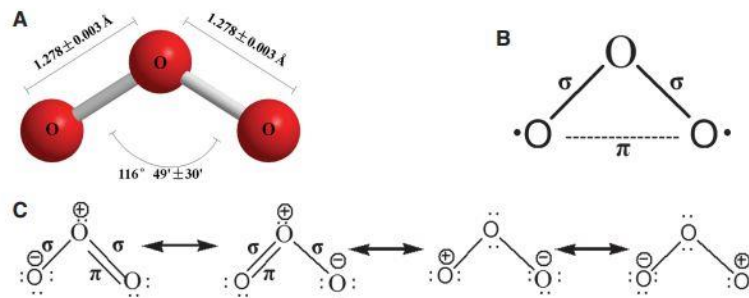


Figure III. 1. La configuration spatiale (a), le modèle biradical (b) et les structures de résonance à coquille fermée (c) de la molécule d'ozone[6].

À l'état fondamental, l'ozone possède une configuration biradicale (figure III.1 (b)), caractérisée par deux liaisons σ et une liaison π longue reliant les atomes d'oxygène terminaux. Sa distribution électronique est décrite par quatre structures de résonance (figure III.1 (c)). Cette configuration permet à l'ozone de réagir efficacement avec des groupes fonctionnels insaturés, des amines et des sulfures grâce à un atome d'oxygène électrophile (déficient en électrons). L'autre atome d'oxygène, riche en électrons, réagit principalement avec des substances contenant des groupes carbonyles ou des acides forts de Brønsted [6,12-13]. Par conséquent, grâce cette structure, l'ozone peut réagir en tant que dipôle, agent électrophile ou nucléophile [3].

De plus, l'ozone, en raison de son potentiel d'oxydation élevé de 2,07 V [5], Il se distingue par sa capacité exceptionnelle à décomposer une grande variété de polluants. Parmi ses nombreuses applications, l'ozone est utilisé dans, la désinfection de l'eau potable, le traitement des eaux usées, l'oxydation des polluants inorganiques (fer, manganèse), l'élimination des polluants organiques (micro- et macropolluants). Il joue également un rôle clé dans le nettoyage de l'air, et la préservation des aliments [4].

III.2. Ozonation conventionnelle

L'ozone, grâce à sa forte capacité oxydante, peut transformer les molécules organiques résistantes en composés biodégradables, facilitant ainsi leur élimination par des traitements biologiques [4]. Cette efficacité repose sur deux mécanismes principaux : des réactions directes dues à son pouvoir oxydant et des réactions indirectes impliquant des radicaux formés lors de sa décomposition. L'ozone se décompose via un processus indirect, initié par sa réaction avec l'ion hydroxyde (OH^-), produisant des espèces réactives de l'oxygène telles que les radicaux superoxyde ($\text{O}_2^{\cdot-}$), ozonide (O_3^-), hydroperoxyde (HO_2^{\cdot}) et hydroxyle (HO^{\cdot}) [4].

Cependant, l'ozonation seule est limitée pour la minéralisation complète des polluants organiques en raison de la sélectivité des réactions de l'ozone, du faible transfert de masse, du pH alcalin requis, de la courte durée de vie de l'ozone et de la formation possible de produits intermédiaires toxiques [7,14]. L'ozonation catalytique et photocatalytique est donc une voie de recherche prometteuse.

III.3. Ozonation catalytique hétérogène

Les catalyseurs solides, tels que les oxydes métalliques, les métaux supportés sur des oxydes, les minéraux et le charbon actif, sont fréquemment utilisés pour améliorer l'ozonation des

composés organiques en solution aqueuse. Dans les systèmes d'ozonation catalytique hétérogène, l'ajout de ces catalyseurs permet de pallier les limites de l'ozonation classique, notamment en augmentant l'efficacité du transfert de l'ozone et en favorisant la génération de radicaux hydroxyles à partir de sa décomposition, ce qui améliore les performances du processus [15,16].

III.3.1. Principe de l'ozonation catalytique hétérogène

Trois mécanismes possibles d'ozonation catalytique hétérogène ont été proposés (figure III.2) [7,17], :

- L'ozone s'adsorbe sur la surface du catalyseur, ce qui entraîne sa décomposition en radicaux hydroxyles.
- La molécule organique s'adsorbe sur la surface du catalyseur et est directement attaquée par la molécule d'ozone ou d'autres espèces.
- L'ozone et la molécule organique s'adsorbent simultanément sur la surface du catalyseur.

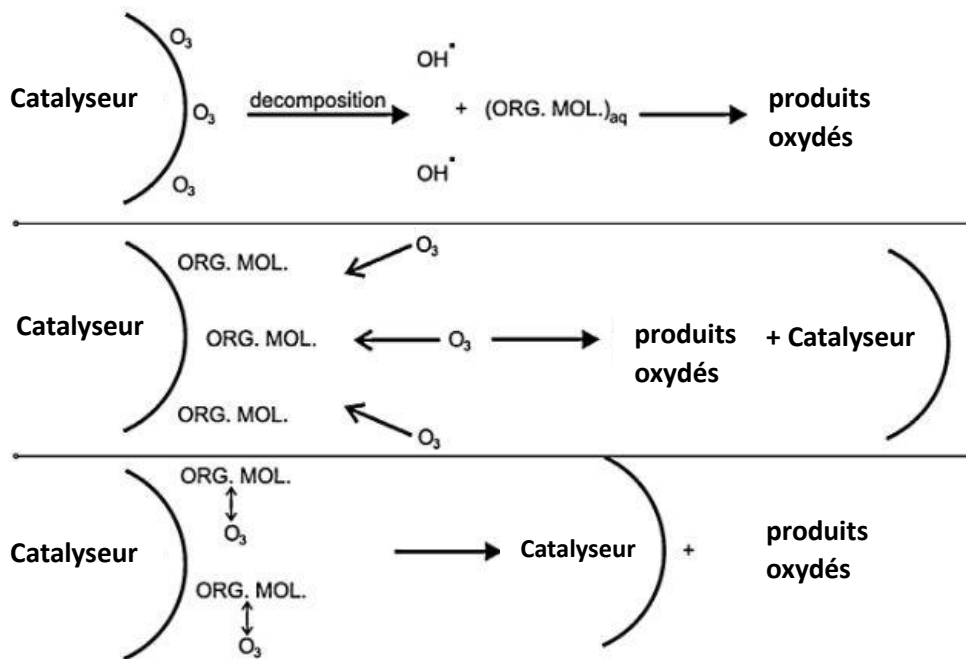


Figure III. 2. Principe de l'ozonation catalytique [17].

III.3.2. Rôle de la surface du catalyseur dans l'ozonation catalytique

Les propriétés de surface des catalyseurs, qu'elles soient physiques ou chimiques, sont importantes pour leur sélection dans l'ozonation catalytique hétérogène et pour l'étude des mécanismes réactionnels. Les propriétés physiques incluent la surface spécifique, le volume des pores et la distribution de leur taille [3]. Cependant, les propriétés chimiques, plus déterminantes dans les mécanismes catalytiques, concernent notamment la stabilité chimique et surtout la présence de sites actifs à la surface des oxydes métalliques en solution aqueuse. La surface des catalyseurs est facilement hydroxylée par la dissociation des molécules d'eau. Les groupes hydroxyles ainsi formés sur la surface des catalyseurs peuvent agir comme des sites acides de Brønsted ou de Lewis et jouent un rôle essentiel dans les réactions catalytiques (figure III.3) [16].

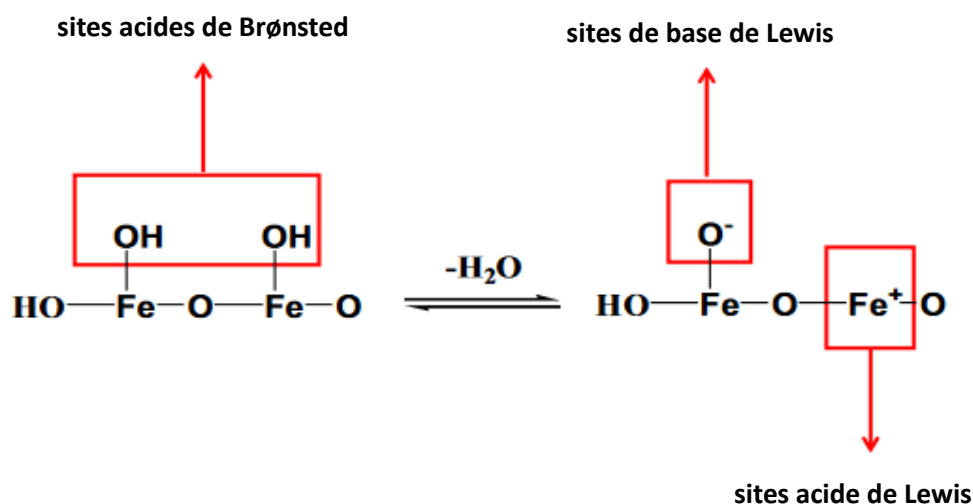


Figure III. 3. Processus de formation des sites acides de Lewis et basiques sur les oxydes de fer [16].

Ces groupes hydroxyles, attachés à la surface, peuvent libérer des protons, les rendant ainsi actifs en tant que sites acides de Brønsted. Par ailleurs, les molécules d'eau adsorbées peuvent être désorbées, ce qui entraîne la formation de cations métalliques et d'oxygène coordinairement insaturé, qui agissent respectivement comme des acides et des bases de Lewis. En résumé, les groupes hydroxyles ainsi que ses sites formés sont tous les deux essentielles dans les réactions catalytiques [16].

La densité et la nature des hydroxyles varient selon le type d'oxyde métallique, influençant leur rôle dans l'efficacité catalytique. Dans une étude de Zhang et al. [18] Il a été prouvé que la densité des hydroxyles de surface dans l'eau varie entre α -FeOOH, β -FeOOH et γ -FeOOH.

Par ailleurs, le pH_{PZC} et le pH de la solution influencent l'état des hydroxyles de surface et l'efficacité d'adsorption, modifiant la capacité de la surface à échanger des anions ou des cations selon le pH [16]. En général, la surface des oxydes métalliques se protone et agit comme un échangeur d'anions lorsque le $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PZC}}$. À l'inverse, elle se déprotone et peut agir comme un échangeur de cations. Un état neutre est atteint lorsque le pH de la solution est proche du pH_{PZC} .

Divers matériaux métalliques à base de fer sont utilisés en ozonation catalytique pour leurs propriétés spécifiques [15]: FeOOH offre une densité élevée de radicaux hydroxyles [18], Fe_3O_4 possède des propriétés superparamagnétiques [19], et Fe_2O_3 [20] présente de nombreux sites acides. Récemment, le fer zéro-valent (Fe^0) a gagné en intérêt grâce à sa capacité à s'oxyder en surface pour former des oxydes de fer efficaces dans la décomposition de l'ozone [21]. Les ferrites spinelles métalliques se distinguent comme catalyseurs efficaces pour l'ozonation catalytique dans le traitement des eaux usées.

III.3.3. Les nanoferrites dans l'ozonation catalytique

Les ferrites nanométriques se distinguent par leur faible coût de synthèse et leur recyclabilité [22]. Leur activité catalytique est par ailleurs améliorée grâce aux défauts de surface, en raison de la diversité des éléments et des états de valence dans leur structure. Ces propriétés permettent une réduction significative des coûts d'exploitation, faisant des ferrites MFe_2O_4 un choix idéal pour le contrôle de la pollution environnementale [23]. Par ailleurs, les ferrites spinelles ont démontré des performances remarquables dans l'ozonation catalytique pour la dégradation de divers polluants [4]. Le tableau ci-dessous présente un résumé de quelques travaux portant sur l'ozonation catalytique en présence de nanoferrites spinelles.

Tableau III. 2. Travaux sur l'ozonation catalytique en présence des nanoferrites spinelles pour la dégradation de divers polluants.

Polluant	Catalyseur	Conditions opératoires	Taux d'élimination	Référence
Phénacétine (0.2mM)	CuFe ₂ O ₄	pH :7,72 [O ₃] : 0,36 mg/L Catalyseur : 2 g/L Temps de réaction : 30 min	Ozonation : 95 % (30 min) Ozonation catalytique : 100 % (1,6 min)	[24]
N,N-diméthylacetamide (DMAC) (200 mg/L)	CuFe ₂ O ₄	pH : 6,7 [O ₃] : 0,6 L/min Catalyseur : 30 g/L Temps de réaction : 120 min	Ozonation : 95,4% (22,3% COT) Ozonation catalytique : 55,4%.	[14]
Phtalate de dibutyle	0.5%Ag/MnFe ₂ O ₄	pH :7,3 [O ₃] :0,68 mg/min Catalyseur : 0,01 g/L Temps de réaction : 60 min	Ozonation : 43 % (60 min) Ozonation catalytique : 86 % (60 min)	[25]
Orange Acide II (50 mg/L)	MgFe ₂ O ₄	pH : 4,6- 9,6 [O ₃] : 5 mg/L Catalyseur : 0,1 g/L Temps de réaction : 80 min	Ozonation : 10,15 % (COT) Ozonation catalytique : 48,1 % (COT)	[26]

Partie expérimentale

Objectifs du travail expérimental

L'objectif de cette étude est d'examiner la synergie entre l'ozone et les nanoferrites d'aluminium, utilisés comme catalyseurs dans l'ozonation catalytique pour le traitement du colorant AG25.

Les principaux objectifs de ce travail sont présentés sous forme de questions clés, auxquelles nous avons apporté des réponses par le biais de nos expériences et analyses :

- 1. L'ozonation seule permet-elle une dégradation efficace du colorant AG25 ?***
- 2. Comment les conditions opératoires (pH, concentrations d'ozone et d' AlFe_2O_4) influencent-elles la dégradation du colorant par ozonation catalytique ?***
- 3. Quels sont les taux de minéralisation obtenus par ozonation seule et ozonation catalytique ?***
- 4. Quel est l'impact du traitement à l'ozone, avec ou sans catalyseur, sur la toxicité des échantillons traités, évalué à l'aide du test Microtox® ?***
- 5. Quelles espèces réactives sont impliquées dans le mécanisme de dégradation ?***
- 6. En quoi le catalyseur améliore-t-il la dégradation du colorant AG25 en présence d'ozone, et quel mécanisme peut être proposé pour expliquer l'efficacité de l'ozonation catalytique ?***

III.4. Effet des conditions opératoires

III.4.1. Effet de la concentration de l'ozone

L'impact des doses d'ozone sur la dégradation du colorant AG25 a été examiné dans une plage de concentrations allant de 0,5 mg/L à 20 mg/L, par l'ozonation et l'ozonation catalytique avec AlFe_2O_4 comme catalyseur à une concentration constante de 0,5 g/L. Il est important de préciser qu'en l'absence d'ozone, le catalyseur AlFe_2O_4 à cette concentration (0,5 g/L) a montré une capacité d'adsorption du colorant négligeable (9 %) à un pH neutre de 6.

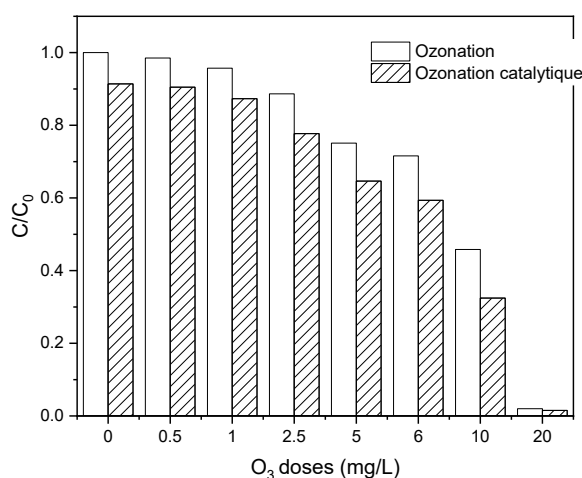


Figure III. 4. Effet de l'ozone sur la décoloration de l'AG25 ($\text{AlFe}_2\text{O}_4 = 0,5\text{g/L}$, $\text{pH}=6$, temps de réaction=60min).

Toutefois, comme le montre la figure III.4, une tendance évidente apparaît, indiquant que l'efficacité de la décoloration augmente de manière proportionnelle avec la dose d'ozone dans les deux systèmes. À 10 mg/L d'ozone, les rendements de décoloration atteignent 54 % et 68 % respectivement pour l'ozonation et l'ozonation catalytique. Enfin, à 20 mg/L d'ozone, la décoloration est totale dans les deux cas.

L'amélioration notable observée souligne l'efficacité de l'ozone dans l'élimination du colorant AG25, un résultat qui peut être expliqué par plusieurs facteurs. Tout d'abord, l'ozone réagit de manière sélective avec les sites présentant des doubles liaisons et des structures aromatiques [27], caractéristiques présentes dans l'AG25, ce qui facilite sa dégradation. Ensuite, l'augmentation de la dose d'ozone favorise son transfert dans la solution, facilitant ainsi une interaction directe avec les molécules d'AG25 et améliorant l'efficacité du processus d'élimination.

Par ailleurs, dans le cadre de l'ozonation catalytique, le catalyseur AlFe_2O_4 joue un rôle important en adsorbant l'ozone à sa surface ce qui entraîne sa décomposition. Une dose plus élevée d'ozone génère davantage de radicaux réactifs, principalement des radicaux hydroxyles ($\cdot\text{OH}$), ce qui améliore l'efficacité de la dégradation par rapport à l'absence du catalyseur. Ce phénomène illustre l'effet bénéfique des nanoferrites en tant que catalyseurs dans cette étude, qui contribuent à l'élimination de l'AG25, directement, par l'action de l'ozone et indirectement, par la production de radicaux hydroxyles.

III.4.2. Effet de la dose du catalyseur

L'impact de la dose de AlFe_2O_4 sur l'efficacité de l'élimination de l'AG25 a été étudié et est illustré dans la figure III.5 avec des doses de AlFe_2O_4 variant de 0,2 à 2 g/L. D'un point de vue économique, une dose d'ozone de 10 mg/L a été choisie afin d'optimiser la rentabilité du processus.

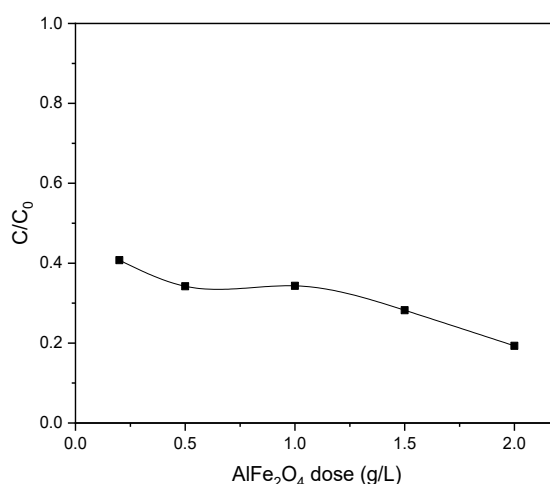


Figure III. 5. Effet de la dose du catalyseur sur la décoloration de l'AG25 ($O_3 = 10$ mg/L, $\text{pH} = 6$, temps de réaction = 60 min).

Les résultats illustrés dans la figure, montrent qu'en augmentant la dose de nanoferrites AlFe_2O_4 , le taux d'efficacité de dégradation passe de 59 % à 85,03 %, respectivement pour 0,2 g/L et 2 g/L. Cela implique qu'une dose plus élevée de catalyseur augmente la surface de contact entre l'ozone et le catalyseur, ce qui favorise une interaction plus efficace [28]. En outre, à des doses plus élevées, les nanoferrites agissent comme des catalyseurs efficaces en fournissant des sites actifs supplémentaires, ce qui améliore l'adsorption de l'ozone [29], entraînant sa décomposition en radicaux réactifs essentiels pour la dégradation oxydative du colorant. Parmi ces radicaux, les radicaux hydroxyles ($\cdot\text{OH}$) sont particulièrement actifs et réagissent de

manière non sélective avec les polluants organiques, facilitant leur dégradation en produits moins toxiques et moins complexes [27]. Ces résultats mettent en évidence le rôle synergique des nanoferrites d'aluminium, qui contribuent à l'optimisation et à l'amélioration de l'efficacité de l'ozonation catalytique.

III.4.3. Effet du pH

Le pH d'une solution joue un rôle clé dans l'efficacité de nombreux procédés d'oxydation, notamment, l'ozonation catalytique [30]. Il influence non seulement le transfert de masse de l'ozone et la production de radicaux actifs [31], mais également les propriétés des matériaux de surface.

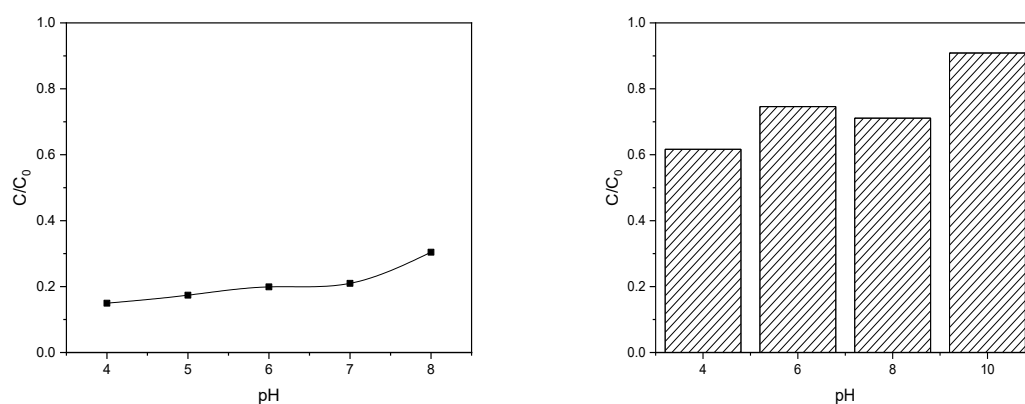


Figure III. 6. (a) Effet du pH sur la décoloration de l'AG25 en ozonation catalytique (b) Effet de pH sur l'adsorption de l'AG25 ($AlFe_2O_4 = 2 \text{ g/L}$, $O_3 = 10 \text{ mg/L}$, temps de réaction = 60 min).

La figure III.6. (a) présente l'impact du pH sur l'élimination du colorant AG25, indiquant que le taux de dégradation maximal a été atteint à un pH acide de 4 (85,03 %) tandis que le taux le plus faible (69,57 %) a été obtenue à un pH basique (pH= 8). Afin de mieux comprendre l'effet du pH, nous avons examiné l'adsorption de l'AG25 par les nanoferrites d'aluminium ($AlFe_2O_4$) (à une dose de 2g/L) en l'absence d'ozone (figure III.6). Les résultats ont montré qu'en milieu acide le catalyseur présente une adsorption plus élevée, avec un taux de 38 % à un pH de 4. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus lors de l'ozonation catalytique et peuvent être expliqués par l'échange de cations [31].

De plus, Il a été démontré que l'adsorption joue un rôle clé dans l'amélioration du processus catalytique. Des travaux antérieurs de Yu et al. [30], ont démontré qu'un catalyseur de type 53(Fe)-MOF, avec un taux d'adsorption élevé de 65,6 %, donnait une efficacité d'élimination améliorée, réduisant ainsi le temps de réaction de l'ozonation pour la dégradation complète de la Rhodamine B, passant de 10 minutes (ozonation) à 2,5 minutes (ozonation catalytique).

III.5. Minéralisation de l'AG25 dans le système $O_3/AlFe_2O_4$

Après avoir analysé l'influence des paramètres opératoires, il est essentiel d'évaluer leur impact sur la minéralisation globale du colorant. L'efficacité du processus d'ozonation catalytique, utilisant le $AlFe_2O_4$ pour la minéralisation du colorant AG25, a été évaluée par l'élimination du carbone organique total (COT) (Figure III.7).

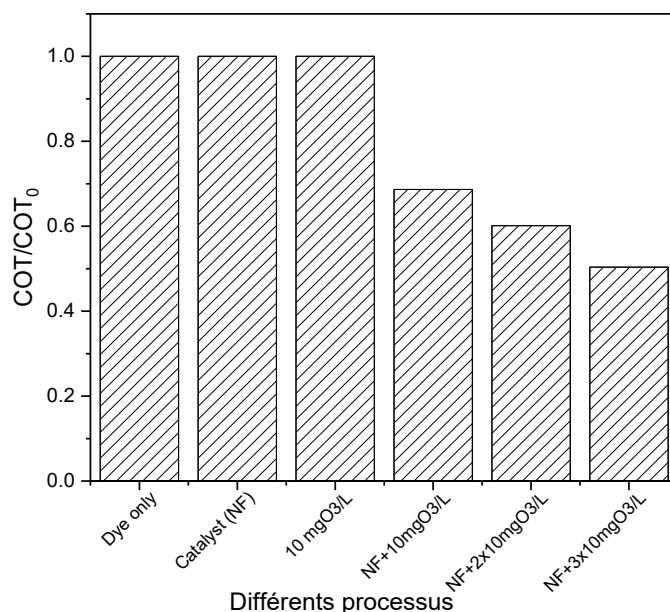


Figure III. 7. Minéralisation de l'AG25. ($AlFe_2O_4 = 2$ g/L, $O_3 = 10$ mg/L, $pH = 4$, temps de réaction = 60 min).

Lors de l'utilisation de 10 mg/L d'ozone en combinaison avec $AlFe_2O_4$, la réduction du COT a atteint 35 %, ce qui met en évidence l'efficacité du processus catalytique pour oxyder le colorant AG25 et ses produits intermédiaires. En revanche, l'ozonation (en absence du catalyseur) n'a montré aucune réduction du COT, ce qui suggère que l'ozone seul ne permet pas une dégradation suffisante des composés organiques, notamment en ce qui concerne le COT.

Afin d'approfondir l'évaluation, la dose d'ozone a été doublée puis triplée (20 mg/L et 30 mg/L), entraînant une réduction du COT de 43 % et 50 % respectivement. Ces résultats suggèrent une dégradation efficace des composés organiques, atteignant toutefois un seuil d'efficacité. Ce comportement pourrait s'expliquer par :

- (i) une saturation des sites actifs du catalyseur $AlFe_2O_4$, limitant ainsi l'interaction entre l'ozone et les sites catalytiques disponibles, et réduisant la production de radicaux hydroxyles ($\cdot OH$) issus de la décomposition de l'ozone [32].
- (ii) D'une autre part, l'excès d'ozone dans le système peut entrer en compétition avec les polluants pour réagir avec les radicaux $\cdot OH$, formant de l'oxygène (O_2) et de l'eau (H_2O) (eq

(3)), ce qui consomme à la fois l'ozone et les radicaux hydroxyles, et réduit ainsi l'efficacité globale de l'élimination du COT [27,28].



(iii) De plus, il convient de noter que la concentration de l'AG25 était déjà faible après l'ajout initial d'ozone. À ce stade, la probabilité de contact entre les molécules de l'AG25 et l'ozone ou l'AlFe₂O₄, a diminué, ce qui a restreint l'efficacité de la réaction entre eux, expliquant ainsi une réduction moins marquée [16].

L'adsorption des molécules du colorant sur la surface des nanoparticules d'AlFe₂O₄ favorise leur dégradation par ozonation directe. Parallèlement, l'adsorption de l'ozone sur ces particules facilite la production de radicaux hydroxyles, qui jouent un rôle clé dans la minéralisation du colorant.

Une recherche antérieure a mis en évidence l'importance de l'adsorption dans la réduction significative du carbone organique total (COT). Les matériaux à base de fer, comme les Fe-MOFs, se distinguent par leur large surface spécifique et leurs excellentes propriétés de transfert de masse, ce qui en fait des éléments clés pour assurer une ozonation catalytique efficace [30]. Les résultats obtenus dans cette étude, notamment une minéralisation importante, suggèrent que l'utilisation des nanoparticules de AlFe₂O₄ en tant que catalyseurs pour le processus de l'ozonation pourrait constituer une stratégie prometteuse pour améliorer l'efficacité de la dégradation de l'AG25.

L'utilisation de ces nanoparticules spinelles dans l'ozonation a déjà montré des résultats encourageants pour l'élimination de divers polluants organiques dans les eaux usées [4]. Par exemple, dans l'étude menée par Zhang et al. [14], des nanoferrites spinelles de CuFe₂O₄ ont été utilisées pour l'ozonation catalytique du N,N-diméthylacétamide (DMAC), avec un taux de l'élimination atteignant 95,4 % et une réduction de 22,3 % du COT. Dans une autre étude de Zhang et al. [33], des ferrites spinelles de type AFe₂O₄ (A = Co, Ni, Cu, Zn) ont été examinés pour leur efficacité catalytique de l'ozonation de l'acide oxalique en solution aqueuse. Les résultats ont révélé que le CoFe₂O₄ présentait l'activité catalytique la plus élevée, avec une élimination du COT de 68,3 % après 120 minutes.

III.6. Etude de la toxicité

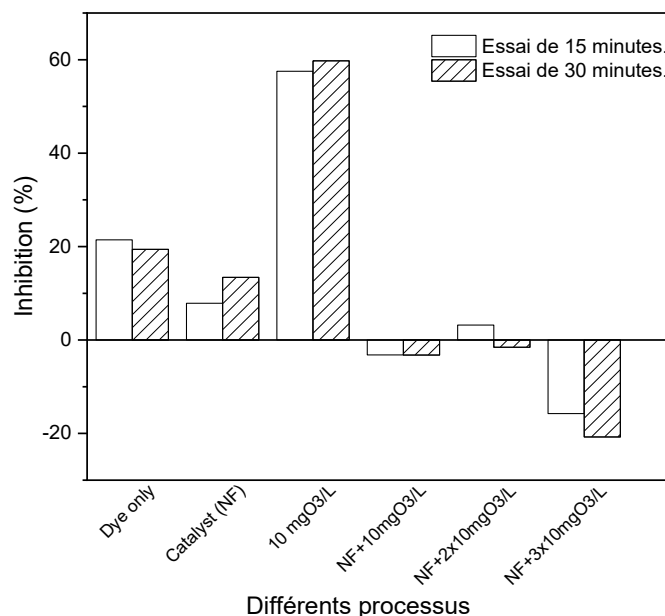


Figure III. 8. Test de toxicité par Microtox® pour l'ozonation et l'ozonation catalytique.

L'ozonation catalytique de l'AG25 a été évaluée par des tests de toxicité sur *Vibrio fischeri*, un type de bactérie bioluminescente. Cette méthode permet d'évaluer l'impact environnemental du traitement en mesurant l'inhibition de la bioluminescence, ce qui est un indicateur de la présence de substances toxiques [2,34].

La toxicité a été mesurée après trois types de traitement : ozone, catalyseur, et ozonation catalytique, comme illustré dans la figure III.8, les résultats ont révélé que l'ozone seul augmentait la toxicité des échantillons, avec des inhibitions de la bioluminescence de 58 % et 60 % après 15 et 30 minutes, respectivement. En comparaison, la solution de colorant non traitée présentait des inhibitions de 21 % et 19 % aux mêmes temps.

L'ozone étant un agent oxydant très puissant, il peut entraîner des dommages considérables aux systèmes biologiques, augmentant ainsi la toxicité des échantillons. En revanche, l'introduction du catalyseur AlFe_2O_4 au système a permis de réduire la toxicité, avec des inhibitions de seulement 8 % et 13 % après 15 et 30 minutes. L'ozonation catalytique a permis une réduction significative de la toxicité, entraînant une élimination complète de la toxicité après l'ajout de 10 mg/L d'ozone.

Cela prouve que l'ozonation catalytique permet une dégradation plus efficace des composés organiques toxiques. Ces résultats sont également confirmés par les analyses du COT. De plus, la toxicité a continué de diminuer avec des ajouts successifs d'ozone (20 mg/L et 30 mg/L),

démontrant l'efficacité synergique des $AlFe_2O_4$ comme catalyseurs dans ce processus, et prouvant qu'aucun échantillon toxique n'a été généré, même après plusieurs ajouts.

En résumé, les nanoferrites favorisent l'adsorption de l'ozone, ce qui conduit à sa décomposition en radicaux hydroxyles. Ces radicaux sont essentiels pour dégrader les composés organiques toxiques et réduire la présence d'intermédiaires potentiellement dangereux, rendant ainsi le traitement plus efficace et écologique.

III.7. Sites actifs et mécanismes réactionnels

Dans cette étude, le dihydrogénophosphate de sodium (NaH_2PO_4) a été utilisé pour examiner l'influence des groupes hydroxyles d' $AlFe_2O_4$ sur l'ozonation catalytique, comme illustré dans la figure III.9. Les groupes hydroxyles présents à la surface des oxydes métalliques jouent un rôle clé en modifiant leur chimie de surface, ce qui améliore leur réactivité et facilite la décomposition de l'ozone lors de l'ozonation catalytique, conduisant ainsi à la formation de radicaux hydroxyles ($\cdot OH$). Cependant, les ions phosphates, en tant que bases de Lewis plus fortes que l'eau [35], peuvent interagir avec ces groupes par un mécanisme d'échange de ligands, les remplaçant [36]. Cela bloque l'activation de l'ozone et empêche son interaction avec les sites acides de Lewis du catalyseur [35,37]. Par ailleurs, les phosphates peuvent également agir comme piègeurs de radicaux hydroxyles ($\cdot OH$) (eqs III.(4-5)) [38,39].

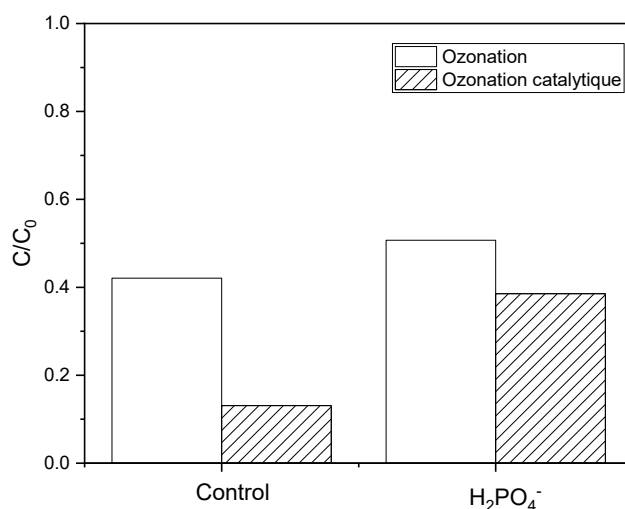


Figure III. 9. Effet de la liaison des phosphates sur l'activité catalytique du $AlFe_2O_4$.

Dans le cas de l'ozonation seule (figure III.9), l'efficacité de l'élimination a légèrement diminué, passant de 57 % (sans NaH_2PO_4) à 53 % (avec NaH_2PO_4). Cela indique que, lors de l'ozonation seule, l'élimination du colorant repose principalement sur une oxydation directe par l'ozone, avec une contribution relativement faible des radicaux libres générés durant la décomposition de l'ozone (environ 4 % de dégradation).

En revanche, lors de l'ozonation catalytique, l'ajout de phosphate réduit de manière significative le taux d'élimination, qui passe de 85,03 % à 61 %. Ce phénomène peut être attribué à deux facteurs principaux. Tout d'abord, la présence de phosphate diminue le transfert de masse de l'ozone de la phase aqueuse vers la surface du catalyseur. Ensuite, le phosphate réduit la disponibilité des $\cdot\text{OH}$ dans la solution [27]. En effet, la formation de complexes de surface entre les groupes hydroxyles présents sur la surface du catalyseur et le phosphate empêche l'activation de ces derniers, limitant ainsi la production des $\cdot\text{OH}$ issus de la décomposition de l'ozone. La contribution des radicaux hydroxyles dans l'ozonation catalytique hétérogène représente environ 24 %, un taux nettement supérieur à celui observé lors de l'ozonation non catalytique (4 %). Cela démontre l'efficacité de la décomposition de l'ozone en radicaux hydroxyles en présence de nanoferrites.

Des études antérieures ont également souligné l'importance des groupes hydroxyles de surface dans la décomposition de l'ozone. Par exemple, une étude de Sui et al. [39] a révélé que la présence de FeOOH favorise la génération des $\cdot\text{OH}$ lors de l'ozonation catalytique, et que le phosphate, en raison de sa forte affinité pour la surface de FeOOH , peut remplacer les groupes hydroxyles présents à sa surface. Ce remplacement réduit de manière significative l'adsorption de l'ozone et la capacité catalytique de FeOOH dans la dégradation de l'acide oxalique. De même, dans l'étude de Lv et al. [40], il a été observé que l'ozone adsorbé sur FeCo entre en compétition avec les molécules d'eau, se décompose en radicaux $\cdot\text{OH}$, qui se diffusent rapidement dans la solution, entraînant des réactions d'oxydation et de réduction sur la surface du catalyseur. Enfin, les travaux de Ren et al. [36] ont montré que la dégradation des DBP (di-n-butyl phthalate) augmentait avec la densité des sites hydroxyles sur la surface du catalyseur $\text{rGO-MnFe}_2\text{O}_4$, établissant ainsi une corrélation directe entre l'activité des radicaux $\cdot\text{OH}$ et la densité des sites hydroxyles. L'ajout de GO (oxyde de graphène) a également favorisé cette évolution des groupes de surface, établissant un lien solide entre la génération de radicaux $\cdot\text{OH}$ et la surface du catalyseur.

D'autre part, selon les recherches de Sánchez-Polo et al. [32], certains cations métalliques comme Fe(II) , Mn(II) , Zn(II) , Ni(II) et Cr(III) sont capables d'améliorer la production de

radicaux hydroxyles lors du processus d'ozonation. Parmi ces cations, Fe(II) et Mn(II) se distinguent en produisant les plus fortes concentrations de radicaux hydroxyles dans le milieu, avec des cinétiques de réaction rapides vis-à-vis de l'ozone. Toutefois, d'autres cations, tels que Sr(II), Cd(II), Cu(II) et Hg(II), ne montrent pas un comportement catalytique similaire.

Dans cette étude, la présence des ions de fer de formes Fe(II) et Fe(III) à la surface du catalyseur (AlFe_2O_4) joue un rôle important dans l'amélioration de la décomposition de l'ozone par des réactions d'oxydation et de réduction, favorisant ainsi la production de radicaux réactifs. Plus précisément, l'ozone peut oxyder les Fe(II) de l' AlFe_2O_4 , pour former des espèces Fe(III), étant donné les potentiels de réduction standards de $E^0(\text{Fe(III)/Fe(II)}) = 0,77 \text{ V}$ et $E^0(\text{O}_3/\text{O}_2) = 2,07 \text{ V}$. Ensuite, les Fe(III) produits peuvent subir une réduction [41], créant ainsi une interconversion dynamique entre Fe(II) et Fe(III) à la surface du catalyseur. Le phénomène de hopping qui caractérise les nanoferrites se trouve fortement renforcé.

Par ailleurs, plusieurs études soulignent l'importance des ions Al^{3+} dans l'amélioration des propriétés catalytiques des matériaux. Ces ions favorisent la création de sites actifs supplémentaires, ce qui augmente la capacité du matériau à faciliter les réactions chimiques. En particulier, les ions Al^{3+} peuvent améliorer l'adsorption de l'ozone sur la surface du catalyseur, facilitant ainsi sa décomposition en espèces réactives. De plus, les ions Al^{3+} ont un impact sur l'environnement électronique, ce qui améliore à la fois la stabilité et la réactivité du matériau dans des conditions catalytiques [42,43]. Dans une étude menée par Li et al. [44], il a été démontré que les ions Fe^{3+} servaient non seulement de sites d'adsorption pour l'arsenic, mais modifiaient également la structure électronique des ions Al^{3+} via un transfert d'électrons de Fe^{3+} à Al^{3+} , ce qui a diminué l'énergie d'adsorption de l'arsenic sur les sites liés à l'Al. Par conséquent, la capacité d'adsorption augmentait, en impliquant les sites Mg^{2+} , Al^{3+} et Fe^{3+} dans le catalyseur MgFeAl-LDHs , par rapport aux seuls sites Mg^{2+} présents dans les MgAl-LDHs .

III.8. Mécanisme réactionnel proposé

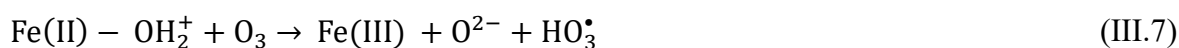
Trois mécanismes de réaction possibles peuvent se produire lors de l'ozonation catalytique en présence des AlFe_2O_4 : (1) l'adsorption de l'ozone sur la surface d' AlFe_2O_4 , ce qui favorise la formation des $\cdot\text{OH}$; (2) l'adsorption des molécules d'AG25 sur la surface du catalyseur, ce qui mène à leur dégradation par l'ozone ou les radicaux $\cdot\text{OH}$; et (3) l'adsorption simultanée de l'ozone et du colorant sur la surface du catalyseur, stimulant des interactions synergétiques entre les réactifs et améliorant l'efficacité globale de la dégradation. Dans cette étude, nous émettons

l'hypothèse que l'ozonation catalytique est principalement dominée par le troisième mécanisme mentionné.

Sur la base des résultats obtenus, nous proposons le mécanisme détaillé suivant :

Les molécules d'eau s'adsorbent sur AlFe_2O_4 et s'activent sur les sites acides de Lewis présent à la surface, créant ainsi des groupes hydroxyles de surface. D'une autre part, les molécules d'AG25 s'adsorbent sur la surface d' AlFe_2O_4 et subissent une oxydation directe par l'ozone ou à travers la formation de radicaux hydroxyles. En effet, le catalyseur sert de point d'adsorption et d'activation de l'ozone, ce qui génère des radicaux hydroxyles. En présence d'ozone, les groupes hydroxyles de la surface et l'eau adsorbée diminuent [35], l'ozone les remplaçant se fixe sur le catalyseur via des interactions électrostatiques ou de liaison hydrogène (FeOH^{2+}) favorisant ainsi le transfert d'électron. Ensuite, cela est suivi d'une réaction en chaîne typique à la surface du catalyseur ainsi que dans la phase liquide, entre l'ozone et HO_2^\bullet , produisant ainsi des radicaux $^\bullet\text{OH}$ qui, en fin de compte, dégradent et minéralisent le colorant AG25

Simultanément, les ions métalliques (Fe et Al) à la surface du catalyseur jouent un rôle essentiel en facilitant le transfert d'électrons du métal vers l'ozone, ce qui produit des radicaux hydroxyles. Ces radicaux oxydent l'AG25 et ses produits intermédiaires. Ce processus d'oxydation entraîne une augmentation de la concentration de Fe(III) à la surface du catalyseur, et pour rétablir l'équilibre électrostatique, l'oxygène du réseau réduit Fe(III) en Fe(II) par transfert d'électrons. Ce changement génère des sites déficients en oxygène à la surface du catalyseur, ce qui améliore sa capacité à adsorber de l'oxygène. Ces sites déficients en oxygène sont ensuite régénérés par l'ozone [35], permettant ainsi de maintenir un cycle continu de réactions redox. Le mécanisme proposé pour l'activité catalytique d' AlFe_2O_4 est décrit dans les équations (III.6-12).



Cette interaction complexe souligne l'importance de la présence simultanée de ces espèces, qui favorise l'élimination de l'AG25 dans le système $\text{AlFe}_2\text{O}_4/\text{O}_3$, grâce aux réactions d'oxydation et de réduction qui interviennent dans le processus de décomposition de l'ozone.

Conclusion

Ce travail a démontré l'efficacité du système $\text{AlFe}_2\text{O}_4/\text{ozone}$ pour la dégradation du colorant anthraquinonique AG25, mettant en évidence le fort potentiel des nanoferrites d'aluminium en tant que catalyseurs dans les processus d'ozonation catalytique. Les résultats ont révélé qu'à une concentration de 20 mg/L, l'ozone décompose efficacement l'AG25 grâce à sa réactivité élevée avec les doubles liaisons et les cycles aromatiques présents dans le colorant. Par conséquent, l'ozonation et l'ozonation catalytique ont permis une décoloration complète.

L'interaction synergique entre les nanoferrites et l'ozone a considérablement amélioré la minéralisation de l'AG25, atteignant 50 %, alors que l'ozonation seule n'a pas réduit le carbone organique total (COT). De plus, une réduction significative de la toxicité des sous-produits a été observée, aboutissant à un produit final non toxique.

Cette étude a également permis d'identifier les conditions optimales pour une dégradation efficace, avec les meilleures performances obtenues à un pH acide de 4, une concentration d'ozone de 10 mg/L et une dose de catalyseur de 2 g/L. Ces conditions favorisent une synergie optimale entre l'ozone et les nanoferrites, maximisant la décoloration, la minéralisation et la réduction de la toxicité.

L'élucidation des mécanismes impliqués a mis en évidence le rôle essentiel des sites actifs, en particulier des groupes hydroxyles à la surface du catalyseur. L'influence des phosphates a souligné l'importance de ces hydroxyles dans la décomposition de l'ozone en radicaux, qui dégradent ensuite le colorant. Tout au long du processus catalytique, une réaction cyclique suivant la séquence $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ se produit. Lors de l'oxydation, le transfert d'électrons du Fe^{2+} à la surface induit la décomposition de l'ozone en espèces réactives, tandis que l'oxygène du réseau réduit le Fe^{3+} en Fe^{2+} . Cette interaction entre $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ et O^{2-}/O_2 équilibre l'activité catalytique.

Ces résultats soulignent l'efficacité des nanoferrites AlFe_2O_4 dans le processus d'ozonation catalytique, offrant une stratégie prometteuse pour améliorer l'efficacité de la dégradation de l'AG25 et promouvoir des technologies durables de traitement des eaux.

Références bibliographiques

- [1] A. Powell, J.W.S. Scolding, Direct application of ozone in aquaculture systems, *Reviews in Aquaculture* 10 (2018) 424–438. <https://doi.org/10.1111/raq.12169>.
- [2] A.R. Ferreira, L. Breinholt, K.M.S. Kaarsholm, D.F. Sanchez, R.K. Chhetri, J. Muff, H.R. Andersen, Feasibility study on produced water oxidation as a pretreatment at offshore platform, *Process Safety and Environmental Protection* 160 (2022) 255–264. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2022.02.008>.
- [3] B. Kasprzyk-Hordern, M. Ziólek, J. Nawrocki, Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment, *Applied Catalysis B: Environmental* 46 (2003) 639–669. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(03\)00326-6](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(03)00326-6).
- [4] C.K. Pang, C.G. Joseph, Y.Y. Farm, J.A. Gansau, S.H. Teo, Y.H. Taufiq-Yap, R.K. Liew, Metal ferrites nanoparticles for catalytic and photocatalytic ozonation in wastewater treatment: a review, *Environ Chem Lett* 21 (2023) 2953–2993. <https://doi.org/10.1007/s10311-023-01630-1>.
- [5] E.I. Epelle, A. Macfarlane, M. Cusack, A. Burns, J.A. Okolie, W. Mackay, M. Rateb, M. Yaseen, Ozone application in different industries: A review of recent developments, *Chemical Engineering Journal* 454 (2023) 140188. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.140188>.
- [6] C. Wei, F. Zhang, Y. Hu, C. Feng, H. Wu, Ozonation in water treatment: the generation, basic properties of ozone and its practical application, *Reviews in Chemical Engineering* 33 (2017) 49–89. <https://doi.org/10.1515/revce-2016-0008>.
- [7] C.G. Joseph, Y.Y. Farm, Y.H. Taufiq-Yap, C.K. Pang, J.L.H. Nga, G. Li Puma, Ozonation treatment processes for the remediation of detergent wastewater: A comprehensive review, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 9 (2021) 106099. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106099>.
- [8] S.S. Muthu, A. Khadir, eds., *Advanced Oxidation Processes in Dye-Containing Wastewater: Volume 1*, Springer Nature Singapore, Singapore, 2022. <https://doi.org/10.1007/978-981-19-0987-0>.
- [9] A.K. Biń, Ozone dissolution in aqueous systems treatment of the experimental data, *Experimental Thermal and Fluid Science* 28 (2004) 395–405. <https://doi.org/10.1016/j.expthermflusci.2003.03.001>.
- [10] T. Zheng, Q. Wang, T. Zhang, Z. Shi, Y. Tian, S. Shi, N. Smale, J. Wang, Microbubble enhanced ozonation process for advanced treatment of wastewater produced in acrylic fiber manufacturing industry, *Journal of Hazardous Materials* 287 (2015) 412–420. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.01.069>.
- [11] A.J. Brodowska, A. Nowak, K. Śmigielski, Ozone in the food industry: Principles of ozone treatment, mechanisms of action, and applications: An overview, *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* 58 (2018) 2176–2201. <https://doi.org/10.1080/10408398.2017.1308313>.

- [12] A.H. Riebel, R.E. Erickson, C.J. Abshire, P.S. Bailey, Ozonation of Carbon-Nitrogen Double Bonds. I. Nucleophilic Attack of Ozone¹, *J. Am. Chem. Soc.* 82 (1960) 1801–1807. <https://doi.org/10.1021/ja01492a062>.
- [13] J.A. Cardelli, The Abundance of Heavy Elements in Interstellar Gas, *Science* 265 (1994) 209–213. <https://doi.org/10.1126/science.265.5169.209>.
- [14] H. Zhang, F. Ji, Y. Zhang, Z. Pan, B. Lai, Catalytic ozonation of N,N-dimethylacetamide (DMAC) in aqueous solution using nanoscaled magnetic CuFe₂O₄, *Separation and Purification Technology* 193 (2018) 368–377. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.10.028>.
- [15] X. Li, L. Fu, F. Chen, S. Zhao, J. Zhu, C. Yin, Application of Heterogeneous Catalytic Ozonation in Wastewater Treatment: An Overview, *Catalysts* 13 (2023) 342. <https://doi.org/10.3390/catal13020342>.
- [16] J. Wang, Z. Bai, Fe-based catalysts for heterogeneous catalytic ozonation of emerging contaminants in water and wastewater, *Chemical Engineering Journal* 312 (2017) 79–98. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.11.118>.
- [17] J. Nawrocki, Catalytic ozonation in water: Controversies and questions. Discussion paper, *Applied Catalysis B: Environmental* 142–143 (2013) 465–471. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.05.061>.
- [18] T. Zhang, C. Li, J. Ma, H. Tian, Z. Qiang, Surface hydroxyl groups of synthetic α -FeOOH in promoting OH generation from aqueous ozone: Property and activity relationship, *Applied Catalysis B: Environmental* 82 (2008) 131–137. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.01.008>.
- [19] Z.Y. Bai, Q. Yang, J.L. Wang, Fe₃O₄/multi-walled carbon nanotubes as an efficient catalyst for catalytic ozonation of p-hydroxybenzoic acid, *International Journal of Environmental Science and Technology*. 13 (2016) 483–492. <https://doi.org/10.1007/s13762-015-0881-3>.
- [20] A. Lv, C. Hu, Y. Nie, J. Qu, Catalytic ozonation of toxic pollutants over magnetic cobalt and manganese co-doped γ -Fe₂O₃, *Applied Catalysis B: Environmental* 100 (2010) 62–67. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.07.011>.
- [21] Z. Xiong, B. Lai, Y. Yuan, J. Cao, P. Yang, Y. Zhou, Degradation of p -nitrophenol (PNP) in aqueous solution by a micro-size Fe₀/O₃ process (mFe₀/O₃): Optimization, kinetic, performance and mechanism, *Chemical Engineering Journal* 302 (2016) 137–145. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.05.052>.
- [22] D.M. Tejashwini, H.V. Harini, H.P. Nagaswarupa, R. Naik, S. Harlapur, N. Basavaraju, Nanoferrites in photocatalytic wastewater treatment: Advancements, characterization, and environmental implications, *Results in Chemistry* 7 (2024) 101247. <https://doi.org/10.1016/j.rechem.2023.101247>.
- [23] H. Jiang, X. Xu, R. Zhang, Y. Zhang, J. Chen, F. Yang, Nano ferrites (AFe₂O₄, A = Zn, Co, Mn, Cu) as efficient catalysts for catalytic ozonation of toluene, *RSC Adv.* 10 (2020) 5116–5128. <https://doi.org/10.1039/C9RA10601D>.

- [24] F. Qi, W. Chu, B. Xu, Ozonation of phenacetin in associated with a magnetic catalyst CuFe₂O₄: The reaction and transformation, *Chemical Engineering Journal* 262 (2015) 552–562. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.09.068>.
- [25] Z. Wang, H. Ma, C. Zhang, J. Feng, S. Pu, Y. Ren, Y. Wang, Enhanced catalytic ozonation treatment of dibutyl phthalate enabled by porous magnetic Ag-doped ferrosphinel MnFe₂O₄ materials: Performance and mechanism, *Chemical Engineering Journal* 354 (2018) 42–52. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.07.177>.
- [26] J. Lu, X. Wei, Y. Chang, S. Tian, Y. Xiong, Role of Mg in mesoporous MgFe₂O₄ for efficient catalytic ozonation of Acid Orange II, *J of Chemical Tech & Biotech* 91 (2016) 985–993. <https://doi.org/10.1002/jctb.4667>.
- [27] H. Chen, J. Wang, Catalytic ozonation of sulfamethoxazole over Fe₃O₄/Co₃O₄ composites, *Chemosphere* 234 (2019) 14–24. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.06.014>.
- [28] H. Chen, J. Wang, MOF-derived Co₃O₄-C@FeOOH as an efficient catalyst for catalytic ozonation of norfloxacin, *Journal of Hazardous Materials* 403 (2021) 123697. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123697>.
- [29] Y. Gao, Y. Li, D. Zou, Unraveling the synergistic effect of adsorption-photocatalysis in magnetically recyclable Fe₃O₄/metal-organic gels/sodium alginate beads for chlortetracycline hydrochloride elimination, *Chemical Engineering Journal* 480 (2024) 148049. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.148049>.
- [30] D. Yu, M. Wu, Q. Hu, L. Wang, C. Lv, L. Zhang, Iron-based metal-organic frameworks as novel platforms for catalytic ozonation of organic pollutant: Efficiency and mechanism, *Journal of Hazardous Materials* 367 (2019) 456–464. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.12.108>.
- [31] H. Chen, X. Yuan, L. Jiang, H. Wang, H. Yu, X. Wang, Intramolecular modulation of iron-based metal organic framework with energy level adjusting for efficient photocatalytic activity, *Applied Catalysis B: Environmental* 302 (2022) 120823. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.120823>.
- [32] M. Sánchez-Polo, J. Rivera-Utrilla, Ozonation of 1,3,6-naphthalenetrisulfonic acid in presence of heavy metals, *J of Chemical Tech & Biotech* 79 (2004) 902–909. <https://doi.org/10.1002/jctb.1077>.
- [33] F. Zhang, C. Wei, K. Wu, H. Zhou, Y. Hu, S. Preis, Mechanistic evaluation of ferrite AFe₂O₄ (A = Co, Ni, Cu, and Zn) catalytic performance in oxalic acid ozonation, *Applied Catalysis A: General* 547 (2017) 60–68. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2017.08.025>.
- [34] C. Hachemi, F. Abdelmalek, E.B. Benidris, R. Bendahman, H.R. Andersen, A. Addou, Photocatalytic Fenton-like degradation of Acid Green 25 by novel aluminium nanoferrites with persulfate: Optimization by response surface methodology, *Journal of Alloys and Compounds* (2024) 176909. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2024.176909>.
- [35] S. Afzal, X. Quan, J. Zhang, High surface area mesoporous nanocast LaMO₃ (M = Mn, Fe) perovskites for efficient catalytic ozonation and an insight into probable catalytic

mechanism, *Applied Catalysis B: Environmental* 206 (2017) 692–703. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.01.072>.

[36] Y. Ren, H. Zhang, H. An, Y. Zhao, J. Feng, L. Xue, T. Luan, Z. Fan, Catalytic ozonation of di-n-butyl phthalate degradation using manganese ferrite/reduced graphene oxide nanofiber as catalyst in the water, *Journal of Colloid and Interface Science* 526 (2018) 347–355. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.04.073>.

[37] M.A.G. Hinkle, Z. Wang, D.E. Giammar, J.G. Catalano, Interaction of Fe(II) with phosphate and sulfate on iron oxide surfaces, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 158 (2015) 130–146. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2015.02.030>.

[38] L. Yuan, J. Shen, Z. Chen, X. Guan, Role of Fe/pumice composition and structure in promoting ozonation reactions, *Applied Catalysis B: Environmental* 180 (2016) 707–714. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.07.016>.

[39] M. Sui, L. Sheng, K. Lu, F. Tian, FeOOH catalytic ozonation of oxalic acid and the effect of phosphate binding on its catalytic activity, *Applied Catalysis B: Environmental* 96 (2010) 94–100. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.02.005>.

[40] A. Lv, C. Hu, Y. Nie, J. Qu, Catalytic ozonation of toxic pollutants over magnetic cobalt-doped Fe₃O₄ suspensions, *Applied Catalysis B: Environmental* 117–118 (2012) 246–252. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.01.020>.

[41] T.L. Rakitskaya, A.A. Ennan, I.V. Granatyuk, A.Yu. Bandurko, G.G.A. Balavoine, Y.V. Geletii, V.Ya. Paina, Kinetics and mechanism of low-temperature ozone decomposition by Cations adsorbed on silica, *Catalysis Today* 53 (1999) 715–723. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(99\)00158-3](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(99)00158-3).

[42] W. Zhong, Q. Peng, K. Liu, Y. Zhang, J. Xing, Al³⁺ doped CuFe₂O₄ efficiently activates peroxydisulfate for long-term and stable degradation of tetracycline: Synergistic and regulatory role of Al³⁺, *Separation and Purification Technology* 310 (2023) 123204. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.123204>.

[43] F. Ahmad Abuilaiwi, M. Awais, U.Y. Qazi, F. Ali, A. Afzal, Al³⁺ doping reduces the electron/hole recombination in photoluminescent copper ferrite (CuFe₂-Al O₄) nanocrystallites, *Boletín de La Sociedad Española de Cerámica y Vidrio* 61 (2022) 252–262. <https://doi.org/10.1016/j.bsecv.2020.11.007>.

[44] Q. Li, G. Liu, Z. Wu, X. Sun, W. Chen, Y.-F. Song, Photo-assisted arsenic removal by MgFeAl-layered double hydroxide: Understanding the activation of Al³⁺ by Fe³⁺ incorporation, *Chemical Engineering Journal* 496 (2024) 154029. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.154029>.

Chapitre IV.

Activation du persulfate par les nanoferrites d'aluminium
(AlFe₂O₄) pour l'élimination de l'AG25

Introduction du chapitre

L'utilisation des nanoferrites dans les procédés d'oxydation avancée (POA), basés sur les radicaux sulfates ($\text{SO}_4^{\cdot-}$), a montré une grande efficacité pour éliminer divers contaminants résistants. Ce chapitre présente d'abord une étude bibliographique succincte sur les POA à base de radicaux sulfates, utilisant le persulfate (PS) en tant que source de $\text{SO}_4^{\cdot-}$. Les différentes méthodes d'activation du persulfate sont également présentées, notamment dans le contexte des nanoferrites. Nous avons ensuite abordé la partie expérimentale, où nous avons étudié l'activation du persulfate par les nanoferrites d'aluminium pour optimiser la dégradation du colorant AG25. Le travail expérimental se divise en deux parties : Activation du persulfate par les nanoferrites d'aluminium (i) en présence de la lumière et (ii) en présence de la chaleur.

IV.1. Etat de l'art

Les procédés d'oxydation avancée basés sur les radicaux sulfates ont récemment suscité un intérêt considérable comme alternative aux procédés Fenton traditionnels [1,2]. Ils permettent de générer des radicaux sulfates ($\text{SO}_4^{\cdot-}$) qui sont des agents oxydants réactifs et extrêmement puissants capables de dégrader une large gamme de polluants récalcitrants [3]. Selon les méthodes d'activation, les radicaux sulfates peuvent avoir un potentiel rédox équivalent, voire supérieur (2,5 à 3,1 V) aux radicaux hydroxyles (2,8 V). De plus, les radicaux sulfates offrent une sélectivité accrue par rapport aux contaminants et une demi-vie plus longue que les radicaux hydroxyles (30 à 40 μs contre 20 ns pour les HO^{\cdot}) [4]. Ces méthodes utilisent des oxydants tels que le persulfate (PS) [5] ou le peroxymonosulfate (PMS) [2] pour la production des radicaux.

IV.2. Avantages du persulfate

Le persulfate est considéré comme la meilleure source de radicaux sulfates [1]. Par rapport aux autres réactifs ISCO (Oxydation Chimique In-Situ), comme le peroxyde d'hydrogène ou l'ozone, le PS possède une stabilité supérieure, ce qui réduit les problèmes liés au transport. De plus, par rapport au PMS, le PMS présente une longueur de liaison plus courte (1,453 Å pour le PMS et 1,497 Å pour le PS), ce qui se traduit par une énergie de dissociation de liaison plus élevée (33,5 kcal mol^{-1}). En d'autres termes, le PMS nécessite théoriquement une énergie supérieure pour produire des radicaux lors de la rupture homolytique de la liaison peroxyde. Le potentiel redox du PS est de 2,01 V, ce qui est supérieur à celui du PMS (1,77 V) [6,7]. Contrairement au PMS, le PS est caractérisé par une structure moléculaire symétrique, se présentant sous forme de cristaux incolores ou blancs. Les formes les plus couramment utilisées

sont le persulfate de potassium ($K_2S_2O_8$), le persulfate de sodium ($Na_2S_2O_8$) et le persulfate d'ammonium ($(NH_4)_2S_2O_8$). Dans les procédés de décontamination, l'utilisation du persulfate d'ammonium est généralement évitée en raison des risques de contamination secondaire liés à la production d'ammoniac [8].

IV.3. Méthodes d'activation du PS

L'activation du persulfate peut être effectuée par diverses méthodes, chacune ayant ses mécanismes spécifiques ainsi que ses propres avantages et inconvénients. Parmi ces méthodes, on trouve l'activation thermique, l'irradiation UV, l'utilisation des ultrasons, des catalyseurs à base de métaux de transition, et des catalyseurs sans métal comme les catalyseurs à base de carbone. Un résumé de ces méthodes d'activation est présenté dans le tableau IV.1.

Tableau IV. 1. Méthodes d'activations du Persulfate.

Méthode d'activation	Mécanismes	Commentaires	Références
Physiques	UV	Homolyse de la liaison peroxyde (O-O)	Souvent utilisé à $\lambda = 254$ nm [1]
	Chaleur	Homolyse de la liaison peroxyde (O-O)	Une température élevée peut rompre la liaison O-O, tandis qu'une température excessive peut entraîner des effets secondaires. [9]
	US	Rupture de la liaison O-O et hydrolyse des molécules d'eau	L'activation résulte de l'élévation locale de la température à 5000 K lors de l'effondrement des bulles de cavitation, ainsi qu'à la formation de radicaux hydroxyles et hydrogène à partir de la décomposition de l'eau [10]. [11]
Chimiques	Activation alcaline	Hydrolyse du PS en peroxyde d'hydrogène	Souvent à $pH > 11$. Le PS se décompose en $SO_4^{\cdot-}$, HO^{\cdot} , 1O_2 qui sont les espèces radicalaires prédominantes. [10]
	Métaux de transitions	Transfert d'un seul électron	Système homogène : les ions métalliques améliorent l'efficacité mais posent un risque environnemental. Système hétérogène : L'efficacité varie considérablement en fonction des propriétés de la surface des matériaux. [8,12]
	Matériaux à base de carbone	Transfert d'un seul électron	Matériaux économiques. Le carbone mésoporeux réduit, l'oxyde de graphène et les nanotubes de carbone ont montré de grandes propriétés catalytiques, contrairement aux nanodiamants, au nitrure de carbone graphitique et aux fullerènes [13]. [14]

IV.3.1. Activation du persulfate par ions métalliques

L'application de traitement par oxydation en présence des ions métalliques peut être homogène ou hétérogène. Pour l'activation homogène, Anipstikakis et Dionysiaques [15] ont étudié les ions métalliques : Mn^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Ce^{2+} , Ru^{2+} , Cu^{2+} , Ag^{2+} et Co^{2+} . Cependant, certains métaux, comme l'Ag, sont coûteux, ou encore le Co ne peut pas être utilisé à grande échelle en raison de sa toxicité. Selon une étude de Pan et al. [16], l'efficacité de la dégradation de Benzophénone-3 par activation du persulfate suit l'ordre suivant : $\text{Fe}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Cu}^{2+}$. Le fer et ses oxydes sont généralement les plus largement étudiés dans les différentes méthodes d'activation car ils sont écologiques, non toxiques et peu coûteux [17,18].

Cependant, les méthodes homogènes, bien que très efficaces, présentent des limitations telles que la dissolution des ions métalliques et la pollution secondaire, limitant ainsi leur application pratique dans le traitement des eaux usées [6]. Pour surmonter les limitations des systèmes homogènes, les processus hétérogènes sont de plus en plus explorés comme alternative [3,19]. Plusieurs travaux de la littérature montrent que la lixiviation des ions de fer dans le système hétérogène est extrêmement faible et inférieure à la limite légale de 2 mg/L fixée par les directives de l'Union Européenne [20]. En effet, dans les systèmes hétérogènes, les espèces de Fer catalytiquement actives sont fixées sur des supports tels que la zéolite [21] ou le graphène [22] à l'aide de méthodes hydrothermales et autres. Ces supports empêchent les ions métalliques de se dissoudre dans la solution, réduisant ainsi leur perte. De plus, la structure et la composition du catalyseur en système hétérogène favorisent le transfert d'électrons entre Fe^{3+} et Fe^{2+} , ce qui permet un cycle efficace [23].

Le défi principal du système hétérogène, est de développer des catalyseurs qui soient stables à long terme, très efficaces catalytiquement, utilisables sur une large gamme de pH et facilement séparables sans nécessiter d'apport énergétique supplémentaire. Divers matériaux, comme le Fer Zéro Valent (ZVI) [24], l'hématite (Fe_2O_3) [25], la magnétite (Fe_3O_4) [26], les nanoferrites spinelles et d'autres types de matériaux à base de fer ont été largement utilisés pour activer le PS [27].

IV.3.1.1 Activation du persulfate par les nanoferrites

Les nanoferrites de type spinelle (MFe_2O_4 , où $\text{M} = \text{Al}, \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Co}, \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{etc.}$) [28] suscitent un vif intérêt en tant que catalyseurs hétérogènes à base d'oxydes métalliques, car elles activent efficacement le persulfate pour l'élimination des polluants [3]. De plus, leur structure, comprenant des sites tétraédriques et octaédriques, facilite le transfert d'électrons entre les ions

Fe^{2+} et Fe^{3+} . Ce mécanisme est déterminant dans les réactions de Fenton, ce qui fait des nanoferrites de spinelle des catalyseurs à la fois efficaces et économiques [3]. Dans les systèmes nanoferrite/PS, le PS peut être activé par Fe^{2+} et d'autres ions métalliques pour produire des radicaux sulfates ($\text{SO}_4^{\cdot-}$), tout en générant simultanément des ions de transition à haute valence ($\text{M}^{(n+1)+}$) comme les ions ferriques Fe^{3+} . Parallèlement, les composants de nanoferrites peuvent être régénérés dans le système par des réactions d'oxydoréduction entre $\text{M}^{n+}/\text{M}^{(n+1)+}$ comme $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$. Le tableau IV.2 résume quelques travaux des nanoferrites spinelles utilisées pour activer le PS pour la dégradation de divers polluants.

Tableau IV. 2. Synthèse des travaux sur l'activation du persulfate par les NFS pour la dégradation de différents polluants.

Type de NFS/ Méthode d'activation	Polluant		Conditions optimales	% d'élimination	Référence
SCF@GCN/UVC	Bisphénol (BPA) (40mg/L)	A	pH: 9.0 SCF@GCN: 0,3 g/L PS: 4 mM t: 15min	100%	[29]
BC/ CuFe_2O_4	Malachite green (MG) (100mg/L)		pH: 8 BC/ CuFe_2O_4 : 0,2g/L, PS: 0,25mM t: 90min	98,9%	[30]
ZnFe_2O_4 /Lumière visible	Bisphénol (BPA) (0,1mM)	A	pH: 6 ZnFe_2O_4 : 0,3g/L PS: 1 mM t: 120min	96,5%	[31]
CuFe_2O_4	Trichloréthylène (0,15mM)		pH: 7,4 CuFe_2O_4 : 0,6g/L PS: 6mM t: 150min	94,6%	[32]
ZnFe_2O_4 /Lumière visible	Orange (100mg/L)	II	pH: 6 ZnFe_2O_4 : 0,5 g/L PS: 1g/L t: 60min	96,1%	[33]
AC@ CoFe_2O_4	Lomefloxacin (LMF)		pH: 4,5, AC@ CoFe_2O_4 : 0,2g/L, PS: 1,0g/L t: 60min	98,6%	[34]
AlFe_2O_4 /UV-Vis	Acid vert 25 (80uM)		pH: 3 AlFe_2O_4 : 0,83g/L PS: 0,29g/L t: 45min	96%	Cette étude

Partie expérimentale

Objectifs du travail expérimental

Les principaux objectifs de ce travail sont formulés sous forme de questions clés auxquelles nous avons répondu à travers nos expériences et analyses :

Comment les nanoferrites d'aluminium activent-elles le persulfate en présence de la lumière UV-Vis pour l'élimination du colorant AG25 ?

Quel est l'effet de la chaleur sur l'activation du persulfate par les nanoferrites et comment cela influence-t-il la cinétique de dégradation du colorant AG25 ?

Comment les conditions expérimentales (pH, concentration en persulfate, concentration en nanoferrites) affectent-elles l'efficacité de la dégradation du colorant AG25 ?

Quels sont les mécanismes réactionnels impliqués dans l'activation du persulfate par les nanoferrites ?

Quelle est la stabilité des nanoferrites après plusieurs cycles d'activation du persulfate et de dégradation du colorant AG25 ?

Quels sont les avantages et limitations comparatifs des deux méthodes d'activation du persulfate pour la dégradation du colorant AG25 ?

PARTIE (A) : TRAITEMENT PAR LUMIERE UV-Vis

IV.4.1. Evaluation de l'efficacité du Persulfate seul sous la lumière

IV.4.1.1. Effet de la dose du Persulfate

Nous avons examiné en premier lieu, le comportement du persulfate avec le polluant AG25, à la fois en l'absence et en présence de la lumière UV-Vis. L'objectif est de déterminer l'efficacité du PS seul et d'évaluer l'influence de l'activation lumineuse du PS sur la dégradation du colorant. Ces résultats sont présentés dans la figure IV.1.

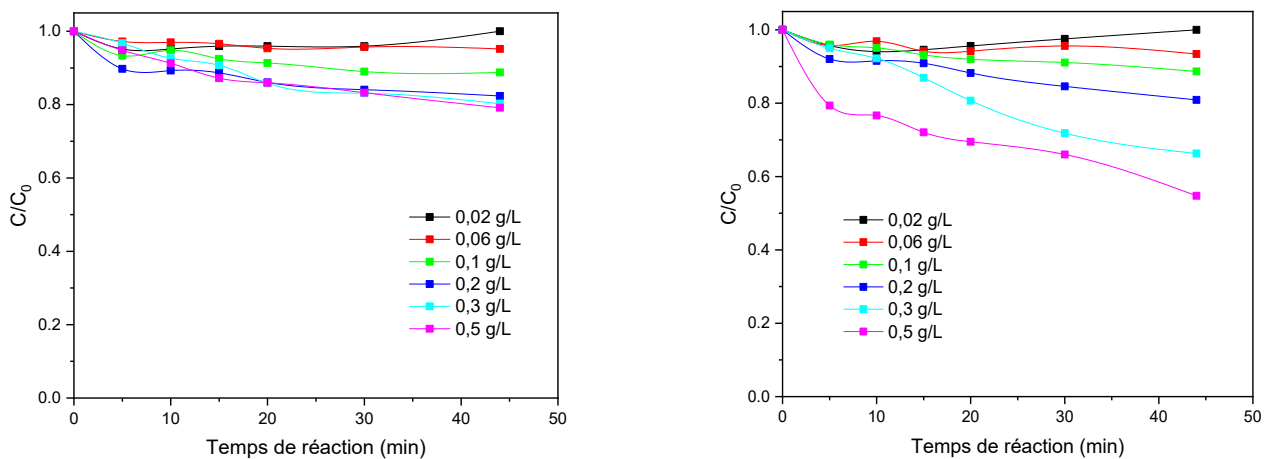


Figure IV. 1. Effet de la dose du persulfate sur l'élimination de l'AG25, (a) à l'obscurité et (b) sous irradiations UV-Vis. Minéralisation de l'AG25. (pH=6, temps de réaction= 45min).

La figure IV.1 représente l'effet de la dose du persulfate dans une gamme de 0,02 à 0,5g/L, sur l'élimination du colorant AG25 avec et sans lumière UV-Vis. La figure montre que, à mesure que la dose de persulfate augmente, le taux de décoloration de l'AG25 s'améliore tant dans l'obscurité figure IV.1 (a) que sous les irradiations UV-Vis figure IV.1 (b). Cela est lié à la production d'une concentration importante de radicaux sulfate ($\text{SO}_4^{\cdot-}$), des oxydants puissants générés par la décomposition du persulfate (PS) [3]. Même en l'absence de lumière, le persulfate peut directement oxyder l'AG25 grâce à son potentiel élevé de 2,01 V, mais cela entraîne une élimination du colorant de seulement 21 %. Sous irradiation UV-Vis, l'augmentation de la dose de persulfate conduit à une décoloration encore plus élevée, atteignant 45 % à 0,5g/L. Cela est dû à l'absorption de photons élevée, qui entraîne une plus grande production de radicaux provenant de la décomposition accélérée du PS [1]. À partir de 0,3 g/L de persulfate, le taux de

décoloration devient nettement plus marqué sous UV-Vis comparé à l'obscurité. Cela suggère qu'à des doses plus élevées, l'activation UV du persulfate est efficace et plus rapide. Bien que l'augmentation de la dose de persulfate améliore partiellement l'élimination du colorant, elle ne suffit pas à assurer une dégradation complète. Une combinaison de PS et de nanoferrites d' AlFe_2O_4 a donc été envisagée pour améliorer davantage l'efficacité d'élimination.

IV.4.1.2. Effet de pH du PS

Le pH est un facteur important influençant la génération de radicaux oxydants à partir de la décomposition du persulfate [1]. Pour cette raison, nous avons étudié l'effet du pH sur les échantillons d'AG25 traités par le PS seul, avec différents pH allant de 2 à 10. Les résultats sont présentés dans la figure suivante.

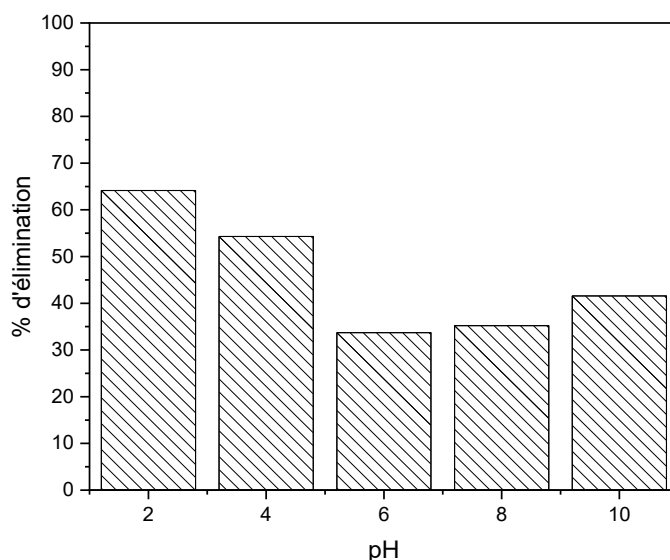


Figure IV. 2. Effet de pH du Persulfate ($PS=0.3\text{g/L}$, temps de réaction= 45min).

Comme nous pouvons le constater sur la figure IV.2, l'efficacité d'élimination maximale a été obtenue en milieu acide, avec 64 % à $\text{pH} = 2$ et 51 % à $\text{pH} = 4$. Cela résulte de la dissociation du persulfate en radicaux sulfate ($\text{SO}_4^{\bullet-}$), qui est favorisée en milieu acide. D'après la littérature, il a été rapporté que les radicaux sulfate sont prédominants à $\text{pH} < 7$, tandis qu'à $\text{pH} = 9$, les radicaux $\text{SO}_4^{\bullet-}$ et HO^{\bullet} coexistent, et à $\text{pH} = 12$, les radicaux hydroxyles (HO^{\bullet}) deviennent prédominants [10]. Ainsi, l'efficacité de la dégradation diminue à mesure que le pH augmente, principalement en raison de l'interconversion des radicaux sulfate en radicaux hydroxyles [1].

IV.4.2. Etude de la synergie entre AlFe_2O_4 /PS/ lumière par plan d'expériences

En raison du rendement relativement faible de l'élimination du colorant AG25 selon l'étude à facteur unique ci-dessus, qui retardent l'objectif de cette recherche, il est essentiel de poursuivre les recherches sur les effets simultanés. L'influence du dosage du catalyseur, du PS, du pH et du temps sur la décoloration de l'AG25 en utilisant le système AlFe_2O_4 /PS/Lumière UV-Vis, a été étudiée par RSM en utilisant le plan optimal de type I, en utilisant le Logiciel JMP.

Avant de commencer le plan d'expériences approfondis, des essais préliminaires ont été réalisés pour valider les conditions expérimentales. Les gammes de concentrations des réactifs, telles que les doses de nanoferrites et de persulfate, ont été sélectionnées en se basant sur les résultats d'investigations préalables, ainsi que sur les études disponibles dans la littérature scientifique. Ces études ont fourni des informations sur les conditions optimisées pour la dégradation des polluants émergents, ce qui a permis de déterminer les concentrations efficaces à utiliser dans nos expériences.

Toutes les expériences préliminaires ont été menées sous irradiations UV Vis et à un pH naturel de 6, ce qui correspond aux conditions environnementales typiques et minimise les ajustements du pH. Les résultats obtenus lors de ces expériences (tableau IV.3) ont servi de base pour affiner et développer le plan d'expériences détaillé qui a suivi.

Tableau IV. 3. Expériences préliminaires pour le plan d'expérience.

	Expérience 1	Expérience 2
Temps de réaction	0,02 g/L PS 1.5 g/L AlFe_2O_4	0,5 g/L PS 0,2 g/L AlFe_2O_4
30 min	35,16 %	51,12 %
75 min	42,51 %	95,01 %

Les résultats obtenus avec les deux niveaux de concentrations des deux réactifs ont été suffisamment concluants pour décider de leur maintien dans nos travaux futurs. De plus, les résultats de l'effet du temps de réaction ont montré une amélioration significative de la décoloration après 75 minutes par rapport à 30 minutes. Cette observation indique que le temps de réaction est un facteur important pour l'efficacité du processus. Par conséquent, nous avons jugé important de considérer des temps de réaction plus longs dans nos expériences futures pour maximiser l'efficacité du traitement. De plus, nous avons décidé d'examiner l'ensemble de la gamme de pH pour évaluer l'impact de ce paramètre sur les performances des nanoferrites et

du persulfate, ce qui nous permet de comprendre comment les différentes formes de l'oxydant et des nanoferrites réagissent dans des conditions acides, neutres et basiques. Le tableau IV.4 représente les différents niveaux des facteurs étudiés.

Tableau IV. 4. Domaines expérimentaux et niveaux des variables indépendantes du processus.

Variable indépendante	Unité	Facteur	Gamme et niveau des valeurs codées et réelles		
			-1	0	+1
Dose de persulfate	g/L	X_1	0,02	0,26	0,5
Dose de $AlFe_2O_4$	g/L	X_2	0,2	0,85	1,5
pH initial	/	X_3	2	6	10
Temps de réaction	Min	X_4	30	52,5	75

Une matrice de 20 expériences a été conçue suivant le plan optimal-I, à l'aide du logiciel JMP. Les résultats de l'élimination de l'AG25 par $AlFe_2O_4/PS$ sont présentés dans le tableau IV.5.

Tableau IV. 5. I-Optimale matrice pour l'élimination de l'AG25 dans le système $AlFe_2O_4/PS/UV-Vis$.

Essai	Variables codés				Variables réels				Taux d'élimination (%)	
	X_1	X_2	X_3	X_4	X_1	X_2	X_3	X_4	Expérimental (Y_{obs})	Modèle ($Y_{pré}$)
1	+1	0	+1	+1	0,5	0,85	10	75	67,97	67,52
2	0	0	0	0	0,26	0,85	6	52,5	69,86	69,78
3	0	0	0	0	0,26	0,85	6	52,5	70,03	69,78
4	0	+1	0	-1	0,26	1,5	6	30	51,73	50,99
5	+1	+1	+1	0	0,5	1,5	10	52,5	71,39	71,72
6	0	-1	+1	+1	0,26	0,2	10	75	34,77	35,30
7	-1	-1	0	+1	0,02	0,2	6	75	20,24	20,42
8	-0,44	-1	-1	-1	0,1544	0,2	2	30	68,12	68,11
9	-1	+1	-1	+1	0,02	0,85	2	75	80,27	79,79
10	+1	-1	0	-1	0,5	0,2	6	30	50	49,85
11	0	0	0	0	0,26	0,85	6	52,5	69,59	69,78
12	-1	-1	+1	0	0,02	0,2	10	52,5	6,17	5,57
13	+1	-1	-1	+1	0,5	0,2	2	75	99,99	100
14	0	0	0	0	0,26	0,85	6	52,5	69,62	69,78
15	-1	+1	+1	+1	0,02	1,5	10	75	21,82	21,80
16	-1	0	0	-1	0,02	0,85	6	30	24,49	25,15
17	+1	+1	-1	+1	0,5	1,5	2	75	97,4	97,58
18	+1	0	-1	-1	0,5	0,85	2	30	95,8	95,83
19	-1	+1	-1	0	0,02	1,5	2	52,5	83,76	83,99
20	0	0	+1	-1	0,26	0,85	10	30	39,84	40,02

Il est évident que les valeurs expérimentales sont très proches de celles prédites par le modèle pour chaque cas spécifique d'après le tableau IV.5. Après avoir adapté les données à l'analyse RSM, la relation entre la réponse et les paramètres expérimentaux a été décrite par l'eq. (IV.1). La réponse (Y) a été exprimée par le modèle d'équation d'ajustement quadratique sans les termes non significatifs.

$$Y = 69.782 + 18,848 X_1 + 6,132 X_2 - 24,980 X_3 + 5,698 X_4 - 7,873 X_1^2 - 8,433 X_2^2 + 13,126 X_3^2 - 12,201 X_4^2 - 2,972 X_1 X_2 + 5,125 X_1 X_3 + 2,969 X_2 X_3 - 1,410 X_2 X_4 \quad (IV.1)$$

Où Y représente le taux d'élimination d'AG25 et X_1 , X_2 , X_3 , et X_4 sont les valeurs codées pour la dose du Persulfate, la dose du catalyseur, le pH et le temps d'irradiation, respectivement.

IV.4.2.1. Analyse de la variance (ANOVA)

L'analyse de la variance (ANOVA) a été réalisée pour vérifier la significativité et la pertinence du modèle quadratique. Les résultats sont présentés dans le tableau IV.6.

Tableau IV. 6. Analyse de la variance de la réponse du modèle quadratique de l'élimination de l'AG25.

Source	Somme des carrés	Degrés de liberté	Carré moyen	Valeur-F	Valeur-P (Prob > F)	Signifiante
Modèle	14300,066	12	1191,67	3354,484	< 0,0001	*
X_1- PS. Dose	4034,1641	1	4034,1641	11355,92	< 0,0001	*
X_2- Cat. Dose	361,7594	1	361,7594	1018,330	< 0,0001	*
X_3- pH	6883,7959	1	6883,796	19377,46	< 0,0001	*
X_4- Temps de R	326,1103	1	326,110	917,9805	< 0,0001	*
$X_1 X_2$	66,4667	1	66,467	187,0997	< 0,0001	*
$X_1 X_3$	214,8968	1	214,8968	604,9213	< 0,0001	*
$X_2 X_3$	62,8123	1	62,8123	176,8129	< 0,0001	*
$X_2 X_4$	12,8058	1	12,8058	36,0476	< 0,0001	*
X_1^2	196,3650	1	196,3650	552,7554	< 0,0001	*
X_2^2	291,2049	1	291,2049	819,7238	< 0,0001	*
X_3^2	584,6119	1	584,612	1645,646	0,0005	*
X_4^2	523,4597	1	523,460	1473,507	< 0,0001	*
Résiduel	2,487	7	0,36			
Manque d'ajustement	2,3562329	4	0,589058	13,5416	0,0291	*
Erreur pure	0,1305000	3	0,043500			
Erreur totale	14302,552	19				

$$R^2 = 0,99997$$

$$R_{\text{ajusté}} = 0,999528$$

* = Signifiant.

Les résultats de l'ANOVA (tableau IV.6) démontrent la nature hautement significative du modèle polynomial multivarié de second ordre, comme le montrent la valeur F de 3354,484 et la valeur F d'absence d'ajustement de 13,5416 qui implique l'absence de signification de l'ajustement, avec des valeurs p remarquablement faibles de $< 0,0001$, et $0,0291$, respectivement. La signification de chaque coefficient a été évaluée sur la base des valeurs p correspondantes. Les coefficients dont la valeur p est inférieure à 5 % sont considérés comme significatifs, tandis que ceux dont la valeur p est supérieure à 5 % sont considérés comme non significatifs. En outre, les faibles valeurs p ($< 0,0001$) observées pour les variables indépendantes (X_1, X_2, X_3, X_4) et leurs interactions ($X_1X_2, X_1X_3, X_2X_3, X_2X_4, X_1^2, X_2^2, X_3^2$ et X_4^2) mettent en évidence leur impact considérable sur la variable réponse (Y).

L'adéquation du modèle est confirmée par le diagramme de diagnostic illustrant la relation entre les valeurs expérimentales et prédites pour l'efficacité d'élimination de l'AG25 (figure IV.3 (a)).

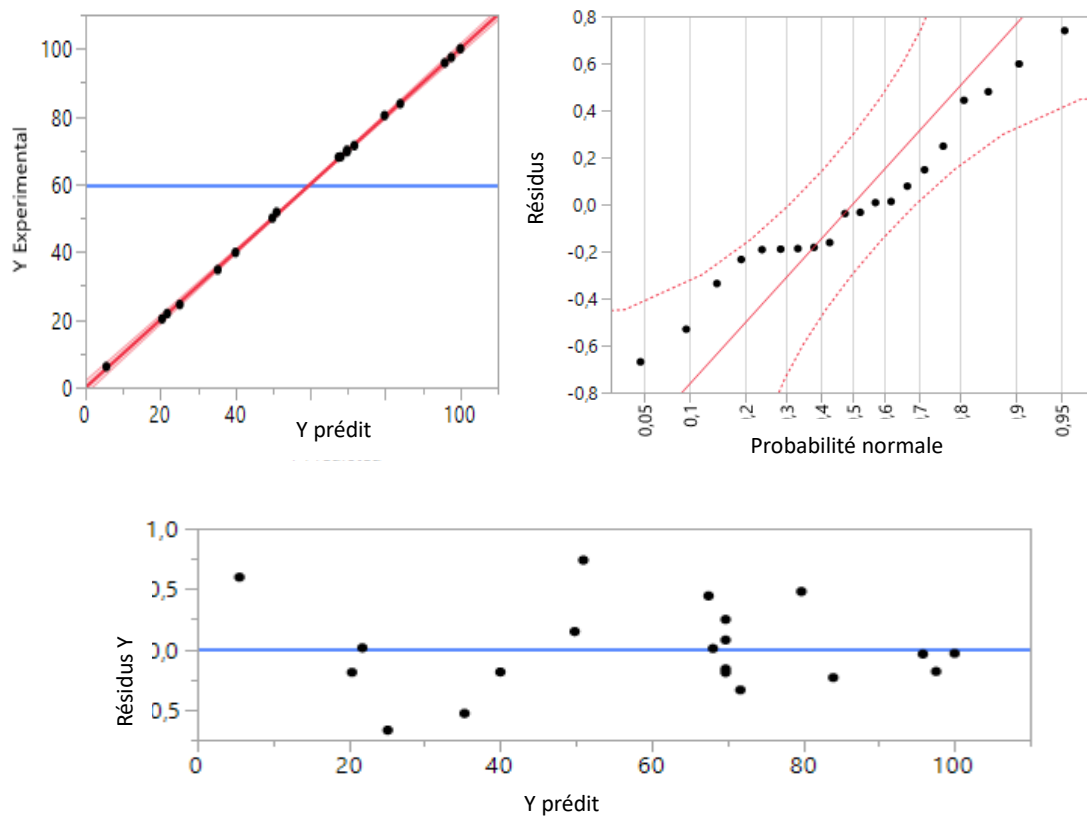


Figure IV. 3. (a) Valeurs observées comparées aux valeurs prédites, (b) Graphique des probabilités normales et (c) Diagramme de l'écart des résidus standardisés par rapport à la ligne zéro.

La figure IV.3 (a) montre une correspondance étroite entre les deux séries de valeurs et une forte corrélation entre elles. Le coefficient de détermination correspond à une valeur de $R^2 = 0,999826$, ce qui signifie que 99,98 % de la variabilité a été prédite. La valeur R^2 ajustée de 0,999528 consolide le résultat et confirme que le modèle représentatif est adéquat. Ces résultats confirment la forte corrélation entre les valeurs expérimentales et les valeurs prédites.

La figure IV.3 (b) montre les diagrammes de probabilité normale des résidus, indiquant que les résidus sont principalement distribués à droite de la courbe de distribution normale et se situent dans l'intervalle de confiance, ce qui suggère une distribution normale des résidus dans les réponses du modèle. La figure IV.3 (c) représente l'écart des résidus standardisés par rapport à la ligne du zéro et montre une dispersion aléatoire des points, ce qui implique que le modèle de régression décrit efficacement le phénomène dans cette étude. Ceci est cohérent avec les résultats rapportés dans une étude de Pucar Melidrag et al. [35].

IV.4.2.2. Effets des différents facteurs

L'analyse graphique des effets des différents facteurs étudié et de leurs interactions est présentée dans la figure IV.4.

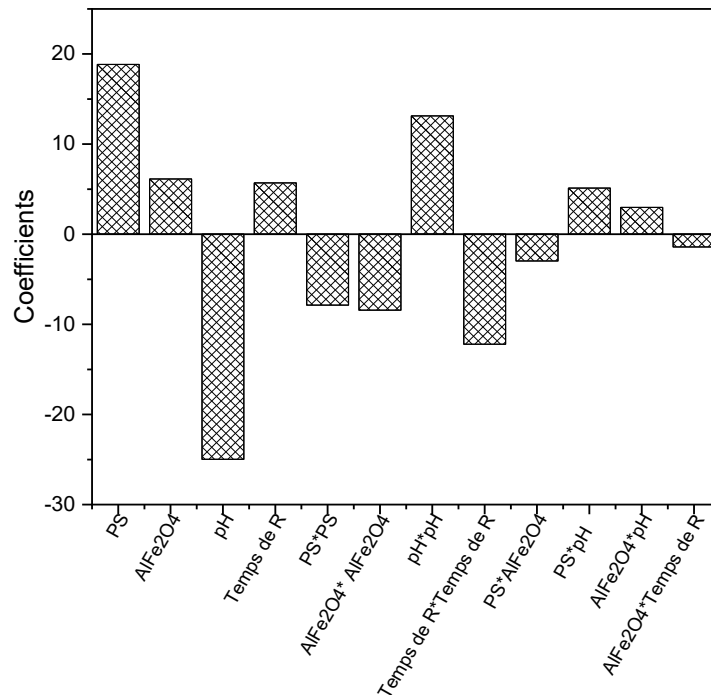


Figure IV. 4. Analyse des effets des différents facteurs sur la dégradation de l'AG25 par le système $\text{AlFe}_2\text{O}_4/\text{PS}/\text{lumière}$

D'après le graphique (figure IV.4), il est clair que le pH a l'effet le plus important sur la performance de dégradation, mais cet effet est négatif, ce qui signifie que le taux de décoloration augmente avec la diminution du pH. D'autre part, la concentration d'oxydant a un effet positif significatif, indiquant que l'augmentation de la concentration d'oxydant entraîne une amélioration de la performance. La concentration du catalyseur (AlFe_2O_4) ainsi que le temps de contact ont un effet positif et faible sur l'élimination de l'AG25 par le système $\text{AlFe}_2\text{O}_4/\text{PS}/\text{UV-Vis}$.

IV.4.2.3. Graphique de Pareto

Le graphique de Pareto de l'estimation en pourcentage des différents effets sur l'efficacité de la photodégradation de l'acide vert 25 est présenté dans la figure IV.5.

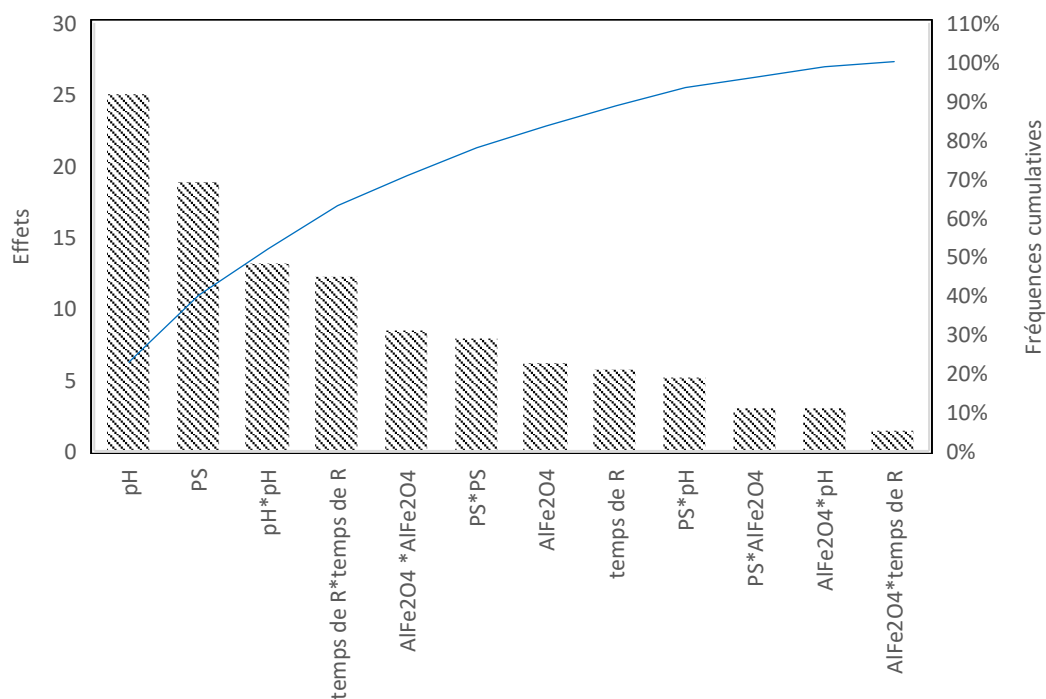


Figure IV. 5. Graphique de Pareto.

La figure IV.5 montre que l'efficacité de la réaction d'élimination du polluant est largement influencée par le pH de la solution, avec un impact supérieur à 50 %. De plus, l'effet de second ordre de la valeur du pH a un impact de plus de 26% sur la dégradation. La concentration de l'oxydant a également une influence importante, avec un pourcentage d'influence de plus de 38%. Pour les autres facteurs, des influences moins significatives ont été observées, comme l'effet de second ordre du temps de contact, avec un pourcentage d'influence de 24 %.

concentration en nanoparticules et le temps de contact ont des taux d'influence respectifs de 12 % et 11%. L'effet de second ordre des nanoparticules a un pourcentage d'influence de 17%. La valeur de l'interaction entre la concentration de l'oxydant et les nanoferrites est de l'ordre de 6%. Enfin, l'effet de l'interaction entre la concentration du catalyseur et le pH a un faible pourcentage d'influence de 6%.

IV.4.2.4. Analyse des résidus

- **Calcul des résidus moyens**

Le résidu moyen est calculé à l'aide de l'équation suivante :

$$\text{Avr. res} = \sum \frac{e_i}{N} = 6 \cdot 10^{-3} \% \quad (\text{IV.2})$$

Où les, e_i représentent les résidus et N les numéros d'exécution.

La valeur moyenne des résidus est d'environ $6 \cdot 10^{-3}$, ce qui est très proche de zéro.

IV.4.2.5. Diagrammes de surface de réponse pour l'estimation des variables opérationnelles

La méthode de surface de réponse (RSM) a été employée pour générer des courbes de niveau en deux dimensions ainsi que des graphiques tridimensionnels, fournissant une représentation visuelle plus détaillée des interactions entre les paramètres étudiés (figure IV.6). Les niveaux de réponse sont interprétables grâce à l'échelle de couleurs utilisée dans le graphique 3D. Les zones en orange indiquent un pourcentage élevé d'élimination de l'AG25, correspondant à une augmentation simultanée des deux paramètres étudiés. À l'inverse, les zones en vert représentent une diminution de la dégradation de l'AG25, associée à une baisse des valeurs des paramètres.

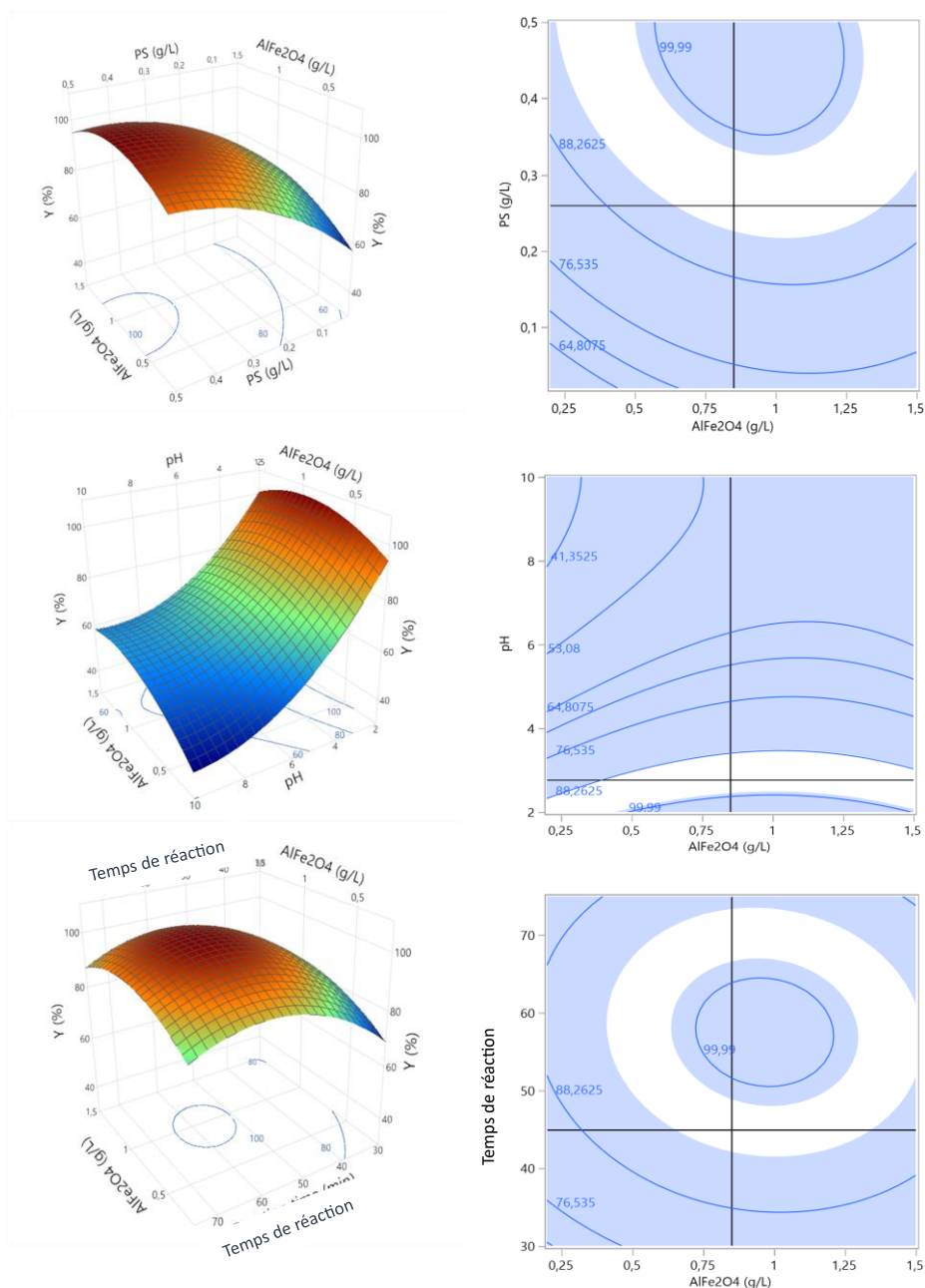


Figure IV. 6. Surfaces 3D et contours 2D de : (a) dosage initial de catalyseur et PS, (b) dosage initial de catalyseur et pH initial et (c) dosage initial de catalyseur et temps de réaction sur l'efficacité d'élimination de l'AG25. (PS= 0,29g/L, Catalyseur (AlFe_2O_4) =0,83g/L, pH=2,77, temps de réaction = 45min).

IV.4.2.6. Influence des facteurs opérationnels

a) Influence de la dose de catalyseur et d'oxydant

L'interaction entre le catalyseur AlFe_2O_4 et l'oxydant PS est présentée dans la figure IV.6 (a), montrant que l'élimination de l'AG25 atteint des taux d'efficacité allant jusqu'à 97 % avec des doses de catalyseur comprises entre 0,2 et 0,83 g/L. Cette efficacité élevée s'explique par l'augmentation du nombre de sites actifs disponibles et la concentration accrue d'ions Fe présents à la surface du catalyseur [36]. Cependant, au-delà de 0,83 g/L, on observe un ralentissement du processus photocatalytique, probablement dû à la saturation des sites actifs et à l'effet écran provoqué dans la suspension, ainsi qu'à l'effet de capture des radicaux par les ions ferreux. En présence de AlFe_2O_4 , la génération d'espèces réactives, telles que les radicaux sulfate ($\text{SO}_4^{\cdot-}$) et hydroxyle (HO^{\cdot}), responsables du mécanisme de dégradation, est proportionnelle à la concentration de persulfate, variant de 0,02 à 0,5 g/L [27]. Ces résultats mettent en évidence l'effet synergique du système $\text{AlFe}_2\text{O}_4/\text{PS}/\text{UV-Vis}$.

b) Influence du pH

Le pH joue un rôle déterminant dans la dégradation photocatalytique des polluants organiques. L'impact de ce paramètre sur l'activation du persulfate par le catalyseur a été évalué, comme présenté dans la figure IV.6 (b). Les résultats obtenus pour des valeurs de pH allant de 2 à 10 ont montré des variations notables de l'efficacité d'élimination. En particulier, dans des conditions acides avec un pH inférieur à 3, l'efficacité d'élimination atteignait plus de 94 %, révélant une meilleure performance dans ce milieu. À l'inverse, à un pH naturel d'environ 6, l'efficacité est réduite de 68 %, et à 57 % pour un pH alcalin de 10. Ces variations démontrent clairement l'influence marquée du pH sur l'efficacité du procédé.

D'une part, le pH influence l'état du polluant dans la solution, ce qui affecte son comportement chimique [7]. Lorsqu'un polluant est présent sous forme moléculaire, il tend à être hydrophobe, ce qui signifie qu'il a une faible affinité pour l'eau et se concentre principalement à l'interface entre la cavité et l'eau. Cette disposition rend le polluant plus accessible aux attaques des radicaux HO^{\cdot} . En revanche, lorsque le polluant existe sous forme ionique, il est intrinsèquement hydrophile, c'est-à-dire qu'il a une forte affinité pour l'eau. Cette hydrophilicité signifie qu'il est plus soluble dans l'eau et se disperse davantage dans la solution, ce qui peut rendre l'attaque par les radicaux HO^{\cdot} moins efficace, car le polluant est moins concentré à l'interface où l'oxydation

est plus probable. Dans un milieu acide, la substance colorante passe d'une forme ionique à une forme moléculaire et devient moins hydrophile, ce qui explique le taux élevé d'élimination. D'une autre part, un environnement acide favorise la libération des ions Fe^{2+} des nanoferrites, ce qui entraîne une production accrue de radicaux comme le $\text{SO}_4^{\bullet-}$ et HO^{\bullet} . En revanche, lorsque le pH dépasse 3, les ions Fe^{2+} et Fe^{3+} ont tendance à se précipiter et à former des complexes avec des hydroxyde ferrique comme le $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$ et $\text{Fe}(\text{OH})_3$, ce qui conduit à leur immobilisation créant des barrières électroniques qui diminuent l'efficacité du traitement [37,36]. De plus, le radical $\text{SO}_4^{\bullet-}$ présente une meilleure stabilité en milieu acide, tandis qu'en milieu alcalin, il se converti en radical HO^{\bullet} dont la capacité oxydante est relativement plus faible. En outre, la durée de vie des radicaux $\text{SO}_4^{\bullet-}$ et HO^{\bullet} est plus courte en milieu alcalin qu'en milieu acide [38].

c) Influence du temps de réaction

L'étude du temps de réaction, qui s'étend de 30 à 75 minutes, est illustrée dans la figure IV.6 (c). Les résultats indiquent une augmentation du taux d'élimination en fonction du temps de contact. Après 45 minutes de réaction, un plateau est observé. Ce plateau indique la saturation du catalyseur, ce qui suggère que l'activité catalytique se stabilise et demeure constante à ce stade.

IV.4.2.7. Processus d'optimisation pour l'élimination d'AG25

L'optimisation des paramètres du processus est essentielle pour améliorer l'efficacité d'élimination de l'AG25, en se basant sur le modèle mathématique développé. Pour cela, les variables expérimentales ont été ajustées à des valeurs se situant dans les plages définies dans le tableau IV.4, tandis que la réponse ciblée a été fixée au niveau le plus élevé possible. Les conditions optimales identifiées étaient les suivantes : concentration de $[\text{AlFe}_2\text{O}_4]$ à 0,83 g/L, concentration de $[\text{PS}]$ à 0,3 g/L, un pH de 3, et un temps de réaction de 45 minutes. Ces conditions ont ensuite été testées pour valider la prédiction du modèle quadratique, qui estimait un taux d'élimination de 97 %. Comme l'indique le tableau IV.7, les résultats obtenus expérimentalement ont révélé un taux d'élimination maximal de 96 %, ce qui correspond de près à la prédiction. Cette concordance entre les résultats expérimentaux et les prévisions du modèle démontre une fois de plus sa capacité à prévoir avec précision l'efficacité maximale du processus d'élimination du colorant AG25.

Tableau IV. 7. Valeurs optimales des paramètres du processus $\text{AlFe}_2\text{O}_4/\text{PS}/\text{UV-Vis}$.

Paramètres	Dose du catalyseur (g/L)	Dose de l'oxydant (g/L)	pH	Temps de réaction (min)	Taux d'élimination (%)	
					Prédit	Expérimental
Valeurs prédites	0,83	0,29	2,77	44,97	97	96
Valeurs ajustées	0,83	0,3	3	45		

IV.4.2.8. Performances catalytiques du système $\text{AlFe}_2\text{O}_4/\text{PS}/\text{UV-Visible}$.

Les solutions aqueuses du colorant AG25 ont été traitées dans des conditions optimales, déterminées à partir de la méthodologie de surface de réponse (RSM), afin d'évaluer l'activation catalytique du persulfate par AlFe_2O_4 sous irradiation UV-Vis (figure IV.7).

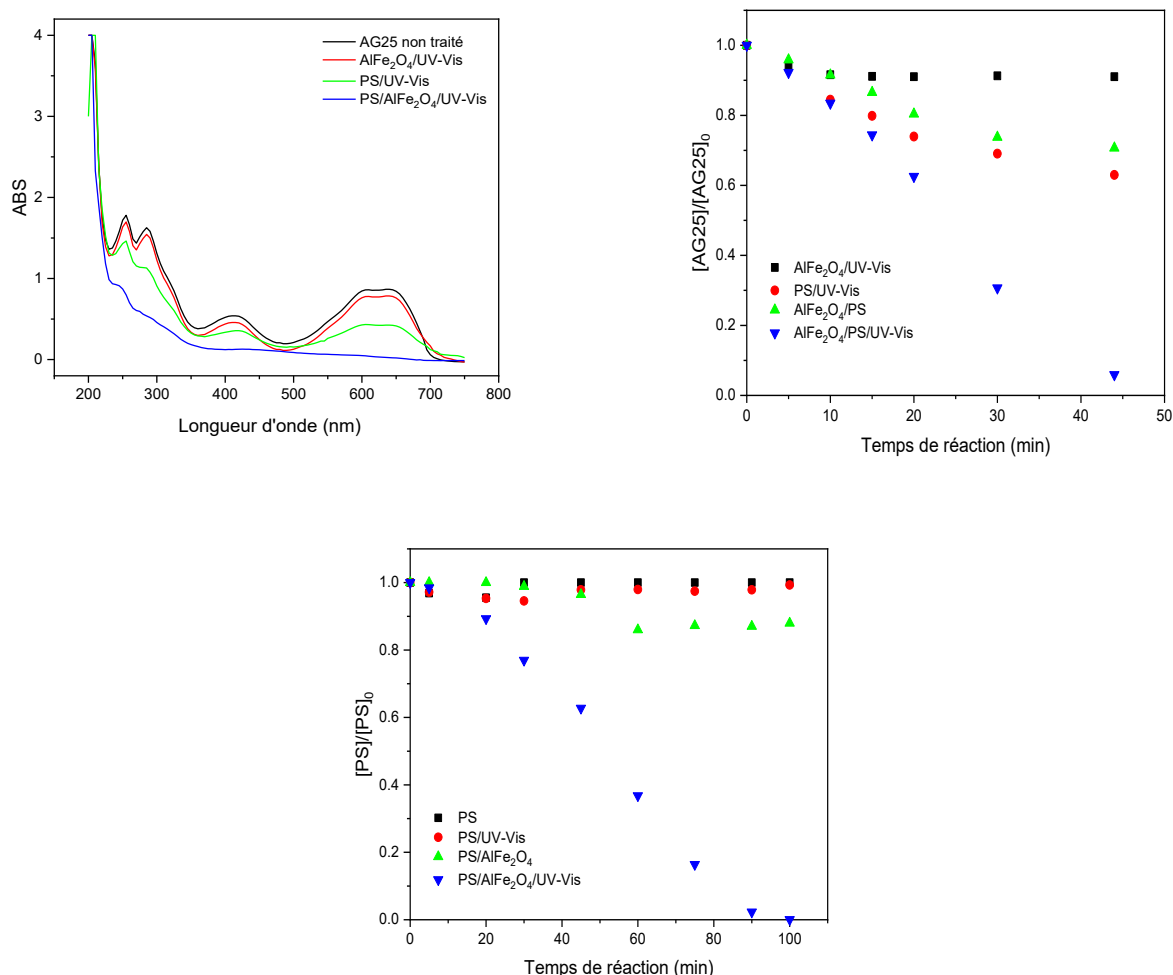


Figure IV. 7. (a) Spectres UV-Vis de l'AG25, (b) efficacité d'élimination de l'AG25 et (c) pourcentage de PS restant sous les traitements $\text{AlFe}_2\text{O}_4/\text{UV-Vis}$, $\text{PS}/\text{UV-Vis}$, $\text{PS}/\text{AlFe}_2\text{O}_4$ et $\text{AlFe}_2\text{O}_4/\text{PS}/\text{UV-Vis}$. ($\text{PS} = 0,3\text{g/L}$, Catalyseur (AlFe_2O_4) = $0,83\text{g/L}$, $\text{pH} = 3$, temps de réaction = 45min).

L'analyse spectrophotométrique UV-Visible, illustrée dans la figure IV.7 (a), a été effectuée sur des échantillons traités avec différents systèmes : $\text{AlFe}_2\text{O}_4/\text{UV-Vis}$, $\text{PS}/\text{UV-Vis}$ et $\text{AlFe}_2\text{O}_4/\text{PS}/\text{UV-Vis}$. Le spectre de l'AG25 non traité a révélé plusieurs bandes d'absorption dans les régions ultraviolette et visible. Plus précisément, des pics distincts ont été observés à 255 nm et 290 nm, attribués aux cycles benzéniques et aux cycles portant des groupes sulfoniques (SO_3^{2-}), ainsi qu'au groupe anthraquinone. De plus, dans le domaine visible, des bandes d'absorption à 410 nm, 610 nm et 643 nm ont été détectées, représentant divers éléments de la structure moléculaire du colorant et du chromophore, incluant la liaison N.

Les systèmes $\text{AlFe}_2\text{O}_4/\text{UV-Vis}$ et $\text{PS}/\text{UV-Vis}$ n'ont pas atteint le niveau de décoloration souhaité, démontrant une performance inadéquate. En revanche, la combinaison $\text{AlFe}_2\text{O}_4/\text{PS}/\text{UV-Vis}$ a permis une décoloration complète, réduisant de manière significative les niveaux d'absorbance dans les spectres UV et visible. Ce résultat indique de manière concluante la dégradation de composants clés tels que la structure benzénique, l'anthraquinone et la liaison azoïque dans le chromophore [39]. Notamment, seules de faibles bandes d'absorption persistent en dessous de 250 nm, attribuées à des composés inorganiques résiduels et à des molécules organiques de faible poids moléculaire. L'interaction synergique entre l'oxydant et le catalyseur sous irradiation UV-Vis résulte de plusieurs réactions et mécanismes décrits dans la section suivante. La figure IV.7 (b) illustre que l'élimination de l'AG25 avec le catalyseur seul sous 45 minutes d'irradiation n'atteint que 9 %, ce qui indique l'efficacité limitée des nanoparticules d' AlFe_2O_4 à éliminer l'AG25. Ce constat indique également que l'effet d'adsorption du catalyseur est négligeable dans les conditions expérimentales testées. Ces observations corroborent les résultats de travaux antérieurs, où l'utilisation de nanoferrites seuls n'a pas conduit à des taux d'élimination significatifs lors d'une exposition à la lumière [33,40]. L'excitation lumineuse d'un matériau photocatalytique génère des paires électron-trou (eq. (IV.4)). Cependant, ces paires ont tendance à se recombiner rapidement [41] (eq. (IV.5)), ce qui conduit à une faible efficacité du processus photocatalytique.



Le système $\text{PS}/\text{UV-Vis}$ a permis d'éliminer 51 % de l'AG25 selon l'eq. (IV.6), avec une décomposition minimale du PS (Fig. 5c).



Cependant, pour améliorer l'efficacité du processus, le PS a été couplé au catalyseur AlFe_2O_4 . Dans un premier temps, la combinaison oxydant/catalyseur a été testé dans l'obscurité, entraînant un taux d'élimination de 45 %. Par la suite, la même expérience a été menée sous lumière UV-Vis, où le taux d'élimination a atteint un impressionnant 96 % en seulement 45 minutes. Il est à noter que le pourcentage de PS restant était de 60 % (figure IV.7 (c)), ce qui indique que le PS a été efficacement décomposé en présence du catalyseur AlFe_2O_4 sous la lumière. En outre, il a été observé que après 100 minutes, le PS était complètement décomposé. Cela met en évidence l'activation catalytique du PS par les nanoferrites d' AlFe_2O_4 , qui a effectivement initié le processus photocatalytique.

IV.4.2.9. Identification des espèces réactives

Dans cette section, un certain nombre d'expériences ont été menées avec l'AG25 afin d'étudier le mécanisme responsable de l'activité photocatalytique du système $\text{AlFe}_2\text{O}_4/\text{PS}/\text{UV}$ -visible. L'effet des piègeurs des espèces réactives est illustré dans la figure IV.8.

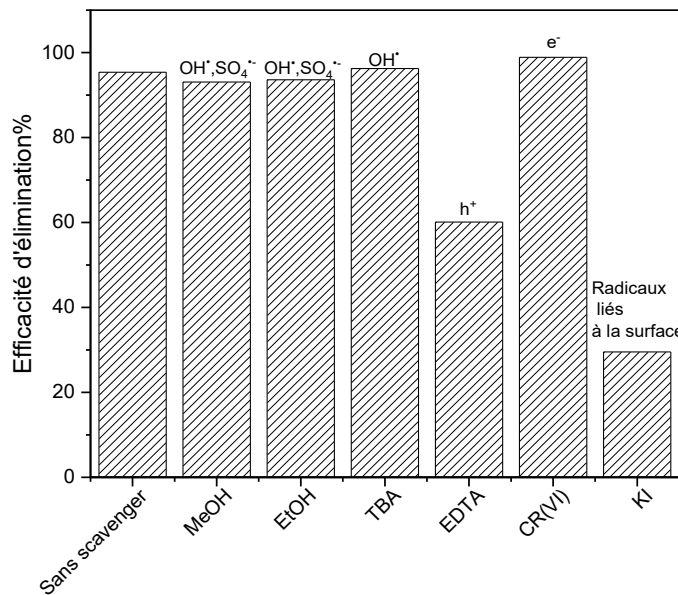


Figure IV. 8. Effets des piègeurs sur l'activité photocatalytique du système $\text{AlFe}_2\text{O}_4/\text{PS}/\text{UV}$ -Vis. ($\text{PS}=0,3\text{g/L}$, Catalyseur (AlFe_2O_4) = $0,83\text{g/L}$, $\text{pH}=3$, temps de réaction = 45min).

a) Effet des agents piègeurs de radicaux

Dans les systèmes catalytiques activés par le persulfate, deux types principaux de radicaux oxydants sont couramment impliqués : les radicaux hydroxyles (HO^\bullet) et les radicaux sulfates ($\text{SO}_4^{\bullet-}$) [5]. Ces espèces réactives jouent un rôle crucial dans le processus d'oxydation des polluants. Afin d'évaluer leur contribution spécifique à la dégradation de l'AG25 dans le système $\text{AlFe}_2\text{O}_4/\text{PS}/\text{UV-Vis}$, des expériences de piégeage ont été réalisées. Pour ce faire, des substances telles que le méthanol et l'éthanol, piègeurs des radicaux HO^\bullet et $\text{SO}_4^{\bullet-}$, ainsi que le tert-butanol, un piègeur spécifique des radicaux HO^\bullet , ont été utilisées. Comme indiqué dans la figure IV. 8, aucune inhibition n'a été observée en présence de ces alcools, ce qui suggère que les radicaux libres n'étaient pas présents dans la solution d'AG25 ou n'ont pas été détectés.

Nous proposons que les radicaux responsables dans le processus photocatalytique soient majoritairement générés à la surface du catalyseur, où ils interagissent directement avec les molécules d'AG25 adsorbées ainsi que leurs intermédiaires. Afin de tester cette hypothèse, nous avons utilisé le KI comme piègeur, étant donné qu'il réagit spécifiquement avec les radicaux localisés en surface [42]. Comme illustré à la figure IV. 8, l'ajout de 10 mM de KI dans le système $\text{AlFe}_2\text{O}_4/\text{PS}/\text{UV-Visible}$ a entraîné une baisse marquée de l'efficacité de dégradation, passant de 95 % à 30 %. Cette diminution est attribuée à l'effet du KI sur les sites d'adsorption de l' AlFe_2O_4 , ce qui a entravé l'action des radicaux présents en surface ($\text{SO}_4^{\bullet-}$ et HO^\bullet), mettant en évidence leur rôle fondamental dans le mécanisme de dégradation. Des observations comparables ont été faites par Wu et al.[43], qui ont examiné l'activation du PMS par la pérovskite LaFeO_3 supportée sur Al_2O_3 pour la dégradation du colorant AO7. Dans cette étude, ni le méthanol, de nature hydrophile, ni le tert-butanol n'ont pu inhiber efficacement ces radicaux, suggérant que ceux-ci étaient liés à la surface. Les chercheurs ont suggéré un mécanisme possible de dégradation en plusieurs étapes : (i) une certaine quantité de molécules d'AO7 présentes en solution est adsorbée à la surface du catalyseur $\text{LaFeO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, (ii) des radicaux $\text{SO}_4^{\bullet-}$ liés à la surface sont générés par une réaction redox $\text{Fe(II)}/\text{Fe(III)}$ à cette surface, et (iii) ces radicaux $\text{SO}_4^{\bullet-}$ fixés dégradent directement les molécules d'AO7 adsorbées. Huang et al [30] ont mené une étude sur la dégradation du vert malachite via l'activation du persulfate avec un composite de $\text{CuFe}_2\text{O}_4@$ biochar. Ils ont constaté que l'éthanol (EtOH) n'avait aucun impact, probablement en raison de sa nature hydrophile, qui l'empêche de s'adsorber sur la surface de $\text{CuFe}_2\text{O}_4@$ BC. Ainsi, les auteurs ont proposé que les radicaux $\text{SO}_4^{\bullet-}$ formés étaient fixés à la surface du $\text{CuFe}_2\text{O}_4@$ BC. De plus, dans l'étude réalisée par Ahmadi et al.[44], l'ajout de 10 mM de KI a diminué la vitesse de dégradation du Benzotriazole (BTA) de 44,3 % dans

le système UV/ TiO_2 /PS et de 41,8 % dans le système UV/ TiO_2 /PMS, par rapport à l'expérience témoin sans KI. Ces résultats ont indiqué que les radicaux fixés à la surface ($\text{SO}_4^{\cdot-}$ et HO^{\cdot}) jouaient un rôle majeur, représentant près de 50 % de la dégradation du BTA durant le processus photocatalytique, surtout en présence d'accepteurs d'électrons comme le PS et le PMS dans le système UV/ TiO_2 . Une autre étude menée par Zhang et al. [42] a révélé qu'en utilisant 10 mM de KI pour piéger les radicaux fixés à la surface, l'efficacité de la dégradation tombait à moins de 10 %. Ces résultats confirment l'existence de radicaux fixés à la surface et soulignent leur rôle crucial dans la dégradation du sulfaméthoxazole (SMX) et du N4-acétyl-sulfaméthoxazole (NSMX) dans le système biochar/PDS.

Plusieurs études ont indiqué que les radicaux sulfate ($\text{SO}_4^{\cdot-}$) sont les espèces prédominantes à un pH inférieur à 7 [45]. Étant donné que notre traitement s'est déroulé à un pH de 3, on peut supposer que même si des radicaux hydroxyles sont produits, ils ne sont présents qu'en petites quantités et sont probablement adsorbés à la surface du photocatalyseur, formant ainsi des radicaux hydroxyles fixés à la surface. Le pH joue un rôle essentiel dans la détermination de l'espèce radicalaire dominante : les radicaux sulfate sont majoritaires en milieu acide, tandis que les radicaux hydroxyles prédominent à mesure que le pH augmente.

b) Effet des piègeurs d'électrons et de trous

Des informations supplémentaires sur les types de réactions photocatalytiques peuvent être obtenues en analysant l'influence de divers piègeurs d'électrons et de trous sur le taux de dégradation de l'AG25 (figure IV.8). Ainsi, le dichromate de potassium ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 0,5 mM) a été utilisé en tant que piègeur d'électrons pour étudier le processus de transfert d'électrons. L'ajout de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ dans le système AlFe_2O_4 /PS/UV-visible n'a pas inhibé la décomposition de l'AG25 ; au contraire, la décoloration a atteint 100 %, ce qui suggère que le système repose probablement sur un transfert direct d'électrons à la surface du catalyseur plutôt qu'en phase liquide [46]. Les travaux de Zhou et al. [47] ainsi que de Huang et al. [46] ont montré des résultats similaires concernant la dégradation de BPA dans les systèmes Cu- N_4 /C-B/PMS et $\text{Fe}_{0.15}\text{Mn}_{0.85}\text{O}_2$ /PMS, respectivement, avec une inhibition négligeable observée après l'ajout de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

De plus, l'EDTA a été utilisé pour inhiber les trous positifs photogénérés (h^+) du catalyseur AlFe_2O_4 , afin de confirmer l'activation par la lumière UV-visible via la génération de paires électron-trou. Comme le montre la figure IV .8, l'ajout d'EDTA à une concentration de 10 mM entraîne une réduction d'environ 40 % de l'efficacité de dégradation. Cela indique que les trous

positifs jouent un rôle clé dans le mécanisme photocatalytique. Ainsi, nous pouvons confirmer que les électrons sont effectivement capturés par le persulfate, ce qui conduit à son activation. Concernant le mécanisme d'action des trous positifs, deux hypothèses peuvent être envisagées. D'une part, les trous positifs pourraient oxyder directement le colorant AG25 et ses intermédiaires. D'autre part, ils pourraient réagir avec les molécules d'eau pour générer des radicaux hydroxyles ($\text{HO}\cdot$) adsorbés à la surface du photocatalyseur, qui pourraient ensuite participer à la dégradation du colorant. Pour démontrer que les trous positifs (h^+) sont essentiels à la photocatalyse, Zheng et al.[48] ont étudié la dégradation de la ciprofloxacine en utilisant le composite $\text{GO}/\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3/\text{BiOCl}$. L'ajout d'EDTA a entraîné une réduction d'environ 50 % de l'efficacité de dégradation.

En résumé, les radicaux $\text{SO}_4^{\cdot-}$ adsorbés à la surface, ainsi que les trous positifs, jouent un rôle dominant dans le système $\text{AlFe}_2\text{O}_4/\text{PS}/\text{UV-Vis}$.

IV.4.2.10. Mécanisme catalytique

En se basant sur les résultats expérimentaux obtenus, le mécanisme proposé pour l'élimination de l'AG25 est présenté dans la figure IV.9.

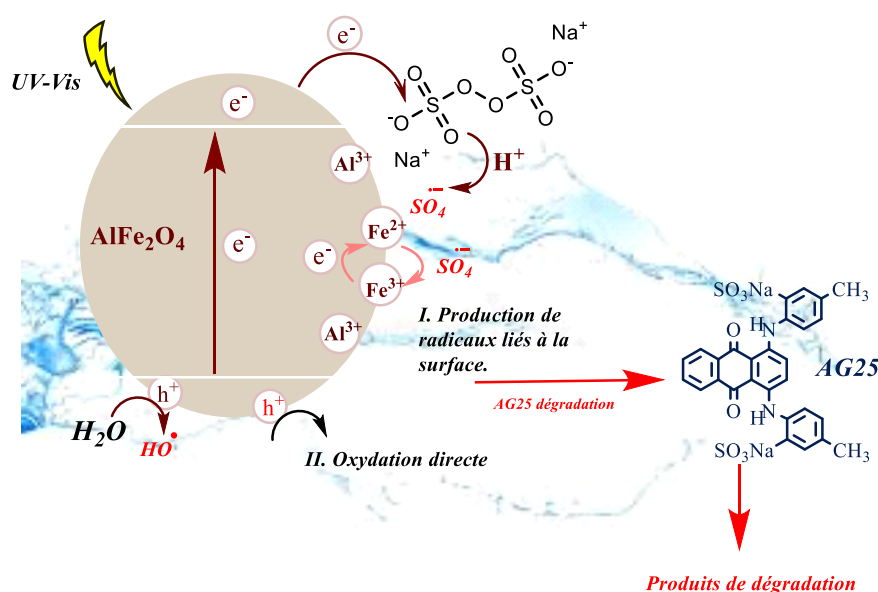


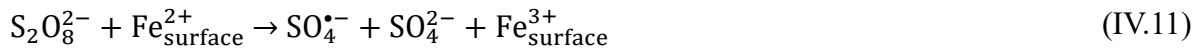
Figure IV. 9. Mécanisme catalytique pour l'élimination de l'AG25 dans le système $\text{AlFe}_2\text{O}_4/\text{PS}/\text{UV-Vis}$.

L'excitation de la surface d' AlFe_2O_4 par la lumière entraîne la libération de trous et d'électrons photogénérés (eq. (IV.4)). Le catalyseur agit en tant que donneur d'électrons et interagit avec le

persulfate ($S_2O_8^{2-}$) dans un environnement acide, provoquant sa décomposition en radicaux sulfate (eqs. (IV.7) et 8). Parallèlement, les trous générés par la lumière réagissent avec l'eau pour former des radicaux hydroxyles adsorbés à la surface (eq. (IV.9)), et peuvent également réagir directement avec l'AG25 et ses intermédiaires (eq. (IV.10)) [49,50].



À un pH d'environ 3, les ions Fe^{3+} et Fe^{2+} fixés à la surface solide initient une réaction hétérogène [49]. Les ions Fe^{3+} peuvent capter des électrons photogénérés, ce qui conduit à leur transformation en ions Fe^{2+} (eq. (IV.11)). Ce cycle d'oxydation et de réduction favorise le transfert d'électrons entre les ions Fe^{2+} et Fe^{3+} . Dans ces conditions, un mécanisme d'activation supplémentaire du persulfate est envisageable, impliquant la réaction entre les ions $S_2O_8^{2-}$ et les ions Fe^{2+} structuraux présents dans les nanoferrites (eq. (IV.12)). Ces réactions de surface favorisent la génération de radicaux $SO_4^{\bullet-}$ adsorbés. Par conséquent, les ions Fe^{2+} et Fe^{3+} à la surface du catalyseur catalysent la réaction avec le persulfate, entraînant la formation d'un nouveau système photocatalytique de type Fenton.



Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par Cai et al.[33], qui ont étudié le traitement du colorant azoïque Orange II à l'aide du système Vis/ $ZnFe_2O_4$ /PS. Ils ont proposé que le PS interagisse avec les ions Fe^{2+} présents dans la structure spinelle, lesquels seraient ensuite régénérés à partir des ions Fe^{3+} grâce à une réaction de réduction électronique. Par conséquent, la présence de grandes quantités de nanoferrites permettrait de générer davantage d'électrons, facilitant ainsi la régénération des ions Fe^{2+} . Des travaux de Hareendran et al. [51] corroborent ces observations en démontrant que l'activation du persulfate par des nanoferrites spinelles améliore la dégradation des chlorophénols. De même, l'utilisation de nanospinelles comme

catalyseurs hétérogènes a permis de renforcer le potentiel oxydant des réactions de type Fenton pour la dégradation des composés organiques. Ces réactions se fondent sur l'ajout de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) qui réagit avec les ions Fe^{2+} et Fe^{3+} à la surface des ferrites, générant ainsi des radicaux hydroxyles [19]. Par ailleurs, Chahar et al. [52] ont exploité les ions ferreux contenus dans les nanoferrites pour mettre en place un système de type Fenton reposant sur un mécanisme photocatalytique.

Dans le cas de nanoferrites de type MFe_2O_4 , la présence d'ions Fe^{2+} peut être attribuée au phénomène de saut électronique. Ong et al. [53] ont montré que la répartition des cations M^{2+} dans la structure cristalline affecte plusieurs propriétés physico-chimiques telles que la magnétisation, l'activité catalytique et la conductivité électrique. Cette influence résulte des transitions électroniques entre les états de valence des cations métalliques occupant les sites tétraédriques et octaédriques [54]. Selon Sathishkumar et al. [55], ce mécanisme de saut, couramment observé dans les ferrites et facilité par les échanges de charge entre les ions Fe^{2+} et Fe^{3+} dans les sites octaédriques, explique le processus de conduction. Par ailleurs, une autre étude a suggéré que ce saut dans la structure spinelle serait dû à un excès d'électrons sur les ions oxygène insaturés, qui se lient aux ions ferriques (Fe^{3+}) pour former des ions ferreux (Fe^{2+}) [35,56].

L'efficacité catalytique des nanoferrites de type spinelle dépend principalement des ions métalliques présents dans les sites octaédriques actifs, ainsi que des interactions synergiques entre ces ions. D'après l'étude de Miller, certains ions métalliques ont une forte affinité pour ces sites octaédriques, suivant l'ordre de préférence : $\text{Cr}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Mn}^{3+} > \text{Al}^{3+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Mn}^{2+}$ [57]. Par conséquent, le rôle des ions Al^{3+} dans le mécanisme d'élimination de l'AG25 ne doit pas être négligé. Plusieurs recherches ont souligné l'importance capitale de ces ions dans les processus catalytiques. Ahmad Abuilaiwi et al. [44] ont démontré que l'augmentation de la concentration en Al^{3+} ralentit significativement la recombinaison des électrons (e^-) et des trous (h^+), ce qui accroît la disponibilité des charges nécessaires aux réactions d'oxydoréduction à la surface des nanoparticules. De plus, Zhong et al. [58] ont exploré le rôle du système $\text{Al}^{3+}/\text{CuF}_2\text{O}_4$ comme catalyseur dans l'activation du peroxymonosulfate (PMS) pour la dégradation de la tétracycline. Leur recherche a montré que les ions Al^{3+} jouent un rôle clé dans plusieurs aspects : (i) amélioration de la surface spécifique du catalyseur, (ii) l'accroissement du nombre de sites actifs, (iii) la meilleure dispersion des espèces de fer et l'accélération de la conversion de Fe^{3+} en Fe^{2+} , (iv) la stabilisation des ions fer et cuivre pour minimiser leur

lessivage, et (v) le rôle d'accepteur d'électrons facilitant la conduction électronique entre le persulfate et le polluant, améliorant ainsi l'activité catalytique.

En conclusion, l'exposition simultanée du système AlFe_2O_4 et du persulfate à une irradiation UV-Vis a permis de mettre en lumière la synergie de ces deux composants, aboutissant à une élimination efficace du colorant anthraquinonique AG25 (eq. (IV.13)).



IV.4.3. Tests de toxicité aiguë

Des essais de toxicité utilisant des bactéries *Vibrio-fischeri* ont été réalisés afin d'évaluer l'efficacité des différents systèmes dans le traitement du colorant Vert Acide 25. Quatre systèmes ont été évalués : AG25 non traité, persulfate seul, nanoferrites (AlFe_2O_4) seules, et une combinaison de PS et de nanoferrites, comme le montre la figure IV.10. Les traitements ont été étudiés en présence de la lumière UV-Vis.

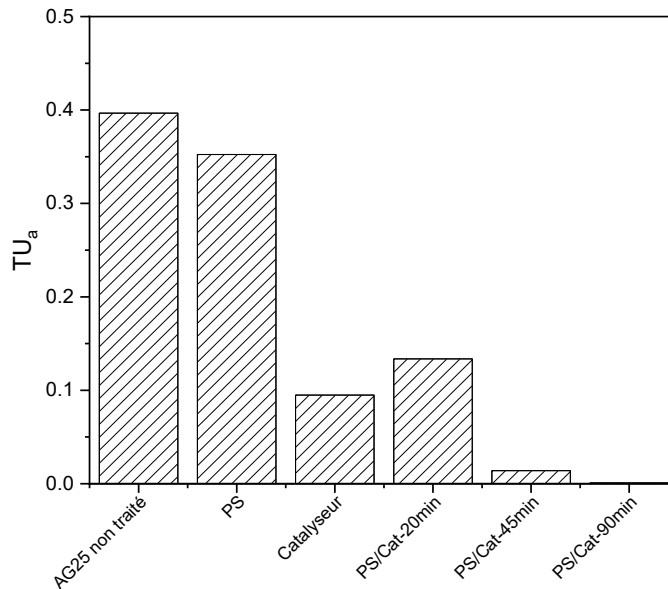


Figure IV. 10. Valeurs de toxicité aiguë *Microtox*® représentées en TU_a (100/EC50) pour AG25 non traité et sous différents systèmes de traitement. (PS= 0,3g/L, Catalyseur (AlFe_2O_4) =0,83g/L, pH=3, temps de réaction= 45min).

Dans un premier temps, la toxicité de l'AG25 non traité a été mesurée à 0,4 unité toxique (TU_a). Cependant, l'exposition à l'AG25 a provoqué une inhibition de 21,44 % de l'activité des bactéries *V. fischeri* après 15 minutes d'exposition.

L'ajout de persulfate seul n'a pas entraîné une diminution notable de la toxicité, avec une valeur résiduelle de 0,35 TU_a . En revanche, lorsque seules les nanoferrites d' AlFe_2O_4 ont été utilisées, la toxicité a considérablement chuté à 0,09 TU_a indiquant que ces nanoparticules sont potentiellement sûres pour les applications de traitement des eaux.

Par ailleurs, l'association du persulfate et les nanoferrites a montré une efficacité remarquable dans la réduction de la toxicité. Une TU_a de 0,13 a été observée à 20 minutes dans le système PS/catalyseur qui est plus élevée comparée à celle du catalyseur seul. Cela peut s'expliquer par la génération de sous-produits intermédiaires lors du processus de dégradation. Dans le cadre de l'activation du persulfate, plusieurs agents oxydants puissants sont produits dans le système et réagissent avec les molécules d'AG25, entraînant la formation de composés organiques intermédiaires. Certains produits formés par les réactions des radicaux seraient probablement phénoliques, qui sont généralement toxiques dans le test de toxicité Microtox. À 20 minutes, la réaction est toujours en cours, et il est probable qu'une concentration significative de ces intermédiaires toxiques soit présente dans le milieu réactionnel. Après 20 minutes, ces intermédiaires sont dégradés dans le système, et la toxicité diminue progressivement de manière significative atteignant une TU_a extrêmement basse de 0,014 après 45min d'irradiation UV-vis. Après une exposition prolongée de 90 minutes, la toxicité a été totalement éliminée. Ce résultat s'explique par la dégradation des molécules de colorant en composés plus petits et de faible poids moléculaire, lesquels peuvent potentiellement être utilisés par les micro-organismes comme sources nutritives, stimulant ainsi leur activité métabolique [59]. Ces observations indiquent que le système $\text{AlFe}_2\text{O}_4/\text{PS}/\text{UV-Vis}$ non seulement a augmenté l'efficacité de l'élimination du colorant anthraquinonique AG25, mais a également mis en évidence l'effet synergique entre AlFe_2O_4 et le persulfate dans le processus de détoxification. Cela souligne le potentiel des procédés d'oxydation avancée (POA) pour la décontamination efficace des effluents [60].

IV.4.4. Le recyclage et la réutilisation du catalyseur AlFe_2O_4

La capacité à recycler efficacement un catalyseur après une réaction photocatalytique est un critère clé pour son utilisation pratique. Les nanoparticules d' AlFe_2O_4 ont été réutilisées sur cinq cycles consécutifs pour l'élimination photocatalytique de l'AG25 dans des conditions optimales, comme illustré dans la figure IV.11.

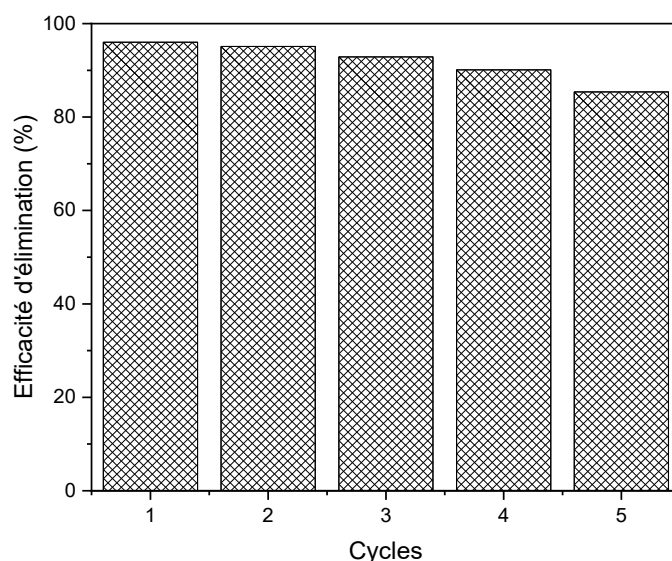


Figure IV. 11. Efficacité de l'élimination de l'AG25 dans des cycles consécutifs utilisant de l' AlFe_2O_4 recyclé. (PS= 0,3g/L, Catalyseur (AlFe_2O_4) =0,83g/L, pH=3, temps de réaction= 45min).

Les résultats dans la figure IV.11 montrent que l'efficacité catalytique est restée élevée tout au long des cycles, avec des taux d'élimination respectifs de 96 %, 95 %, 93 %, 90 % et 85 %. La diminution de 11 % observée après le cinquième cycle peut être attribuée à l'agglomération du catalyseur [30] et à l'encrassement de ses sites actifs par des résidus d'AG25 ou ses produits intermédiaires [34]. Le photocatalyseur a pu être séparé magnétiquement et réutilisé sans perte significative d'efficacité, ce qui fait du système $\text{AlFe}_2\text{O}_4/\text{PS}/\text{UV-Vis}$ un procédé durable et respectueux de l'environnement.

PARTIE (B) : TRAITEMENT THERMIQUE

Dans cette deuxième partie, les solutions d'AG25 ont été étudiées par activation thermique du persulfate en présence de AlFe_2O_4 . Nous avons d'abord examiné l'effet de la chaleur sur le persulfate seul afin de comprendre son potentiel d'activation thermique. Ensuite, l'efficacité de la combinaison persulfate-nanoferrites-chaleur a été explorée en suivant une planification expérimentale basée sur le plan optimal-I. Cette étude comparative se concentre sur la planification des expériences en utilisant les mêmes concentrations de nanoferrites et de persulfate, afin de maximiser l'efficacité de dégradation du colorant.

IV.5.1. Traitement thermique en présence du PS seul

IV.5.1.1. Effet de la température

L'effet de la température du persulfate seul a été étudié afin de comprendre l'influence de ce paramètre sur l'élimination du polluant AG25. Des températures de 30, 40, 50 et 60°C ont été sélectionnées pour évaluer la cinétique de réaction et l'efficacité du PS en l'absence d'activation supplémentaire. Les résultats obtenus sont représentés dans la figure IV.12.

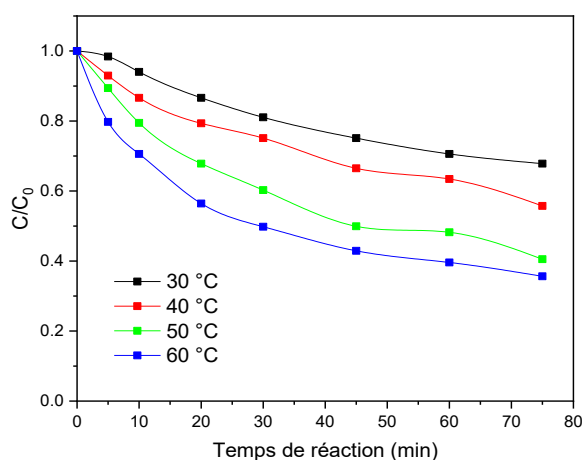


Figure IV. 12. Effet de la température en présence du PS. (PS= 0,3g/L, pH=6, temps de réaction= 75min).

Les résultats présentés dans la figure IV.12 montrent une augmentation significative du taux de dégradation de l'AG25, passant de 32 % à 30°C à 64 % à 60°C. Cette augmentation peut être attribuée à l'activation thermique du persulfate, qui entraîne une production importante de radicaux sulfates ($\text{SO}_4^{\bullet-}$) [61]. L'augmentation de la température favorise également les collisions moléculaires, qui accélèrent la rupture des liaisons du persulfate et, par conséquent,

la cinétique de la réaction [9]. Toutefois, ces pourcentages ne permettent pas une dégradation complète du colorant AG25. Par conséquent, une activation thermique en présence de persulfate et du catalyseur (AlFe_2O_4) a été envisagée pour améliorer davantage l'efficacité de la dégradation du polluant.

IV.5.2. Traitement thermique en présence de la combinaison PS/ AlFe_2O_4

IV.5.2.1. Cinétiques de décoloration de l'AG25 sous différentes conditions

Les différentes cinétiques, ainsi qu'une comparaison des valeurs des constantes de vitesse k du traitement thermique du colorant AG25 sous différents systèmes, sont présentées dans les figures IV.13 (a), (b) et (c). Les systèmes sont étudiés à 60°C .

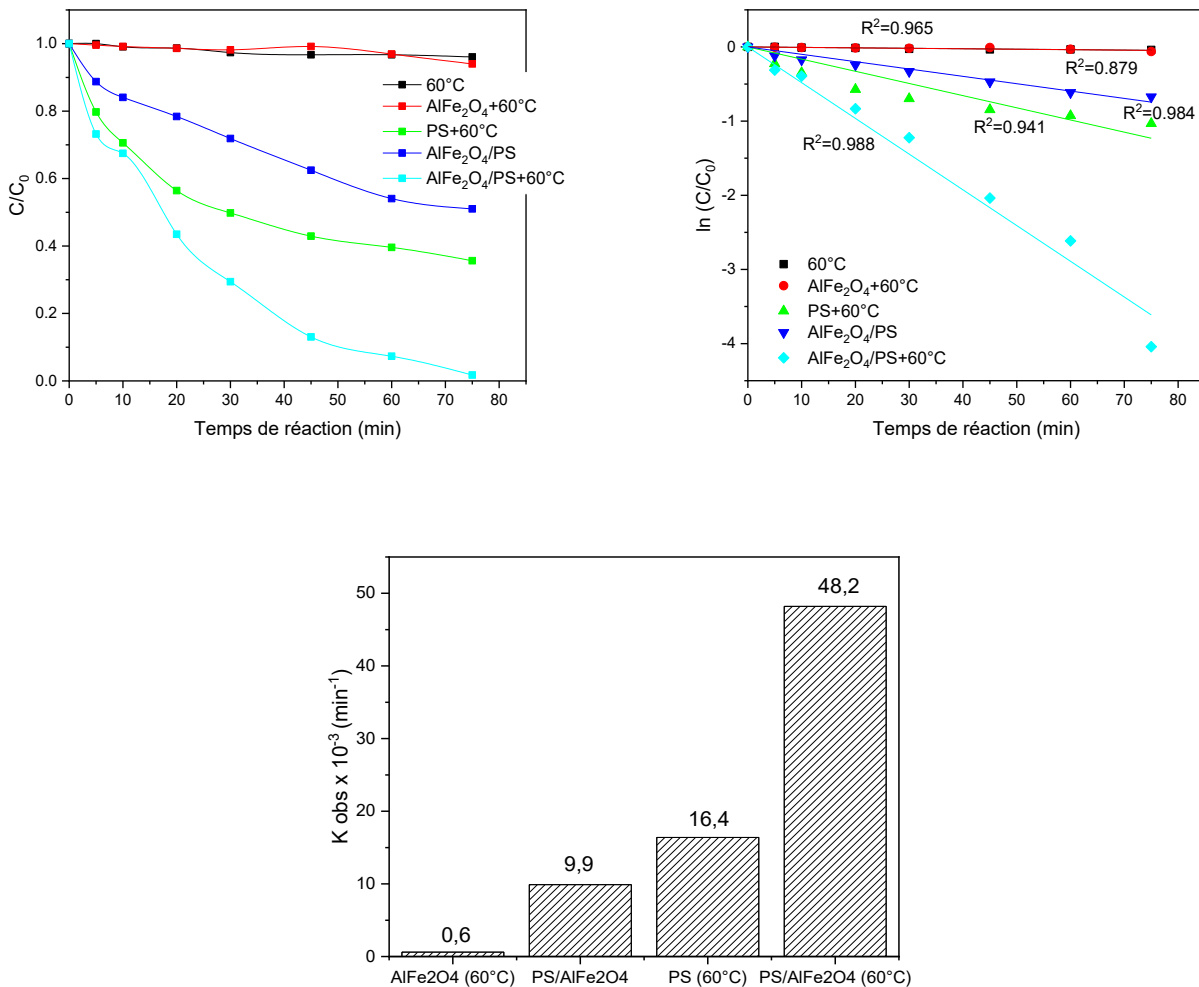


Figure IV. 13. (a) efficacité d'élimination de l'AG25, (b) Cinétiques du pseudo-premier ordre et (c) constantes de vitesse du pseudo-premier ordre dans les différents systèmes d'oxydation. ($\text{AlFe}_2\text{O}_4=0.83\text{g/L}$, $\text{PS}= 0,3\text{g/L}$, $\text{pH}=6$, temps de réaction= 75min, température= 60°C).

La figure IV.13 (a), montre que l'AG25 n'est pas influencé par la présence de chaleur et l'utilisation des nanoferrites seules qui n'a montré aucune élimination significative de l'AG25, avec seulement 15 % d'adsorption, ce qui est négligeable. En revanche, l'activation thermique du persulfate à 60°C a permis d'atteindre jusqu'à 64 % de taux de décoloration. En effet, le persulfate peut se décomposer en deux radicaux libres de sulfate ($\text{SO}_4^{\bullet-}$) après absorption de l'énergie thermique (Eq. (IV.14)) [62].



Cependant, lorsque le persulfate est utilisé en combinaison avec les nanoferrites d'Aluminium en absence de la chaleur, le pourcentage de décoloration n'était que de 54 %. Cette décoloration peu importante peut être attribuée à une interaction limitée entre les nanoferrites et le persulfate sans activation thermique adéquate, ce qui entrave la génération efficace de radicaux sulfate.

L'activation thermique du persulfate en présence de nanoferrites a conduit à une élimination de 99 % de l'AG25 en 75 minutes à pH naturel (figure IV.13 (a)). De plus, l'élimination de l'AG25 dans ces systèmes d'oxydation a suivi une cinétique de pseudo-premier ordre (figure IV.13 (b)), avec des valeurs de k de $0,0164 \text{ min}^{-1}$ pour le système chaleur/PS, $0,0099 \text{ min}^{-1}$ pour le système $\text{AlFe}_2\text{O}_4/\text{PS}$ et $0,0482 \text{ min}^{-1}$ pour le système $\text{AlFe}_2\text{O}_4/\text{chaleur}/\text{PS}$ (figure IV.13 (c)). Cette efficacité élevée d'élimination du colorant AG25 dans le système $\text{AlFe}_2\text{O}_4/\text{chaleur}/\text{PS}$ est due à l'effet synergique entre l'oxydant PS, le catalyseur AlFe_2O_4 et la chaleur. Ainsi, nous avons calculé le pourcentage de synergie entre AlFe_2O_4 et la chaleur lors de l'activation du PS suivant l'équation suivante :

$$S(\%) = \frac{k_{\text{AlFe}_2\text{O}_4/\text{chaleur}/\text{PS}} - (k_{\text{chaleur}/\text{PS}} + k_{\text{AlFe}_2\text{O}_4/\text{PS}})}{k_{\text{AlFe}_2\text{O}_4/\text{chaleur}/\text{PS}}} \times 100 \quad (\text{IV.15})$$

Où :

$$\begin{cases} S > 0, & \text{indique un effet synergique} \\ S = 0, & \text{indique un effet cumulatif} \\ S < 0, & \text{indique un effet compétitif} \end{cases}$$

Dans cette équation, k représente les coefficients de cinétique de décoloration de l'AG25 dans les systèmes d'activation séparés (chaleur/PS et $\text{AlFe}_2\text{O}_4/\text{PS}$) et combiné ($\text{AlFe}_2\text{O}_4/\text{chaleur}/\text{PS}$). Le degré de synergie catalytique-thermique de $\text{AlFe}_2\text{O}_4/\text{PS}/\text{chaleur}$ a été calculé à 83,26 %, suggérant un effet synergique efficace dans ce processus plutôt qu'un phénomène cumulatif. Un résultat similaire dans l'étude de Zhou et al. [9], ou le degré de synergie dans le système $\text{MnO}_2/\text{chaleur}/\text{PS}$ a été trouvé de 88,62%. Le PS n'a pas pu être activé efficacement dans

l'application séparée de AlFe_2O_4 et de la chaleur, mais la combinaison des deux approches a produit un effet synergique positif. Il est à noter que la chaleur est une méthode viable pour activer le PS [1,4], ce qui pourrait provoquer la fission de la liaison O-O dans la structure du persulfate pour former les radicaux sulfates selon l'équation (14). En outre, la chaleur pourrait accélérer significativement le taux de réaction en augmentant la collision moléculaire [9], permettant à plus de AlFe_2O_4 de réagir avec le PS pour produire des radicaux actifs via la réaction entre les ions ferreux Fe^{2+} présents sur la surface du AlFe_2O_4 , (Eq. (IV.16))



De plus, les radicaux sulfates se transforment rapidement en radicaux hydroxyles pendant le processus thermique, conformément à l'équation suivante [10] :



Par conséquent, les effets synergiques entre $\text{AlFe}_2\text{O}_4/\text{PS}$ et l'énergie thermique ont permis une élimination efficace de l'AG25.

IV.5.2.2. Optimisation du processus par plan d'expériences

Le processus d'élimination du colorant AG25 par l'activation thermique du système $\text{AlFe}_2\text{O}_4/\text{PS}$ a été étudiée par RSM-plan optimal-I avec l'assistance du logiciel Design Expert. Cinq facteurs prédéterminés, y compris la dose de catalyseur, la dose du persulfate, le pH, la température et le temps de réaction ont été étudiés (tableau IV.8).

Tableau IV. 8. *Domaine expérimental et niveaux des variables indépendantes du processus.*

Variable indépendante	Unité	Facteur	Gamme et niveau des valeurs codées et réelles		
			-1	0	+1
Dose de AlFe_2O_4	g/L	A	0,2	0,85	1,5
Dose de PS	g/L	B	0,02	0,26	0,5
pH initial	/	C	2	6	10
Température		D	30	45	60
Temps de réaction	min	E	30	52,5	75

Les différents facteurs étudiés ont été testés au cours de 30 expériences pour obtenir le modèle final à l'aide du logiciel mentionné. Le tableau IV.9 résume la conception expérimentale de l'élimination du AG25 par le système $\text{AlFe}_2\text{O}_4/\text{PS}$ sous l'effet de la chaleur ainsi que les résultats obtenus expérimentalement et prédites par le logiciel DesignExpert.

Tableau IV. 9. I-Optimale matrice et réponses pour l'élimination de l'AG25 dans le système $AlFe_2O_4/PS/Chaleur$.

Essai	Facteurs					Réponses	
	A : Catalyst dose (g/L)	B : PS dose (g/L)	C : pH	D : Température (°C)	E : Temps de réaction (min)	Expérimentales %	Prédites %
1	0,2	0,032	2	60	75	100	99,13
2	0,85	0,26	6	45	52,5	51,7	50,15
3	0,2	0,2192	10	42,9	75	37,73	37,97
4	1,5	0,0512	10	45,15	69,15	32,33	33,26
5	0,2	0,5	7,36	60	66	100	99,78
6	0,968319	0,5	2	49,5	75	100	101,64
7	0,2	0,02	5,88	34,8	43,5	14,26	14,22
8	0,85	0,26	6	45	52,5	49,9	50,15
9	1,5	0,02	2	39,75	62,85	100	100,81
10	0,85	0,26	6	45	52,5	50,12	50,15
11	0,811	0,148881	2	30	30	100	100,22
12	1,5	0,391565	2,24	30	63,525	100	98,12
13	0,317	0,02	5,08	57	46,425	44,23	45,32
14	0,85	0,26	6	45	52,5	48,93	50,15
15	1,5	0,5	4,76	30	30	95,29	96,27
16	0,2	0,1952	9,4	60	30	31,29	31,81
17	1,5	0,189698	6,32	60	75	100	99,96
18	0,85	0,26	6	45	52,5	50,25	50,15
19	0,4015	0,5	10	30	32,475	42,11	41,75
20	1,1425	0,02	3,6	60	30	100	100,10
21	0,2	0,5	2	48,75	30	100	99,38
22	0,9605	0,02	7,44	30	75	35,6	35,10
23	1,5	0,262025	10	30	53,625	32,06	33,56
24	0,2	0,452	2	30	71,85	95,94	96,43
25	0,85	0,26	6	45	52,5	51,21	50,15
26	0,85	0,02	10	60	59,25	17,5	17,04
27	1,5	0,02	10	40,95	30	18,42	17,07
28	1,5	0,452	2	60	47,775	100	99,60
29	1,5	0,5	10	40,05	75	90	89,16
30	1,357	0,5	10	58,5	30	72	72,27

IV.5.2.2.1. Analyse de la variance ANOVA

Selon l'analyse statistique, plusieurs indices comme R^2 ajusté, la valeur-P et l'indice de manque d'ajustement fournis par le logiciel ont été utilisés pour évaluer l'adéquation du modèle sélectionné. Sur la base du plan expérimental présenté dans le tableau IV.10, une équation polynomiale du second ordre (eq. (IV.18)) a été formulée pour prédire la réponse Y, qui représente l'efficacité d'élimination de l'AG25 en fonction des facteurs indépendants examinés et de leurs interactions, en incluant seulement les variables significatives.

$$Y = 50,15 + 11,04 X_1 + 17,02 X_2 - 29,90 X_3 + 10,13 X_4 + 6,81 X_5 - 8,22 X_1 X_2 - 2,76 X_1 X_4 - 2,35 X_1 X_5 + 5,49 X_1^2 + 7,22 X_4^2 + 16,64 X_5^2 \quad (IV.18)$$

Où Y représente le taux d'élimination d'AG25 et X_1 , X_2 , X_3 , et X_4 sont les valeurs codées pour la dose du Persulfate, la dose du catalyseur, le pH et le temps d'irradiation, respectivement.

Tableau IV. 10. Analyse de la variance (ANOVA) de la réponse du modèle quadratique.

Source	Somme des carrés	Degrés de liberté	Carré moyen	Valeur-F	Valeur-P	Équation réelle
Modèle	28917,36	20	1445,87	582,48	< 0,0001	Signifiant +242,24258
A- Cat. Dose	2010,13	1	2010,13	809,80	< 0,0001	+27,94618
B- PS. Dose	4576,75	1	4576,75	1843,78	< 0,0001	+24,32786
C-pH	14045,59	1	14045,59	5658,36	< 0,0001	-20,08514
D-Température	1553,35	1	1553,35	625,78	< 0,0001	-2,65448
E-Temps de R	708,50	1	708,50	285,42	< 0,0001	-3,97381
AB	717,77	1	717,77	289,16	< 0,0001	-52,70705
AC	6,81	1	6,81	2,74	0,1320	+0,302924
AD	76,94	1	76,94	31,00	0,0003	-0,282584
AE	57,52	1	57,52	23,17	0,0010	-0,160711
BC	2378,49	1	2378,49	958,19	< 0,0001	+15,59844
BD	26,53	1	26,53	10,69	0,0097	-0,460760
BE	76,99	1	76,99	31,01	0,0003	+0,487871
CD	203,04	1	203,04	81,80	< 0,0001	+0,077730
CE	709,84	1	709,84	285,97	< 0,0001	+0,091059
DE	44,12	1	44,12	17,77	0,0023	+0,006403
A²	132,03	1	132,03	53,19	< 0,0001	+12,98906
B²	2,61	1	2,61	1,05	0,3316	-13,63554
C²	0,0028	1	0,0028	0,0011	0,9739	+0,001623
D²	234,23	1	234,23	94,36	< 0,0001	+0,032084
E²	1098,66	1	1098,66	442,60	< 0,0001	+0,032874
Résiduel	22,34	9	2,48			
Manque d'ajustement	17,50	4	4,37	4,52	0,0648	Non significiant
Erreur pure	4,84	5	0,9688			
Erreur totale	28939,70	29				

La validité et la pertinence du modèle ont été examinées par une analyse de variance (ANOVA) avec un niveau de confiance de 90 % ($p < 0,1$). Les résultats de l'ANOVA montrent que le modèle multivarié polynomial du second-ordre est hautement significatif (tableau IV.10), avec une valeur-F du modèle de 582,48 et une valeur-P inférieure à 0.0001, impliquant que le modèle est significatif et qu'il y a seulement 0,01 % de chance qu'une valeur F aussi élevée puisse se produire en raison du bruit. Les valeurs-P inférieures à 0,05 indiquent que les effets linéaires A, B, C, D, E, ainsi que l'effet quadratique A^2 , D^2 , E^2 et les effets d'interaction linéaire AB, AD, AE, BC, BD, BE, CD, CE, DE sont significatifs. Les valeurs supérieures à 0,1000 indiquent que les termes du modèle ne sont pas significatifs. La valeur F du manque

d'ajustement de 4,52 implique qu'il y a 6,48 % de chance qu'une valeur F de manque d'ajustement aussi élevée puisse se produire en raison du bruit. Le signe positif devant les composants linéaires et quadratiques suggère qu'ils ont un effet positif et améliorant sur la performance du processus, tandis que les termes avec un signe négatif (-) indiquent un impact négatif sur le rendement du processus (estimation du coefficient). Par exemple, le signe positif de A (le terme linéaire pour la dose de catalyseur) indique que l'augmentation de la dose de catalyseur (AlFe_2O_4) est préférable à la diminution de la concentration de AG25 en termes d'efficacité du processus. De plus, les influences synergétiques et antagonistes sont représentées par les signes positifs et négatifs devant les termes d'interaction, respectivement.

Tableau IV. 11. Statistiques d'ajustement

Std. Dev.	1,58	R²	0,9992
Moyenne	65,36	R² ajusté	0,9975
C.V. %	2,41	R² prédit	0,9682
		Précision Adeq	66,3168

La valeur de R^2 déterminée était d'environ 0,9992 (tableau IV.11), indiquant que le modèle dérivé (quadratique) peut expliquer 99,92 % des variations et que le modèle suggéré peut prédire avec précision les paramètres du système dans les plages opérationnelles. En d'autres termes, la valeur de R^2 atteinte (0,9992) est très proche de 1, montrant que les facteurs indépendants et les valeurs de réponse sont bien associés. De plus, étant donné que la différence entre le R^2 prédit (0,9682) et le R^2 ajusté (0,9975) est très faible (0,2), le modèle peut être considéré comme conceptuellement acceptable et capable de décrire une forte concordance entre les données expérimentales et les données modélisées. En résumé, la valeur du R^2 ajusté est la valeur corrigée du modèle estimé après avoir éliminé les termes non significatifs.

La valeur de la **Précision Adéquate**, qui représente le rapport signal/bruit, est de ($66,317 > 4$). Ce rapport élevé indique une bonne capacité du modèle à discerner les signaux importants des bruits de fond, suggérant ainsi une grande fiabilité du modèle pour les prédictions et les analyses. De plus, un faible coefficient de variation avec un écart type relatif (C.V%) prouve que les expériences ont été réalisées avec précision et que la répétabilité était élevée. Dans ce modèle, le C.V% est de 1,58 %, ce qui suggère que la précision et la fiabilité des tests du modèle sont bonnes.

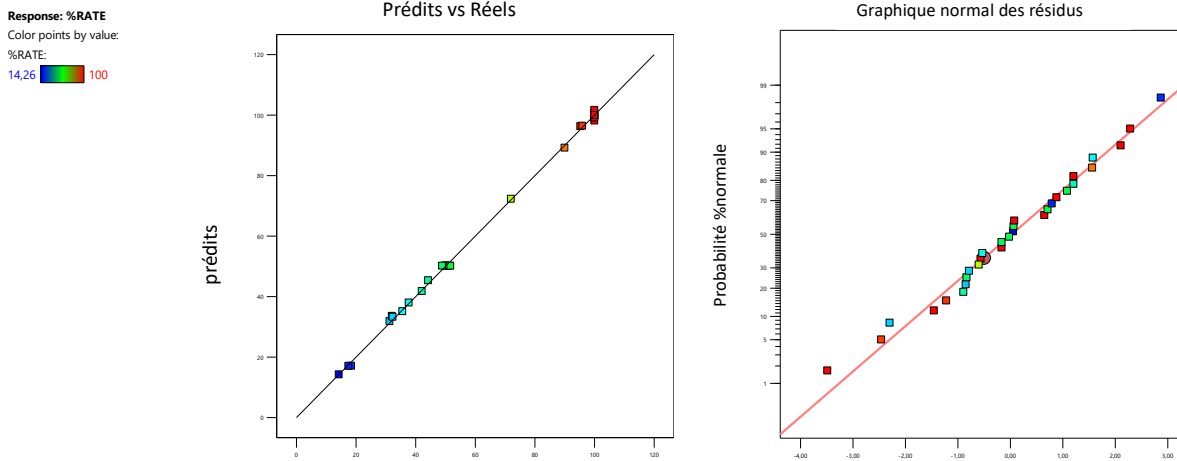


Figure IV. 14. (a) Graphique des valeurs prédites versus valeurs réelles, (b) Graphique de probabilité normale des résidus.

La figure IV.14 (a) illustre l'ajustement entre le taux d'élimination d'AG25 prédit et celui observé expérimentalement, ainsi que le graphique de probabilité normale des résidus (b). Les résultats expérimentaux ne présentent pas de différences significatives par rapport aux valeurs prédites. La validité du modèle a été confirmée par l'analyse des résidus, qui apparaissent alignés sur une ligne droite (figure IV.14 (b)), indiquant ainsi une distribution normale des erreurs.

IV.5.2.2.2. Diagrammes de surface de réponse

Pour comprendre la réponse d'un système réactionnel aux différents facteurs opérationnels, le logiciel de conception expérimentale Design Expert permet d'étudier les interactions entre les paramètres et leurs effets sur la réponse finale. Les contours 2D révèlent le degré d'interaction entre les facteurs, avec des formes circulaires pour une interaction minimale et des formes elliptiques ou en selle pour une interaction importante. Les graphiques 3D approfondissent cette compréhension en utilisant des couleurs pour montrer l'interaction et l'efficacité de l'élimination du AG25. La figure IV.15 montre comment la dose du catalyseur, de l'oxydant, le pH, la température et la durée de la réaction influencent simultanément l'efficacité du processus. Par exemple, la figure IV.15 (a) montre une augmentation simultanée de la quantité du catalyseur AlFe_2O_4 et de l'oxydant PS permet une meilleure efficacité d'élimination, observable par les zones orange qui indiquent une décomposition catalytique plus importante. En revanche, les zones vertes montrent un pourcentage plus faible d'élimination de l'AG25 lorsque les doses sont faibles.

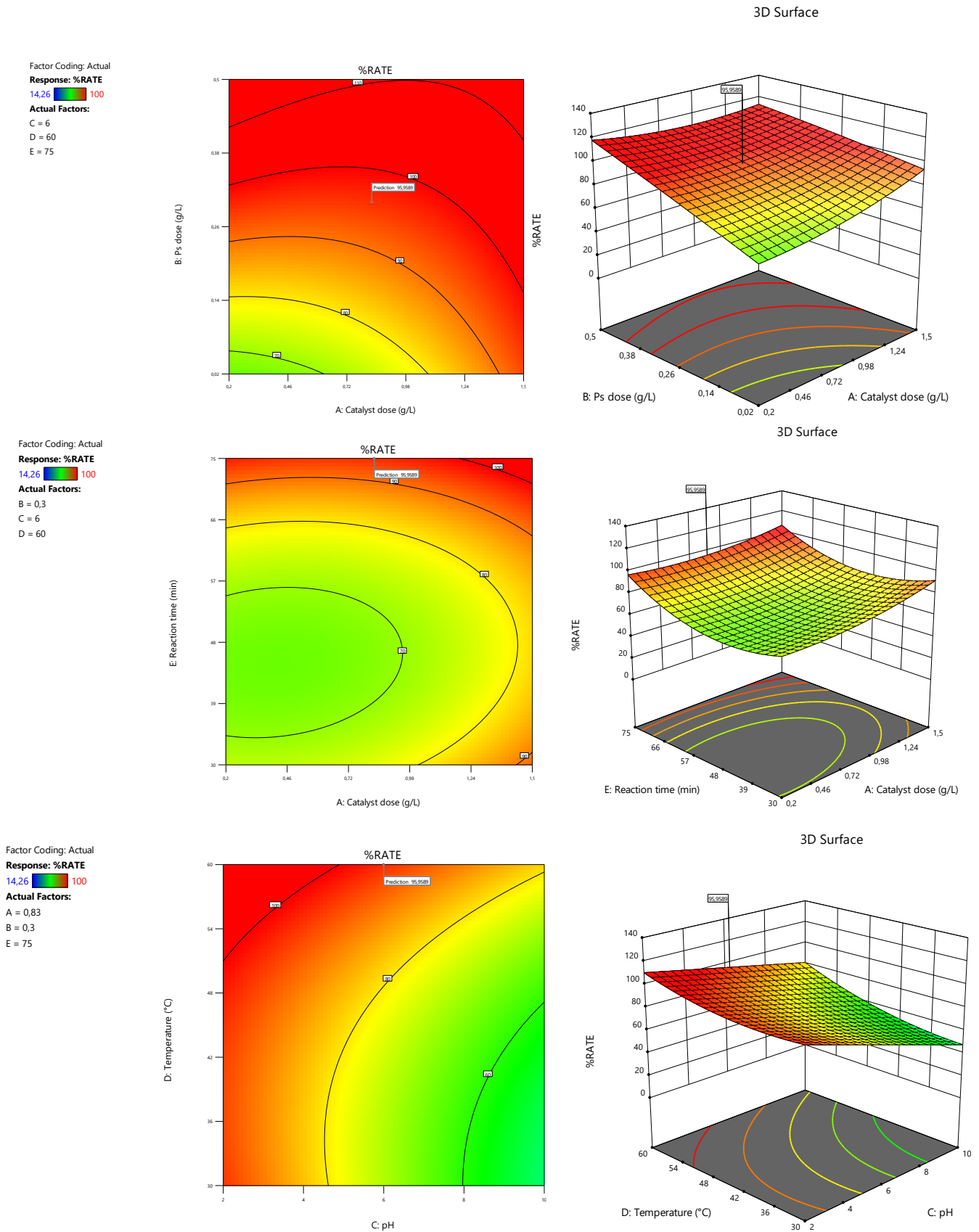


Figure IV. 15. Surfaces 3D et contours 2D des effets des interactions entre: (a) dose du catalyseur et de PS, (b) dose du catalyseur et temps de réaction et (c) pH initial et température sur l'efficacité d'élimination de l'AG25. (PS= 0,3g/L, pH=6, temps de réaction= 75min, température=60°C).

IV.5.2.2.3. Effet des paramètres opérationnels

a) *Effet de la dose du catalyseur AlFe_2O_4*

La figure IV.15 (a) montre que le taux d'élimination de l'AG25 augmente de 67% à 93% avec l'augmentation de la quantité de catalyseur de 0.2 à 1.5g/L, indiquant que plus de sites actifs sur le catalyseur favorisent une meilleure activation du persulfate et la génération de radicaux réactifs ($\text{SO}_4^{\cdot-}$) [29], responsables de l'oxydation de l'AG25. Les ions Fe^{2+} jouent également un rôle clé dans la génération de ces radicaux dans le système, du fait que l'activation thermique du persulfate se produit après une consommation rapide des ions Fe^{2+} présents à la surface du AlFe_2O_4 , cela accélère le mécanisme de dégradation. En effet, Selon une étude, l'activation thermique du persulfate nécessite une énergie d'activation de $33,5 \text{ kcal mol}^{-1}$, tandis que l'activation du persulfate par le fer (Fe^{2+}) ne requiert qu'une énergie d'activation de $14,8 \text{ kcal mol}^{-1}$. Cette différence énergétique suggère que l'activation du persulfate en présence de Fe^{2+} est plus efficace et rapide que l'activation thermique seule [50]. Une étude de Shen et al. [12] a montré que la combinaison de $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ et la production de radicaux $\text{SO}_4^{\cdot-}$ sont les principaux mécanismes responsables de la réduction de l'encrassement de la membrane et la dégradation des polluants dans le système Chaleur/ Fe^{2+} /PS.

Cependant, selon les études, une concentration excessive du catalyseur peut entraîner des interactions interparticulaires accrues, provoquant la corrosion de surface ou la formation de couches inactives sur le catalyseur [63]. Cela réduit l'activité catalytique et l'efficacité globale du processus. Pour garantir des performances optimales, il est important de doser le catalyseur de manière à maximiser les sites actifs tout en évitant les effets négatifs de concentrations trop élevées.

b) *Effet de la dose du persulfate*

La figure IV.15 illustre une relation positive entre la concentration de PS et la dose du catalyseur avec le pourcentage de décoloration de l'AG25. En effet, lorsque la dose de PS augmente de 0,02 à 0,5 g/L, le taux d'élimination augmente de 67 % à 100 %, respectivement. Cela s'explique par un plus grand nombre de molécules de PS peut atteindre la surface de AlFe_2O_4 et réagir ensuite avec Fe^{2+} pour produire davantage de $\text{SO}_4^{\cdot-}$, ce qui accroît le processus d'oxydation du colorant AG25. D'ailleurs, il semble que l'application de chaleur puisse être une stratégie efficace pour éviter l'effet de piégeage du Persulfate. Plusieurs travaux [64,32] ont rapporté l'effet de piégeage due la présence excessive de concentration de PS influençant sur

l'élimination photocatalytique du contaminant cible, car le rendement des porteurs de charge photogénérés est constant pour une quantité fixe de catalyseur, ce qui ne peut pas satisfaire la demande des PS excessifs en tant qu'accepteurs d'électrons au cours de la procédure de réaction [65]. En effet, le chauffage accélère la transformation du persulfate en radicaux actifs, ce qui permet de maintenir une concentration élevée de radicaux réactifs dans le système, tout en minimisant les effets négatifs liés à un surdosage en persulfate [9].

c) Effet du pH

L'analyse de la figure IV.15 montre que la diminution du pH de 10 à 2 augmente l'efficacité d'élimination du AG25, atteignant des décolorations complètes à des pH acides, indiquant qu'un milieu acide est favorable pour ce processus. Des résultats similaires ont été observés dans l'étude de Romero et al. [50] où la dégradation du diuron par le système Fe^{2+}/PS a diminué avec l'augmentation de la valeur du pH initial. En effet, un environnement acide favorise le taux de formation des ions Fe^{2+} [50]. D'une autre part, la production des radicaux sulfates est accélérée à des pH acides [3].

Cependant, dans cette étude, un pH de 6 pourrait également permettre d'atteindre un taux de décoloration de 96 % en un temps de réaction de 75min. L'activation thermique du persulfate est donc une méthode d'oxydation non sélective, efficace pour dégrader divers polluants organiques sur une large gamme de pH. Le taux de dégradation dépend donc principalement de la structure et des propriétés des polluants [7]. Cette étude confirme que le traitement thermique peut réduire les impacts des variations de pH et assurer une élimination efficace sur une large plage de pH.

Il est important de reconnaître que le pH des eaux usées doit se situer dans une certaine plage (généralement entre 6 et 9) avant d'être rejeté dans l'environnement. Par conséquent, il est nécessaire de réajuster le pH avant le rejet final. C'est pour cette raison que nous avons choisi un pH neutre de 6, afin de respecter les normes de rejet tout en assurant une dégradation efficace du colorant AG25.

d) Effet de la température

Comme le montre la figure IV.15 (c) l'augmentation de la température de 30 à 60 °C améliore l'efficacité de la décoloration de 70 % à 100 %, respectivement. Cela peut s'expliquer par le fait que la hausse de température favorise efficacement la décomposition du persulfate (PS), facilitant ainsi la formation de radicaux SO_4^\cdot par rupture endothermique de la liaison OO [66].

Dans des études précédentes, des températures élevées pouvait réduire le temps de réaction. Cependant, ces études soulignent qu'il faut prendre en compte le coût énergétique excessif associé à des températures trop élevées. Par conséquent, une température appropriée est essentielle. De plus, la température de la réaction d'activation en présence de métaux de transition ne doit pas être trop élevée, afin d'éviter toute antagonisme entre ces éléments, car elle pourrait entraîner la dégradation d'une partie des radicaux $\text{SO}_4^{\cdot-}$ avant qu'ils ne soient pleinement utilisés. Dans une étude de Zhang et al. [67] il a été démontré que lorsque le p-nitrophénol est dégradé à 90 °C, les ions métalliques de transition tels que Fe^{2+} et Cu^{3+} capturent les radicaux $\text{SO}_4^{\cdot-}$ et deviennent des piègeurs de radicaux libres. Dans une étude de Zhou et al.[9], ils ont examiné une gamme de températures allant de 30 à 70 °C, et une température de 50 °C a été choisie pour l'élimination du SMX par le système d'oxydation MnO_2 /chaleur/PDS. Ainsi, il est important de bien choisir la température de réaction appropriée selon chaque traitement [7]. Dans cette étude une température de 60°C a été choisie.

e) Effet du temps de réaction

La figure IV.15 (c) montre que le taux de décoloration du AG25 augmente proportionnellement à la durée de la réaction. Cela signifie que la cinétique de la réaction est favorisée par une exposition prolongée à la chaleur, ce qui permet une oxydation plus efficace du colorant au fil du temps.

IV.5.2.2.4. Processus d'optimisation pour l'élimination d'AG25

Pour atteindre le plus haut taux d'élimination de l'AG25, une optimisation a été effectuée à l'aide du logiciel Design Expert. Les quantités de catalyseur et d'oxydant ont été fixées à 0,83 g/L et 0,3 g/L pour faciliter la comparaison entre le traitement par UV **étudié dans la Partie I du chapitre** et celui effectué par la chaleur. Un aspect important de ce processus d'optimisation était la détermination de la valeur de pH optimale, qui devait être aussi proche de la neutralité que possible. Cela a été fait pour s'assurer que l'eau traitée puisse être rejetée en toute sécurité dans l'environnement aquatique après le processus catalytique d'élimination de l'AG25. Un temps de réaction de 75 minutes à une température de 60°C a été choisi par le logiciel pour maximiser l'efficacité du traitement. Dans ces conditions, le logiciel a prédit un taux maximal d'élimination de 95,96 %. Pour valider les résultats obtenus par la méthode d'optimisation du Design Expert, les valeurs prédites par le logiciel ont été reproduites à l'aide de la technique expérimentale. Un taux maximal de 98 % a été atteint, ce qui est très proche de la valeur prédite

par le logiciel (95,96 %). La cohérence entre les résultats prévus et expérimentaux indique la fiabilité du modèle et sa capacité à anticiper l'élimination maximale de l'AG25 par traitement thermique en utilisant le système $\text{AlFe}_2\text{O}_4/\text{PS}$.

IV.5.2.2.5. Mécanisme de dégradation d'AG25

Le mécanisme réactionnel proposé pour l'élimination du colorant AG25 par le système $\text{AlFe}_2\text{O}_4/\text{PS}/\text{chaleur}$, basé sur les résultats obtenus et la littérature, peut être décrit comme suit :

- i. **Transfert d'électrons et activation du PS** : l'énergie thermique augmente la collision entre les ions Fe^{2+} sur la surface de AlFe_2O_4 et le PS. Les Fe^{2+} agissent directement comme donneurs d'électrons aux anions persulfate ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$), entraînant la décomposition du persulfate en radicaux sulfates ($\text{SO}_4^{\cdot-}$).
- ii. **Al^{3+} comme accepteur d'électrons** : le rôle des ions Al^{3+} comme accepteur d'électrons a déjà été mentionné. En effet, il facilite la conduction des électrons entre le persulfate et le polluant, améliorant ainsi l'activité catalytique.
- iii. **Formation des radicaux hydroxyles** : les $\text{SO}_4^{\cdot-}$ formés peuvent réagir avec l'eau pour former des radicaux hydroxyles (HO^{\cdot}).
- iv. **Oxydation de l'AG25** : les radicaux sulfates et hydroxyles ainsi créés attaquent le colorant AG25, conduisant à son oxydation et à sa dégradation en molécules plus petites.

Conclusion

Les résultats montrent que les nanoferrites d'aluminium appliquées pour la première fois dans le traitement des eaux usées, notamment le colorant anthraquinonique AG25, montrent une efficacité exceptionnelle pour activer efficacement le persulfate en présence d'irradiations lumineuse ou la chaleur.

- Le plan I-Optimal a été efficacement employé pour concevoir et optimiser le processus d'élimination de l'AG25 dans les deux études par deux Logiciels différents : *JMP* et *Design Expert*. Des coefficients de corrélation remarquablement élevés ($R^2 = 0,99997$ et $R^2 = 0,9992$) ont été obtenu, indiquant une concordance profonde entre l'étude expérimentale et les prédictions du modèle.
- L'évaluation des paramètres influents a révélé des conditions optimales de : une dose de catalyseur de 0,83 g/L, une concentration de persulfate de 0,3 g/L pour les deux études, un temps de réaction de 45 minutes et 75 min sous traitement UV-vis et thermique respectivement. Le pH initial a été optimisé à 3 pour l'étude sous UV-vis et un pH naturel de 6 dans le cas du traitement thermique a été choisi.
- En effet, grâce à différents mécanismes synergiques proposé précédemment, la combinaison des irradiations lumineuses ou la chaleur en présence du catalyseur AlFe_2O_4 génère principalement des radicaux sulfates ($\text{SO}_4^{\cdot-}$) et hydroxyles (HO^{\cdot}) qui sont des substances hautement réactives favorisant les réactions oxydatives pour l'élimination du colorant.
- Dans le cas du traitement par la lumière, les radicaux générés étaient principalement adsorbés à la surface du catalyseur, ce qui a rendu leur détection en solution impossible.
- La présence des paires électron/trou, d'ions ferreux et d'ions Al^{3+} sur la surface des nanoparticules d' AlFe_2O_4 facilite davantage la formation des espèces oxydantes, améliorant ainsi l'efficacité globale de l'élimination.
- Le colorant AG25 a été éliminé à 98 % en 75 min par le système AlFe_2O_4 /Chaleur/PS. En revanche, le traitement par AlFe_2O_4 /UV/PS a nécessité des conditions acides pour être efficace et a atteint un taux de d'élimination de 96% en 45 min. Cette comparaison montre que le traitement thermique présente un avantage significatif en termes de flexibilité, car il ne requiert pas un pH précis pour atteindre une efficacité optimale. Tandis que, le traitement par UV a nécessité des conditions acides pour être pleinement efficace, ce qui peut limiter son application dans certains contextes où un ajustement précis du pH n'est pas faisable ou souhaité.

En conclusion, le choix entre ces deux procédés dépendra principalement de la disponibilité des équipements et des conditions spécifiques du site de traitement. Le système $\text{AlFe}_2\text{O}_4/\text{UV}/\text{PS}$ peut être plus rapide dans des environnements acides contrôlés, tandis que le système $\text{AlFe}_2\text{O}_4/\text{Chaleur}/\text{PS}$ offre une plus grande adaptabilité aux variations de pH, rendant le processus plus accessible et potentiellement plus économique dans un contexte d'application réelle.

Le chapitre suivant s'inscrit dans la continuité de cette étude, mais avec une nouvelle approche : l'exploration du couplage des nanoferrites avec un semi-conducteur, le TiO_2 . Un photocatalyseur largement employé dans le domaine des procédés d'oxydation avancé.

Références bibliographiques

- [1] F. Wang, W. Wang, S. Yuan, W. Wang, Z.-H. Hu, Comparison of UV/H₂O₂ and UV/PS processes for the degradation of thiamphenicol in aqueous solution, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 348 (2017) 79–88. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2017.08.023>.
- [2] G. Wang, A.C. Hambly, D. Zhao, G. Wang, K. Tang, H.R. Andersen, Peroxymonosulfate activation by suspended biogenic manganese oxides for polishing micropollutants in wastewater effluent, *Separation and Purification Technology* 306 (2023) 122501. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.122501>.
- [3] C. Hachemi, F. Abdelmalek, E.B. Benidris, R. Bendahman, H.R. Andersen, A. Addou, Photocatalytic Fenton-like degradation of Acid Green 25 by novel aluminium nanoferrites with persulfate: Optimization by response surface methodology, *Journal of Alloys and Compounds* (2024) 176909. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2024.176909>.
- [4] Q. Yang, Y. Ma, F. Chen, F. Yao, J. Sun, S. Wang, K. Yi, L. Hou, X. Li, D. Wang, Recent advances in photo-activated sulfate radical-advanced oxidation process (SR-AOP) for refractory organic pollutants removal in water, *Chemical Engineering Journal* 378 (2019) 122149. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122149>.
- [5] M. Ge, Z. Hu, J. Wei, Q. He, Z. He, Recent advances in persulfate-assisted TiO₂-based photocatalysis for wastewater treatment: Performances, mechanism and perspectives, *Journal of Alloys and Compounds* 888 (2021) 161625. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.161625>.
- [6] X. Xia, F. Zhu, J. Li, H. Yang, L. Wei, Q. Li, J. Jiang, G. Zhang, Q. Zhao, A Review Study on Sulfate-Radical-Based Advanced Oxidation Processes for Domestic/Industrial Wastewater Treatment: Degradation, Efficiency, and Mechanism, *Front. Chem.* 8 (2020) 592056. <https://doi.org/10.3389/fchem.2020.592056>.
- [7] B. Wang, Y. Wang, A comprehensive review on persulfate activation treatment of wastewater, *Science of The Total Environment* 831 (2022) 154906. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.154906>.
- [8] D. Manos, F. Papadopoulou, A. Margellou, D. Petrakis, I. Konstantinou, Heterogeneous Activation of Persulfate by LaMO₃ (M=Co, Fe, Cu, Mn, Ni) Perovskite Catalysts for the Degradation of Organic Compounds, *Catalysts* 12 (2022) 187. <https://doi.org/10.3390/catal12020187>.
- [9] T. Zhou, J. Du, Z. Wang, G. Xiao, L. Luo, M. Faheem, H. Ling, J. Bao, Degradation of sulfamethoxazole by MnO₂/heat-activated persulfate: Kinetics, synergistic effect and reaction mechanism, *Chemical Engineering Journal Advances* 9 (2022) 100200. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.100200>.
- [10] J. Wang, S. Wang, Activation of persulfate (PS) and peroxydisulfate (PMS) and application for the degradation of emerging contaminants, *Chemical Engineering Journal* 334 (2018) 1502–1517. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.11.059>.

- [11] W.-S. Chen, Y.-C. Su, Removal of dinitrotoluenes in wastewater by sono-activated persulfate, *Ultrasonics Sonochemistry* 19 (2012) 921–927. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2011.12.012>.
- [12] Y. Shen, X. Mao, F. Liu, W. Yin, W. Shi, B. Zhang, A comparison study of heat-assisted Fe^{2+} /persulfate and powdered activated carbon/persulfate wastewater pre-treatment for membrane fouling alleviation, *Journal of Cleaner Production* 406 (2023) 137127. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.137127>.
- [13] H. Sun, S. Liu, G. Zhou, H.M. Ang, M.O. Tadé, S. Wang, Reduced Graphene Oxide for Catalytic Oxidation of Aqueous Organic Pollutants, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 4 (2012) 5466–5471. <https://doi.org/10.1021/am301372d>.
- [14] H. Lee, H.-J. Lee, J. Jeong, J. Lee, N.-B. Park, C. Lee, Activation of persulfates by carbon nanotubes: Oxidation of organic compounds by nonradical mechanism, *Chemical Engineering Journal* 266 (2015) 28–33. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.12.065>.
- [15] G.P. Anipsitakis, D.D. Dionysiou, Radical Generation by the Interaction of Transition Metals with Common Oxidants, *Environ. Sci. Technol.* 38 (2004) 3705–3712. <https://doi.org/10.1021/es035121o>.
- [16] X. Pan, L. Yan, R. Qu, Z. Wang, Degradation of the UV-filter benzophenone-3 in aqueous solution using persulfate activated by heat, metal ions and light, *Chemosphere* 196 (2018) 95–104. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.12.152>.
- [17] D.H.K. Reddy, Y.-S. Yun, Spinel ferrite magnetic adsorbents: Alternative future materials for water purification?, *Coordination Chemistry Reviews* 315 (2016) 90–111. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2016.01.012>.
- [18] M. Kurian, Advanced oxidation processes and nanomaterials -a review, *Cleaner Engineering and Technology* 2 (2021) 100090. <https://doi.org/10.1016/j.clet.2021.100090>.
- [19] R. Sharma, S. Bansal, S. Singhal, Tailoring the photo-Fenton activity of spinel ferrites (MFe_2O_4) by incorporating different cations ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Ni}$ and Co) in the structure, *RSC Adv.* 5 (2015) 6006–6018. <https://doi.org/10.1039/C4RA13692F>.
- [20] M. Zhang, H. Dong, L. Zhao, D. Wang, D. Meng, A review on Fenton process for organic wastewater treatment based on optimization perspective, *Science of The Total Environment* 670 (2019) 110–121. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.03.180>.
- [21] S. Karthikeyan, M.P. Pachamuthu, M.A. Isaacs, S. Kumar, A.F. Lee, G. Sekaran, Cu and Fe oxides dispersed on SBA-15: A Fenton type bimetallic catalyst for N,N -diethyl- p -phenyl diamine degradation, *Applied Catalysis B: Environmental* 199 (2016) 323–330. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.06.040>.
- [22] S. Guo, G. Zhang, Y. Guo, J.C. Yu, Graphene oxide– Fe_2O_3 hybrid material as highly efficient heterogeneous catalyst for degradation of organic contaminants, *Carbon* 60 (2013) 437–444. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.04.058>.

- [23] J. Wang, Z. Bai, Fe-based catalysts for heterogeneous catalytic ozonation of emerging contaminants in water and wastewater, *Chemical Engineering Journal* 312 (2017) 79–98. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.11.118>.
- [24] J. Deng, Y. Shao, N. Gao, Y. Deng, C. Tan, S. Zhou, Zero-valent iron/persulfate(Fe^0/PS) oxidation acetaminophen in water, *International Journal of Environmental Science and Technology*. 11 (2014) 881–890. <https://doi.org/10.1007/s13762-013-0284-2>.
- [25] T. Guo, L. Jiang, K. Wang, Y. Li, H. Huang, X. Wu, G. Zhang, Efficient persulfate activation by hematite nanocrystals for degradation of organic pollutants under visible light irradiation: Facet-dependent catalytic performance and degradation mechanism, *Applied Catalysis B: Environmental* 286 (2021) 119883. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.119883>.
- [26] G.-D. Fang, D.D. Dionysiou, S.R. Al-Abed, D.-M. Zhou, Superoxide radical driving the activation of persulfate by magnetite nanoparticles: Implications for the degradation of PCBs, *Applied Catalysis B: Environmental* 129 (2013) 325–332. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.09.042>.
- [27] W. Song, J. Li, X. Zhang, J. Feng, X. Du, Q. Wang, C. Fu, W. Qiu, Z. Wang, X. Gao, A feasible approach for azo-dye methyl orange degradation in siderite/ H_2O_2 assisted by persulfate: Optimization using response surface methodology and pathway, *Journal of Environmental Management* 308 (2022) 114397. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.114397>.
- [28] S.K. Sharma, ed., *Spinel Nanoferrites: Synthesis, Properties and Applications*, Springer International Publishing, Cham, 2021. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-79960-1>.
- [29] M. Moradi, B. Kakavandi, A. Bahadoran, S. Giannakis, E. Dehghanifard, Intensification of persulfate-mediated elimination of bisphenol A by a spinel cobalt ferrite-anchored g-C₃N₄S-scheme photocatalyst: Catalytic synergies and mechanistic interpretation, *Separation and Purification Technology* 285 (2022) 120313. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.120313>.
- [30] Q. Huang, C. Chen, X. Zhao, X. Bu, X. Liao, H. Fan, W. Gao, H. Hu, Y. Zhang, Z. Huang, Malachite green degradation by persulfate activation with CuFe_2O_4 @biochar composite: Efficiency, stability and mechanism, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 9 (2021) 105800. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105800>.
- [31] R. Li, H. Hu, Y. Ma, X. Liu, L. Zhang, S. Zhou, B. Deng, H. Lin, H. Zhang, Persulfate enhanced photocatalytic degradation of bisphenol A over wasted batteries-derived ZnFe_2O_4 under visible light, *Journal of Cleaner Production* 276 (2020) 124246. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.124246>.
- [32] A. Idrees, A. Shan, M. Danish, W.Q. Zaman, A. Mohsin, Z. Abbas, J. Huang, T. Shahzad, Y. Sun, Z. Xu, S. Lyu, Influence of preparation method on copper ferrite characteristics for the efficient degradation of trichloroethylene in persulfate activated system, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 9 (2021) 106044. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106044>.
- [33] C. Cai, J. Liu, Z. Zhang, Y. Zheng, H. Zhang, Visible light enhanced heterogeneous photo-degradation of Orange II by zinc ferrite (ZnFe_2O_4) catalyst with the assistance of

persulfate, *Separation and Purification Technology* 165 (2016) 42–52. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.03.026>.

[34] Q. Ma, L. Nengzi, X. Zhang, Z. Zhao, X. Cheng, Enhanced activation of persulfate by $\text{AC@CoFe}_2\text{O}_4$ nanocomposites for effective removal of lomefloxacin, *Separation and Purification Technology* 233 (2020) 115978. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.115978>.

[35] G. Pucar Milidrag, J. Nikić, V. Gvoić, A. Kulić Mandić, J. Agbaba, M. Bečelić-Tomin, D. Kerkez, Photocatalytic Degradation of Magenta Effluent Using Magnetite Doped TiO_2 in Solar Parabolic Trough Concentrator, *Catalysts* 12 (2022) 986. <https://doi.org/10.3390/catal12090986>.

[36] S. Chen, P. Xiong, W. Zhan, L. Xiong, Degradation of ethylthionocarbamate by pyrite-activated persulfate, *Minerals Engineering* 122 (2018) 38–43. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2018.03.022>.

[37] H. Chen, Z. Zhang, M. Feng, W. Liu, W. Wang, Q. Yang, Y. Hu, Degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in water by persulfate activated with FeS (mackinawite), *Chemical Engineering Journal* 313 (2017) 498–507. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.12.075>.

[38] T. Song, X. Kang, C. Guo, Z. He, M. Ge, Recent advances in persulfate activation by magnetic ferrite-carbon composites for organic contaminants degradation: Role of carbon materials and environmental application, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 11 (2023) 109087. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.109087>.

[39] O. Sze Nga Sum, J. Feng, X. Hu, P. Lock Yue, Pillared laponite clay-based Fe nanocomposites as heterogeneous catalysts for photo-Fenton degradation of acid black 1, *Chemical Engineering Science* 59 (2004) 5269–5275. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2004.09.032>.

[40] H.-Y. Zhu, R. Jiang, Y.-Q. Fu, R.-R. Li, J. Yao, S.-T. Jiang, Novel multifunctional $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ hybrids for dye removal by adsorption, photocatalysis and magnetic separation, *Applied Surface Science* 369 (2016) 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.02.025>.

[41] X. Guo, H. Zhu, Q. Li, Visible-light-driven photocatalytic properties of $\text{ZnO}/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ core/shell nanocable arrays, *Applied Catalysis B: Environmental* 160–161 (2014) 408–414. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.05.047>.

[42] R. Zhang, Y. Li, Z. Wang, Y. Tong, P. Sun, Biochar-activated peroxydisulfate as an effective process to eliminate pharmaceutical and metabolite in hydrolyzed urine, *Water Research* 177 (2020) 115809. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.115809>.

[43] S. Wu, Y. Lin, C. Yang, C. Du, Q. Teng, Y. Ma, D. Zhang, L. Nie, Y. Zhong, Enhanced activation of peroxymonosulfate by LaFeO_3 perovskite supported on Al_2O_3 for degradation of organic pollutants, *Chemosphere* 237 (2019) 124478. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.124478>.

[44] F. Ahmad Abuilawi, M. Awais, U.Y. Qazi, F. Ali, A. Afzal, Al^{3+} doping reduces the electron/hole recombination in photoluminescent copper ferrite ($\text{CuFe}_2\text{-Al}_x\text{O}_4$) nanocrystallites, *Boletín de La Sociedad Española de Cerámica y Vidrio* 61 (2022) 252–262. <https://doi.org/10.1016/j.bsecv.2020.11.007>.

- [45] M. Davarazar, M. Kamali, C. Venâncio, A. Gabriel, T.M. Aminabhavi, I. Lopes, Activation of persulfate using copper oxide nanoparticles for the degradation of Rhodamine B containing effluents: Degradation efficiency and ecotoxicological studies, *Chemical Engineering Journal* 453 (2023) 139799. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.139799>.
- [46] K.Z. Huang, H. Zhang, Direct Electron-Transfer-Based Peroxymonosulfate Activation by Iron-Doped Manganese Oxide ($\delta\text{-MnO}_2$) and the Development of Galvanic Oxidation Processes (GOPs), *Environ. Sci. Technol.* 53 (2019) 12610–12620. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b03648>.
- [47] X. Zhou, M.-K. Ke, G.-X. Huang, C. Chen, W. Chen, K. Liang, Y. Qu, J. Yang, Y. Wang, F. Li, H.-Q. Yu, Y. Wu, Identification of Fenton-like active Cu sites by heteroatom modulation of electronic density, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 119 (2022) e2119492119. <https://doi.org/10.1073/pnas.2119492119>.
- [48] X. Zheng, J. Yuan, J. Shen, J. Liang, J. Che, B. Tang, G. He, H. Chen, A carnation-like $\text{rGO/Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3/\text{BiOCl}$ composite: efficient photocatalyst for the degradation of ciprofloxacin, *J Mater Sci: Mater Electron* 30 (2019) 5986–5994. <https://doi.org/10.1007/s10854-019-00898-w>.
- [49] Y. Yuan, H. Tao, J. Fan, L. Ma, Degradation of p-chloroaniline by persulfate activated with ferrous sulfide ore particles, *Chemical Engineering Journal* 268 (2015) 38–46. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.12.092>.
- [50] A. Romero, A. Santos, F. Vicente, C. González, Diuron abatement using activated persulphate: Effect of pH, Fe(II) and oxidant dosage, *Chemical Engineering Journal* 162 (2010) 257–265. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.05.044>.
- [51] A. Hareendran, E. Dais, D. Shinoy, S. Srikripa, G.M. Shibu, M. Kurian, Nitrogen- and sulfur-doped zinc ferrite nanoparticles as efficient heterogeneous catalysts in advanced oxidation processes, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 161 (2022) 110398. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2021.110398>.
- [52] D. Chahar, S. Taneja, S. Bisht, S. Kesarwani, P. Thakur, A. Thakur, P.B. Sharma, Photocatalytic activity of cobalt substituted zinc ferrite for the degradation of methylene blue dye under visible light irradiation, *Journal of Alloys and Compounds* 851 (2021) 156878. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156878>.
- [53] V.H. Ong, T.N. Pham, V.M. Tien, N.X. Dinh, N. Thi Lan, N. Van Quy, T.N. Bach, V.D. Lam, L.M. Tung, A.-T. Le, Toward a comprehensive understanding of effect of cation distribution and M^{2+} constituent in spinel ferrite nanocrystals MFe_2O_4 ($\text{M} = \text{Co}, \text{Mn}, \text{and Ni}$) on the electrochemical response in sensitive detection of chloramphenicol, *Journal of Alloys and Compounds* 949 (2023) 169880. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.169880>.
- [54] A. Petric, H. Ling, Electrical Conductivity and Thermal Expansion of Spinel at Elevated Temperatures, *Journal of the American Ceramic Society* 90 (2007) 1515–1520. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2007.01522.x>.

- [55] G. Sathishkumar, C. Venkataraju, K. Sivakumar, Synthesis, Structural and Dielectric Studies of Nickel Substituted Cobalt-Zinc Ferrite, *MSA* 01 (2010) 19–24. <https://doi.org/10.4236/msa.2010.11004>.
- [56] S. Zare, A.A. Ati, S. Dabagh, R.M. Rosnan, Z. Othaman, Synthesis, structural and magnetic behavior studies of Zn–Al substituted cobalt ferrite nanoparticles, *Journal of Molecular Structure* 1089 (2015) 25–31. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2015.02.006>.
- [57] A. Miller, Distribution of Cations in Spinels, *Journal of Applied Physics* 30 (1959) S24–S25. <https://doi.org/10.1063/1.2185913>.
- [58] W. Zhong, Q. Peng, K. Liu, Y. Zhang, J. Xing, Al^{3+} doped CuFe_2O_4 efficiently activates peroxy monosulfate for long-term and stable degradation of tetracycline: Synergistic and regulatory role of Al^{3+} , *Separation and Purification Technology* 310 (2023) 123204. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.123204>.
- [59] C. Lykos, T. Kourkouta, I. Konstantinou, Study on the photocatalytic degradation of metronidazole antibiotic in aqueous media with TiO_2 under lab and pilot scale, *Science of The Total Environment* 870 (2023) 161877. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.161877>.
- [60] A.R. Ferreira, L. Breinholt, K.M.S. Kaarsholm, D.F. Sanchez, R.K. Chhetri, J. Muff, H.R. Andersen, Feasibility study on produced water oxidation as a pretreatment at offshore platform, *Process Safety and Environmental Protection* 160 (2022) 255–264. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2022.02.008>.
- [61] N. Shaeel Al-Thabaiti, Q.A. AlSulami, M. Ahmad Malik, Z. Khan, Activation of persulfate by heat, FeNPs, and Fe/MnO₂ for the advanced oxidation processes, *Journal of Molecular Liquids* 385 (2023) 122228. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2023.122228>.
- [62] I.M. Kolthoff, I.K. Miller, The Chemistry of Persulfate. I. The Kinetics and Mechanism of the Decomposition of the Persulfate Ion in Aqueous Medium ¹, *J. Am. Chem. Soc.* 73 (1951) 3055–3059. <https://doi.org/10.1021/ja01151a024>.
- [63] M. Karamifar, S. Sabbaghi, M.S. Mohtaram, K. Rasouli, M. Mohsenzadeh, H. Kamyab, A. Derakhshandeh, L. Dolatshah, H. Moradi, S. Chelliapan, Ultrasonic-assisted synthesis of $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}/\text{Pani}$ nanocomposite: Photocatalyst characterization and optimization of efficient variables in the degradation of benzene via RSM-CCD, *Powder Technology* 432 (2024) 119176. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2023.119176>.
- [64] A. Fayyaz, K. Saravanakumar, K. Talukdar, Y. Kim, Y. Yoon, C.M. Park, Catalytic oxidation of naproxen in cobalt spinel ferrite decorated $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Tx}$ MXene activated persulfate system: Mechanisms and pathways, *Chemical Engineering Journal* 407 (2021) 127842. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127842>.
- [65] X.-H. Yi, H. Ji, C.-C. Wang, Y. Li, Y.-H. Li, C. Zhao, A. Wang, H. Fu, P. Wang, X. Zhao, W. Liu, Photocatalysis-activated SR-AOP over PDINH/MIL-88A(Fe) composites for boosted chloroquine phosphate degradation: Performance, mechanism, pathway and DFT calculations, *Applied Catalysis B: Environmental* 293 (2021) 120229. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.120229>.

- [66] Y. Fan, Y. Ji, D. Kong, J. Lu, Q. Zhou, Kinetic and mechanistic investigations of the degradation of sulfamethazine in heat-activated persulfate oxidation process, *Journal of Hazardous Materials* 300 (2015) 39–47. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.06.058>.
- [67] M. Zhang, X. Chen, H. Zhou, M. Muruganathan, Y. Zhang, Degradation of p-nitrophenol by heat and metal ions co-activated persulfate, *Chemical Engineering Journal* 264 (2015) 39–47. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.11.060>.

Chapitre V.

Dégradation photocatalytique du colorant AG25 par le
système combiné $\text{TiO}_2/\text{AlFe}_2\text{O}_4$

Introduction du chapitre

L'efficacité de différents semi-conducteurs utilisés seuls en photocatalyse pour la dégradation des polluants reste limitée, en raison de la rapide recombinaison des paires électron-trou photogénérées et de leur capacité limitée à absorber l'ensemble du spectre UV-Visible [1]. Certains sont actifs sous UV, tandis que d'autres le sont dans le visible. La combinaison de deux semi-conducteurs aux propriétés et bandes interdites différentes permet d'améliorer l'efficacité photocatalytique en exploitant pleinement le spectre UV-Visible [2]. Ce chapitre présente l'étude de la combinaison des nanoferrites d'aluminium avec le dioxyde de titane pour la dégradation du colorant AG25. Nous avons commencé par une étude bibliographique des deux nanophotocatalyseurs employés dans ce travail de thèse, en soulignant les avantages de chacun ainsi que ceux de leur combinaison. Ensuite, nous avons abordé l'étude expérimentale, évaluant l'efficacité de chacun des deux matériaux utilisés individuellement pour la dégradation de l'AG25, suivie d'une analyse détaillée de leur combinaison pour ce même objectif.

V.1. Nanoferrites : photocatalyseurs avancés

Les nanoferrites sont couramment utilisés comme photocatalyseurs pour la dégradation des contaminants présents dans les eaux usées, y compris une variété de composés organiques, inorganiques, et des bactéries [1,3]. Cette approche repose sur la photocatalyse hétérogène, une technologie d'oxydation avancée qui se distingue par son efficacité et son coût économique. En utilisant l'énergie lumineuse, cette méthode permet de décomposer les polluants de manière efficace, tout en offrant une solution respectueuse de l'environnement pour le traitement des eaux usées [2,4]. Les nanoferrites, avec leur bande interdite adaptée à l'absorption de la lumière visible, constituent des photocatalyseurs prometteurs. Leur structure cristalline de type spinelle offre une efficacité améliorée en mettant à disposition des sites catalytiques supplémentaires dans le réseau cristallin, renforçant ainsi leurs performances dans les réactions photocatalytiques. Le tableau V.1 résume les valeurs des énergies de bande interdite (gap) des nanoferrites les plus couramment étudiées.

Tableau V. 1. *Energies de bande interdite (eV vs. NHE) de quelques nanoferrites sélectionnées.*

Nanoferrites	GAP	Références
CaFe₂O₄	1,9	[5]
MgFe₂O₄	2,18	[6]
ZnFe₂O₄	1,92	[7]
NiFe₂O₄	2,19	[8]
CuFe₂O₄	1,32	[9]

L'énergie de la bande interdite de ces matériaux se situe généralement autour de 2 eV. Il est important de noter que les nanoferrites présentent des énergies de bande interdite plus faibles par rapport à certains photocatalyseurs classiques à lumière visible, tels que le WO_3 (2,8 eV), le CdS (2,4 eV) ou l' AgVO_3 (2,2 eV) [10]. En revanche, bien que les photocatalyseurs avec des bandes interdites plus larges couvrent une gamme plus étendue de longueurs d'onde, y compris l'UV, ils ne sont pas forcément aussi efficaces [11]. Cette caractéristique des nanoferrites est importante car une bande interdite plus petite permet une meilleure absorption de la lumière visible, qui représente une fraction importante du spectre solaire environ 46% [10].

Lorsque les nanoferrites absorbent la lumière visible, ils sont capables de générer des paires électron/trou sur leur surface, créant des systèmes oxydo-réducteurs puissants pour l'élimination d'une large gamme de polluants récalcitrants [12]. Les électrons et les trous ainsi photogénérés réagissent avec l'eau et l'oxygène pour produire des espèces réactives, telles que les radicaux hydroxyles (HO^\bullet) et les superoxydes ($\text{O}_2^{\bullet-}$). Ces espèces réactives sont essentielles pour décomposer efficacement les polluants organiques. La figure V.1 présente un schéma explicatif du mécanisme réactionnel pouvant se produire à la surface des nanoferrites.

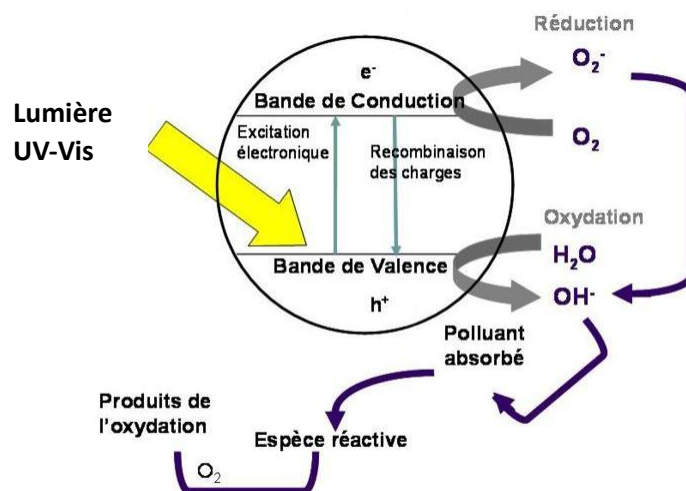


Figure V. 1. Schéma du mécanisme photocatalytique se produisant à la surface des nanoferrites [13].

En photocatalyse, qu'il s'agisse de nanoferrites ou d'autres matériaux, la recombinaison des paires électron-trou limite l'efficacité des traitements dans l'élimination des polluants lorsque ces matériaux sont utilisés seuls [12,14]. Par ailleurs, le caractère magnétique des nanoferrites peut entraîner leur agglomération, réduisant ainsi leur stabilité et leur activité catalytique. Pour surmonter ces limitations, des stratégies telles que le dopage d'ions métalliques [15], le couplage avec d'autres matériaux semi-conducteurs [16], ou l'ajout d'oxydants [17] peuvent

être employées. Ces approches permettent de diminuer la recombinaison des porteurs de charge et d'améliorer la dispersion des nanoferrites, augmentant ainsi leur efficacité photocatalytique.

V.2. Le TiO_2 , un matériau clé en photocatalyse

La photocatalyse hétérogène utilisant le TiO_2 est une approche prometteuse pour dégrader efficacement les contaminants organiques persistants dans l'eau [18]. Le dioxyde de titane, également appelé titane (IV) ou titania, est le photocatalyseur le plus couramment utilisé en raison de sa non-toxicité, de sa photoactivité élevée, de sa stabilité chimique, de son faible coût, et de sa large disponibilité commerciale. Le TiO_2 est un semi-conducteur de type n qui absorbe la lumière dans la région UV à des longueurs d'onde inférieures à 400 nm [2,19].

Le TiO_2 se présente sous plusieurs phases cristallines, dont trois sont couramment trouvées dans la nature : l'anatase (tétragonale), la brookite (orthorhombique) et le rutile (tétragonale) (figure V.2), avec des bandes interdites de 3,2 eV, 3,4 eV et 3,0 eV, respectivement. Le TiO_2 (B), une autre forme de TiO_2 (figure V.2) a été observé dans quelques échantillons naturels, selon les observations au microscope électronique [20]. Parmi ces phases, l'anatase est particulièrement reconnue pour son excellent comportement photocatalytique sous irradiation UV et lumière visible [2]. L'anatase TiO_2 , grâce à sa bande interdite indirecte, offre une durée de vie prolongée des électrons et des trous par rapport au rutile, qui possède une bande interdite directe. De plus, la faible masse effective dans l'anatase entraîne un taux de recombinaison des porteurs de charge réduit, facilitant ainsi une migration plus rapide des électrons et des trous vers la surface de l'anatase [21].

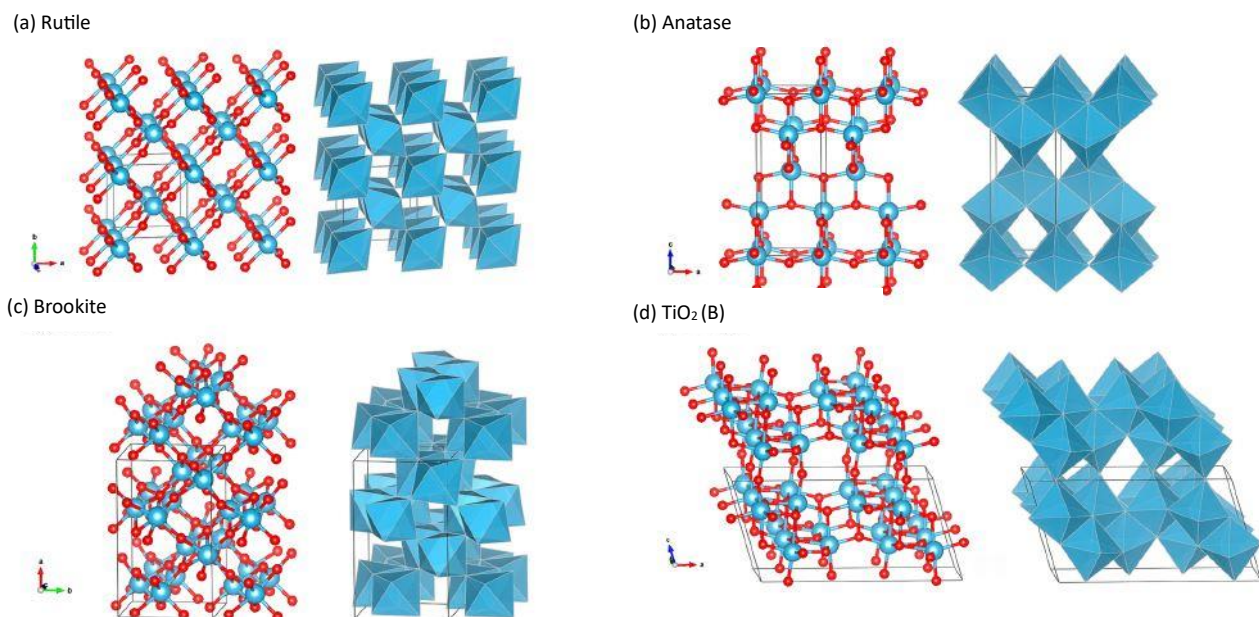


Figure V. 2. Structures des phases de TiO_2 : **(a)** Rutile, **(b)** Anatase, **(c)** Brookite et **(d)** TiO_2 (B) Boules Rouges : Atomes O ; Boules Bleues : Atomes Ti. Les cellules unitaires sont délimitées par des lignes fines [20].

L'amélioration des performances photocatalytiques du TiO_2 s'est concrétisée par la synthèse de composites tels que le TiO_2 -P25, un mélange synergique d'anatase, de rutile et de phase amorphe. Selon une étude de Chen et al. [21] Le TiO_2 Degussa P25 a démontré une activité photocatalytique significativement plus élevée à celle d'autres catalyseurs à base de TiO_2 , tels que le UV100 (composé à 100 % d'anatase, Hombikat) et le PC500 (également à 100 % d'anatase, Millennium Inorganic Chemicals), pour le traitement des eaux usées. L'activité photocatalytique du P25 (un composite des phases de TiO_2 contenant typiquement 78 % d'anatase, 14 % de rutile et jusqu'à 8 % de phase amorphe) été attribuée aux interactions synergiques entre ses composants [22]. Le tableau V.2 résume quelques travaux de l'utilisation du TiO_2 P25 dans l'élimination des polluants organiques.

Tableau V. 2. Études sur le TiO₂-P25 pour l'élimination photocatalytique de divers polluants organiques

Polluants organique	Source de lumière	Résultats	Références
Orange d'acridine et bromure d'éthidium	Lumière solaire	Le P25 a montré la meilleure performance de dégradation pour les deux colorants.	[23]
Eaux usées pétrolières	UVA-UVB	Plus de 90 % des composants phénoliques dans les eaux usées des raffineries de pétrole ont été éliminés en 120 minutes.	[24]
Vert Malachite	UV-365 nm	99,9 % du Vert de Malachite a été éliminé en 4 heures.	[25]

V.2.1. Influence du pH sur le TiO₂

Le pH influence les processus photocatalytiques, car il peut affecter certains paramètres tels que la charge de la surface, la taille des agrégats et l'équilibre des réactions radicalaires.

Le pH de point de charge zéro (pH_{pzc}) correspond au point où la charge de surface est nulle. Pour des valeurs supérieures ou inférieures à ce point, la surface du catalyseur peut soit libérer, soit capturer des protons. Le TiO₂ Degussa P25 possède un pH_{pzc} de 6.6. À pH faible, la surface du TiO₂ devient donc positive, ce qui favorise l'attraction des espèces chargées négativement. À pH élevé, la surface devient négative et attire les espèces chargées positivement. Cela est résumé par les réactions suivantes (eq. V (1,2)) :

pH < pH_{pzc} : c'est la forme cationique (TiOH₂⁺) qui domine sur les autres.



pH > pH_{pzc} : c'est la forme anionique (TiO⁻) qui domine sur les autres.



V.3. Potentiel de la combinaison TiO₂/NFS en photocatalyse

La combinaison du TiO₂ avec les nanoferrites est largement étudiée en raison de la synergie entre les propriétés photocatalytiques du TiO₂ et les caractéristiques magnétiques des nanoferrites. Ce couplage améliore l'efficacité photocatalytique en optimisant l'absorption de la lumière et en réduisant la recombinaison des porteurs de charge [26]. En combinant deux photocatalyseurs avec des bandes interdites différentes, la séparation des paires électron/trou

devient plus efficace, ce qui augmente la disponibilité des espèces réactives et leur utilisation pour améliorer la dégradation des polluants [27]. Cette combinaison facilite également la séparation et la récupération des photocatalyseurs grâce aux propriétés magnétiques des nanoferrites.

V.4. Synthèse des composés hybrides TiO_2 /Nanoferrites spinelles

Plusieurs méthodes ont été explorées pour la synthèse des matériaux hybrides composé de TiO_2 /NFS, telles que la méthode sol-gel [28], la coprécipitation [29], et la méthode hydrothermal [30]. D'autres études ont choisi un broyage mécanique pour la préparation des composites. Cette méthode présente l'avantage d'être facile, peu coûteuse, et de ne pas nécessiter une consommation énergétique élevée, tout en préservant la structure des composants et sans entraîner de modifications superficielles défavorables [31]. Elle permet également d'obtenir une activité photocatalytique élevée pour le traitement de l'eau et la dégradation des polluants organiques. Dans une étude de Zhang et al. [26], le nanocomposite $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{P25}$, préparé par broyage physique à température ambiante, a démontré une excellente activité photocatalytique pour la minéralisation de la Rhodamine B. Ce résultat a été attribué aux fortes activités de surface des nanocristaux de ZnFe_2O_4 et des nanoparticules de P25. Zhang et al. [32] ont synthétisé avec succès le composite $\text{MgFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ par une méthode de mélange et de recuit (mixing-annealing). Le composite a montré une activité photocatalytique significativement plus élevée (94 %) que celle des semi-conducteurs utilisés séparément (négligeable pour les nanoferrites et 29 % pour le TiO_2) pour la photodégradation de la rhodamine B. Cette amélioration a été principalement attribuée à l'effet synergique entre les deux matériaux, dont les potentiels de bandes étaient idéalement compatibles ; la position de la bande de conduction des nanoferrites (-0,62 eV) étant plus élevée que celle du TiO_2 (-0,30 eV) et la position de sa bande de valence (1,38 eV) plus basse que celle du TiO_2 (2,90 eV) permet un transfert favorable d'électrons et de trous entre les deux matériaux, réduisant ainsi la recombinaison. L'étude de Urbanek et al. [31] a examiné les performances photocatalytiques du système mSFO (SnO_2 , Fe_3O_4) / TiO_2 obtenues par broyage mécanique pour la réduction du CO_2 dans l'eau. L'association du mSFO au P25 améliore considérablement l'efficacité, atteignant 0,297 $\mu\text{mol/g/h}$, grâce à un meilleur transfert d'électrons et à une réduction de la recombinaison des charges, contrairement aux deux matériaux utilisés séparément, qui n'ont pas permis de réduire le CO_2 . De plus, le P25 seul a montré une augmentation rapide du photocourant, atteignant

rapidement un plateau, tandis que le système mSFO/P25 ralentit le développement du photocourant. Ce phénomène a été attribué à la capture des électrons par le mSFO.

Partie expérimentale

L'objectif de ce travail expérimental est d'explorer la synergie entre le dioxyde de titane (TiO_2 -P25 Degussa) et les nanoferrites spinelles d'aluminium (AlFe_2O_4), synthétisées par auto-combustion, pour le traitement du colorant Acid Green 25. Une comparaison des résultats avec ceux obtenus lorsque chaque photocatalyseur est utilisé seul a également été réalisée pour évaluer l'efficacité de la combinaison.

Pour atteindre cet objectif, nous avons abordé les axes de réflexion suivants :

- 1. Quels sont les avantages spécifiques du TiO_2 et des AlFe_2O_4 lorsqu'ils sont utilisés individuellement comme photocatalyseurs ? En quoi la combinaison de ces deux nanomatériaux s'est-elle révélée efficace ?***
- 2. Quel est le mécanisme photocatalytique de l'élimination du colorant AG25 par le système $\text{TiO}_2/\text{AlFe}_2\text{O}_4$?***
- 3. Quelles sont les espèces oxydantes principales responsables du mécanisme photocatalytique du système $\text{TiO}_2/\text{AlFe}_2\text{O}_4$?***
- 4. Comment les anions inorganiques influencent-ils l'efficacité photocatalytique de l'élimination de l'AG25 par le système $\text{TiO}_2/\text{AlFe}_2\text{O}_4$?***

V.5. Étude de l'efficacité photocatalytique de TiO_2 versus AlFe_2O_4

Nous avons étudié, l'activité photocatalytique des nanoferrites d'aluminium (AlFe_2O_4) et du dioxyde de titane Degussa-P25 (TiO_2) séparément, sur la décoloration de l'AG25 en utilisant différentes concentrations allant de 0,08 à 1,5 g/L (figure V.3). Ces investigations ont été faites à pH naturel, au tour de 6. Avant de placer les échantillons sous irradiation ultraviolette, les solutions ont été agitées magnétiquement dans l'obscurité pendant 30 minutes pour atteindre l'équilibre adsorption-désorption entre les molécules de colorant et les photocatalyseurs.

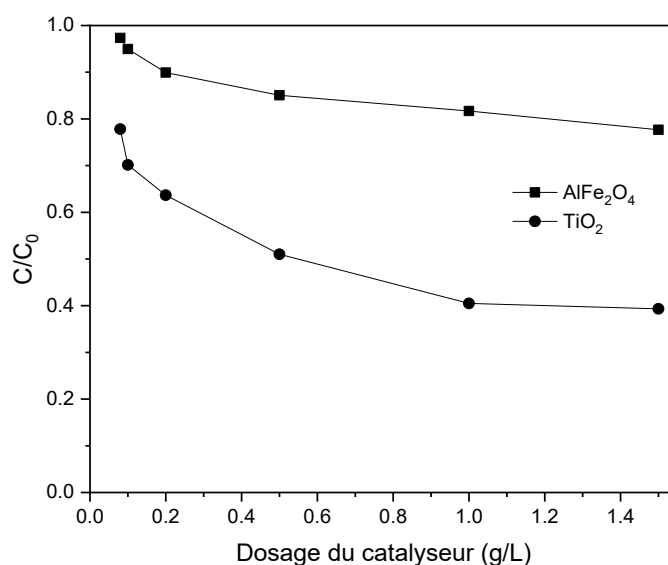


Figure V. 3. Effet de la dose des catalyseurs (AlFe_2O_4 et TiO_2). (pH=6, temps de réaction=45 min).

Les résultats ont révélé que le pourcentage de décoloration de l'AG25 obtenu avec 0,08 g/L de TiO_2 était de seulement 22 %, tandis qu'il a atteint son maximum de 60% avec une concentration de 1,5 g/L après 45 minutes de traitement. Lorsque la quantité de TiO_2 augmente, les concentrations d'électrons (e^-_{CB}) et de trous (h^+_{VB}) photogénérés augmentent généralement de manière linéaire. Cela conduit à une augmentation de la production de radicaux hydroxyles (HO^\bullet) [33]. De plus, une plus grande quantité de sites actifs est disponible pour les réactions de la photocatalyse lorsque la dose de catalyseur est augmentée [21,34]. Ces constatations sont valables à condition d'éviter l'effet écran car une suspension opaque de particules photocatalytiques empêcheraient la lumière de traverser la solution [35].

Dans le cas des AlFe_2O_4 , l'augmentation de la concentration a également entraîné une hausse du pourcentage de décoloration, passant de 3 à 22 % pour des concentrations de 0,08 g/L et 1,5 g/L respectivement. Les nanoferrites ont cependant montré une activité photocatalytique

moindre par rapport à celle du TiO₂ sous irradiation UV. Cela est lié à une excitation moins efficace de leur surface sous irradiations UV, mais également à une rapide recombinaison des paires électron-trou. Un phénomène plus prononcé pour les nanoferrites que le TiO₂. Les résultats obtenus dans cette étude ont été comparés à ceux de systèmes photocatalytiques similaires rapportés dans la littérature, confirmant la nécessité d'une amélioration de l'activité catalytique des nanoferrites. Les résultats comparatifs sont présentés dans le tableau IV.3. Par conséquent, le couplage entre les nanoferrites et autres semi-conducteurs est en effet une solution pour améliorer les traitements photocatalytiques. Ces nanoferrites dotées de propriétés magnétiques peuvent être facilement séparées de la solution en utilisant un champ magnétique externe, permettant leur récupération et leur réutilisation dans plusieurs cycles [35].

Tableau V. 3. Application des nanoferrites couplées aux semi-conducteurs dans la dégradation de polluants organiques.

Polluant et concentration initiale	Catalyseur	Source de lumière	Irradiation Time	Efficacité d'élimination	Références
Céfixime (20,5mg/L)	α -Fe ₂ O ₃	Lumière visible	103 min	/	[36]
	TiO ₂			53,03%	
	α -Fe ₂ O ₃ /TiO ₂			98,8%	
Congo Red (20 mg/L)	NiFe ₂ O ₄	Irradiation solaire simulée	40 min	~12%	[39]
	ZnO			~80%	
	NiFe ₂ O ₄ /ZnO			~94,55%	
Rhodamine B (4,79 mg/L)	MgFe ₂ O ₄	UV	40 min	Aucune	[32]
	TiO ₂ (P25)			80%	
	MgFe ₂ O ₄ /TiO ₂	Lumière visible	180 min	100%	
	MgFe ₂ O ₄			Aucune	
Acid Vert 25 (46,69 mg/L)	TiO ₂	UV	45 min	28%	Cette étude
	MgFe ₂ O ₄ /TiO ₂			90%	
	AlFe ₂ O ₄			22 %	
	TiO ₂			60%	
	AlFe ₂ O ₄ /TiO ₂			97,75%	

V.6. Traitements par couplage TiO₂/ AlFe₂O₄

Dans cette section consacrée au couplage TiO₂/AlFe₂O₄, nous avons cherché à utiliser ces deux photocatalyseurs dans le but d'évaluer leur effet synergique, tout en améliorant l'efficacité photocatalytique pour l'élimination du colorant AG25. Pour cela, nous avons initialement tenté de préparer un composite hybride TiO₂/AlFe₂O₄ par la méthode d'auto-combustion. Cependant, les résultats obtenus n'ont pas été concluants.

Pour cela nous avons adopté une autre méthode, consistant en un mélange mécanique des photocatalyseurs TiO_2 et AlFe_2O_4 par broyage manuel dans un mortier pendant 10 minutes.

IV.6.1. Effet du ratio $\text{TiO}_2/\text{AlFe}_2\text{O}_4$ sur la décoloration de l'AG25

L'efficacité photocatalytique des solutions de l'AG25 a été donc étudiée avec un mélange de nanoferrites et de semi-conducteur TiO_2 . Nous avons choisi des proportions différentes du système ($\text{TiO}_2/\text{AlFe}_2\text{O}_4$) : 50%/50%, 80%/20%, 20%/80%, 60%/40% et 40%/60% dont la somme égale à 3g/L ; afin de déterminer quel système permet d'obtenir le meilleur résultat ; Cela est présenté dans la figure V.4.

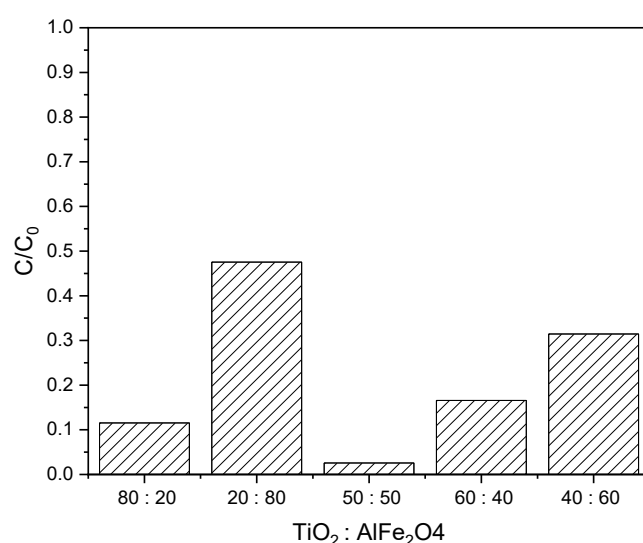


Figure V. 4. Effet des proportions de TiO_2 et de AlFe_2O_4 sur la décoloration de l'AG25 sous irradiation UV. ($\text{TiO}_2 = \text{AlFe}_2\text{O}_4 = 1,5 \text{ g/L}$), $\text{pH}=6$, temps de réaction=45 min).

La figure V.4 montre que, lorsque les deux photocatalyseurs ont été combinés en proportions égales ($\text{TiO}_2/\text{AlFe}_2\text{O}_4$) = 50% : 50%), une décoloration totale a été observé (97,75 %) pour les solutions de l'AG25 sous 45 minutes d'irradiation UV, surpassant largement la performance de chaque catalyseur utilisé individuellement. Cela indique une forte synergie entre les deux photocatalyseurs, où les propriétés complémentaires des deux matériaux sont optimisées. Le transfert d'électrons entre le TiO_2 et les nanoferrites est maximal à cette proportion, inhibant la recombinaison des porteurs de charge [21].

Les autres systèmes 80%/20%, 20%/80%, 60%/40% et 40%/60% ont donné respectivement 88,4 ; 52,4 ; 83,4 et 68,5%. Ces résultats montrent que le changement de quantités en AlFe_2O_4 et TiO_2 peut promouvoir la séparation des paires électron-trou photoexcitées. Les nanoferrites représenteraient le centre de la réaction de recombinaison, lorsque la concentration de ces

dernières est supérieure à son niveau optimal (1,5 g/L), cela favorise la réaction de recombinaison et diminue l'activité photocatalytique [32,38].

Le ratio des nanoferrites par rapport aux nanoparticules de TiO_2 est donc très important. Selon une étude de Zhang et al. [32] la photodégradation de la RhB dépend de la concentration en HO^\bullet : à concentration élevée, la RhB est directement dégradée, tandis qu'à faible concentration de radicaux, elle passe par des intermédiaires N-déséthylés. Les valeurs optimales de MFO (MgFe_2O_4) dans le système (MFO/TiO_2) sous UV et lumière visible varient en raison de ce phénomène, et une concentration plus élevée de MFO (3 % en poids) favorise la photodégradation de la RhB sous lumière visible.

V.6.2. Cinétiques de décoloration de l'AG25 sous différents systèmes

Les cinétiques des systèmes AlFe_2O_4 , TiO_2 et la combinaison $\text{AlFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ sous lumière UV sont présentés dans la figure V.5.

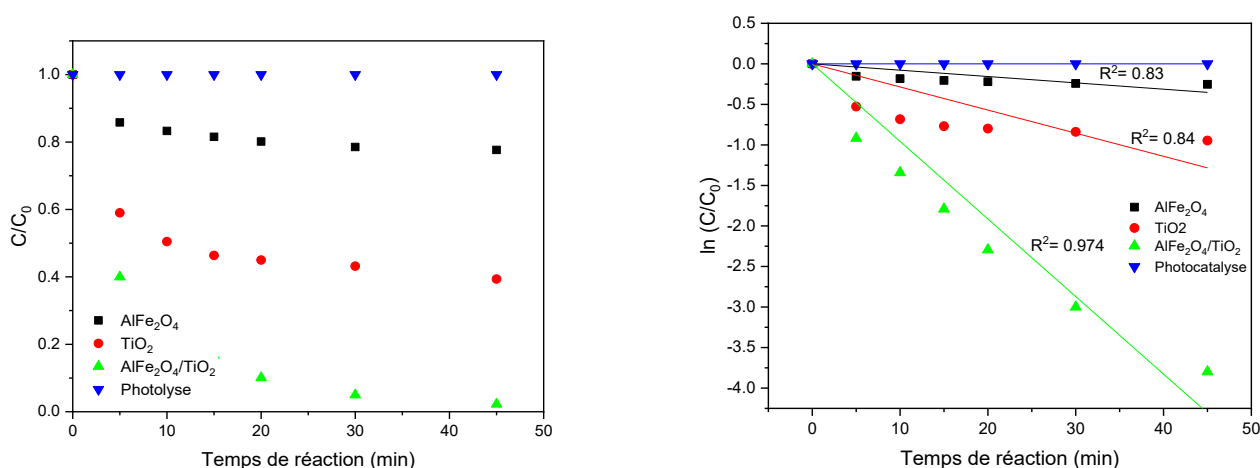


Figure V. 5. Cinétiques de l'élimination de l'AG25 sous différents systèmes photocatalytiques : $\text{AlFe}_2\text{O}_4/\text{UV}$, TiO_2/UV and $\text{TiO}_2/\text{AlFe}_2\text{O}_4/\text{UV}$. ($\text{TiO}_2 = \text{AlFe}_2\text{O}_4 = 1,5 \text{ g/L}$, $\text{pH} = 6$, temps de réaction = 45 min).

La figure V.5 montre que l'activité photocatalytique des trois systèmes augmente dans l'ordre suivant : $\text{TiO}_2/\text{AlFe}_2\text{O}_4/\text{UV} > \text{TiO}_2/\text{UV} > \text{AlFe}_2\text{O}_4/\text{UV}$, donnant des pourcentages de décolorations de 97,75%, 60% et 22 % respectivement. Il est clair que dans le cas du mélange des deux matériaux, la cinétique de la décoloration de l'AG25 permet une amélioration significative de l'efficacité photocatalytique par rapport aux systèmes individuels. Comme le montre la figure V.5 (b), les constantes de vitesse de réaction (k) de AlFe_2O_4 , TiO_2 et du système $\text{AlFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ sont de $0,00782 \text{ min}^{-1}$; $0,02851 \text{ min}^{-1}$ et $0,09568 \text{ min}^{-1}$ respectivement. La constante de vitesse relative à la combinaison est beaucoup plus élevée que celle des systèmes

individuels, et qu'elle est 12,23 et 3,35 fois supérieure à celle de AlFe_2O_4 et TiO_2 , respectivement. Cet effet synergique souligne la complémentarité des propriétés des photocatalyseurs respectives, tant au niveau du transfert d'électrons qu'au niveau des sites actifs. Cette synergie améliore la séparation des charges et prolonge la durée de vie des porteurs de charge pour une meilleure efficacité photocatalytique.

En raison de leurs propriétés magnétiques et de leur structure électronique, les nanoferrites peuvent étendre l'absorption de la lumière au-delà de la région UV et faciliter le transfert d'électrons entre les deux matériaux. Selon une étude de Zhang et al [26], il a été démontré que la formation du matériau nanocomposite $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{P25}$ par simple broyage a été vérifiée par la mesure des spectres d'absorption UV-vis des mélanges $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{P25}$ broyés et non broyés, ainsi que de P25 et des nanocristaux de ZnFe_2O_4 . Les résultats montrent que le P25 présente une forte absorption dans la région UV mais presque aucune absorption en lumière visible, tandis que les nanocristaux de ZnFe_2O_4 présentent une absorption intensive dans une large gamme de longueurs d'onde, allant de l'UV à la lumière visible. L'introduction de nanocristaux de ZnFe_2O_4 a permis d'étendre efficacement la réponse spectrale du P25 vers la région visible.

Ce travail de recherche a permis de mettre en évidence l'efficacité du système combiné $\text{TiO}_2/\text{AlFe}_2\text{O}_4$ en tant que photocatalyseurs pour des applications industrielles à long terme. La présente recherche est satisfaisante, une augmentation de l'efficacité (97,75%) en un temps d'irradiation réduit (45min) en comparaison avec les résultats de la littérature en termes de pourcentage d'élimination de l'AG25. Suwarnkar et al.[19] ont trouvé un taux de dégradation maximale de 96 % du colorant AG25 en utilisant le composite $\text{TiO}_2(30\%) / \text{HZSM-5}$ (zéolite) à $0,1 \text{ g/dm}^3$ après 60 minutes sous la lumière UV. Dans une autre étude de Adly et al.[40] environ 96% de dégradation du vert acide 25 a été obtenue après 180 min, en utilisant le catalyseur GO (oxyde de graphène)/ TiO_2 (10%) traité à $400 \text{ }^\circ\text{C}$.

V.6.3. Identification des espèces oxydantes réactives

Afin d'évaluer le rôle des différentes espèces actives produites et de mieux comprendre le mécanisme réactionnel lors du traitement photocatalytique du colorant AG25, des inhibiteurs appelés communément *scavengers* ont été utilisés. L'éthanol et l'EDTA ont été utilisés pour inhiber les radicaux hydroxyles et les trous positifs (figure V.6).

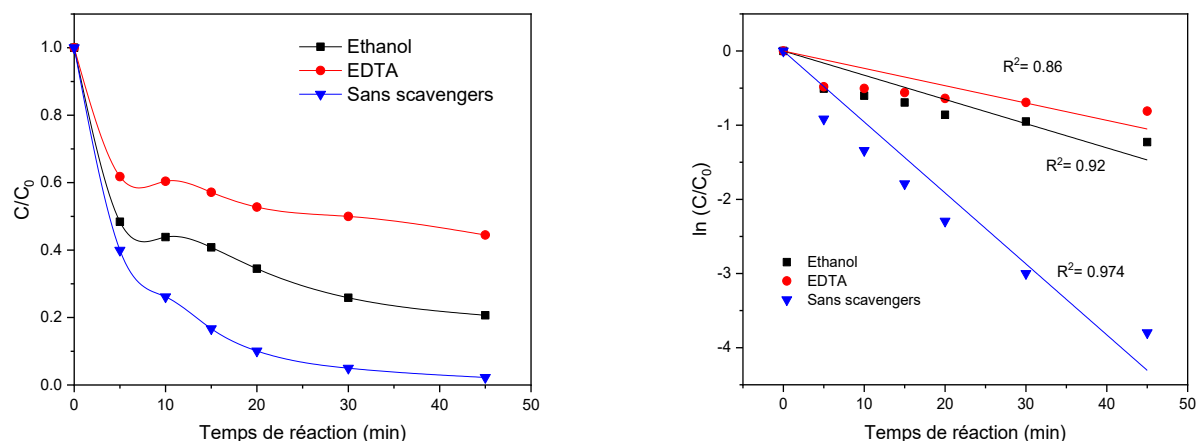


Figure V. 6. Effet des scavengers sur la décoloration de l'AG25 par le système $\text{TiO}_2/\text{AlFe}_2\text{O}_4/\text{UV}$. ($\text{TiO}_2 = \text{AlFe}_2\text{O}_4 = 1,5 \text{ g/L}$, $\text{pH} = 6$, temps de réaction = 45 min).

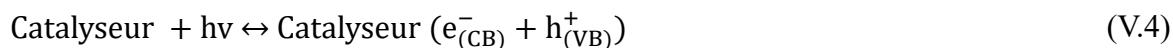
L'ajout du méthanol a influencé le traitement avec un taux d'élimination passant de 97,75% à 70,72%. Ces résultats indiquent que les radicaux hydroxyle (HO^\bullet) participent considérablement au mécanisme photocatalytique, mais qu'elles ne sont pas les principales espèces oxydantes car, l'addition du EDTA a eu un impact encore plus important réduisant le pourcentage jusqu'à 55,51% révélant que les trous positifs jouent le rôle le plus important dans le système $\text{AlFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2/\text{UV}$. Cela indique que la recombinaison des charges photo-générées a été efficacement inhibée. La constante de vitesse étant été a $0,095 \text{ min}^{-1}$ est passé à $0,032 \text{ min}^{-1}$ et $0,023 \text{ min}^{-1}$ en présence de l'éthanol et EDTA respectivement. Pastrana-Martínez et al. [18] ont étudié la photodégradation de la diphénhydramine sous lumière visible. La constante de vitesse k a diminué de $3,40 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, en l'absence de tout agent sacrificiel, à $1,90 \times 10^{-3}$ et $1,30 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ en présence de t-BuOH et d'EDTA, respectivement. Ce qui a montré que les radicaux et les trous sont les principales espèces actives et participent presque également à la réaction d'oxydation photocatalytique.

V.6.4. Mécanisme photocatalytique

Les molécules du colorant AG25 s'adsorbent d'abord physiquement à la surface des photocatalyseurs, ce qui réduit la concentration de colorant dans l'eau. Ensuite, les molécules adsorbées seront dégradées par les espèces oxydantes produites par ces photocatalyseurs [41]. La stratégie de décoloration de l'AG25 en utilisant le système TiO₂/AlFe₂O₄/UV peut être expliquée comme suit :

L'excitation par la lumière entraîne le déplacement des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction, formant des paires électron-trou (e⁻/h⁺) à la surface des nanoparticules semi-conductrices (eq. (4)). D'après plusieurs études dans la littérature [32,42-43] les nanoferrites ont un gap énergétique inférieur (1,5-2,3 eV) (tableau V.1) à celui du TiO₂ (3,2 eV), tandis que le potentiel de la bande de conduction (BC) du TiO₂ est plus positif que celui des nanoferrites et que le potentiel de la bande de valence (BV) des nanoferrites est plus négatif que celui du TiO₂. Les électrons excités dans la bande de conduction (BC) de AlFe₂O₄ migrent vers la CB du TiO₂ où les réactions de réduction ont lieu. Pendant ce temps, les trous dans la bande de valence (BV) du TiO₂ se déplacent vers la VB du AlFe₂O₄ ce qui empêche la recombinaison des paires électron/trous. Cela conduit à la formation de radicaux hydroxyles par oxydation (eqs. ((V.5) et (V.6)). À cela s'ajoute l'oxydation directe du polluant par les trous positifs en réagissant directement avec les molécules du colorant AG25 (eq. V. (7)).

D'une autre part, d'après la littérature [28], l'oxygène dissous (O₂) dans la solution aqueuse agit comme un capteur d'électrons, réagissant avec les électrons pour produire des radicaux libres actifs (O₂^{•-}) (eq. (V.8)). O₂^{•-} peut ensuite participer pour former des molécules de H₂O₂ selon les équations (V.9) et (V.10). Le H₂O₂ formé peut ensuite générer des radicaux hydroxyles selon l'équation (V.11).





D'autre part, l'étude de Abdolmohammad-Zadeh et al. [44] a confirmé que la présence des Al³⁺ entraîne une augmentation de la densité d'électrons à la surface des nanoparticules (Al-TiO₂/ZnFe₂O₄) et agit comme un intermédiaire. Il peut accepter et donner des électrons, ce qui augmente l'efficacité du catalyseur en inhibant la recombinaison entre les électrons et les trous. La présence des ions d'aluminium dans AlFe₂O₄ facilite donc le transfert des électrons photo-générés en empêchant leur recombinaison.

En résumé, les trous positifs, les radicaux hydroxyles (HO[•]), les ions superoxydes (O₂^{•-}), l'Aluminium (Al³⁺) sont les espèces responsables de la synergie AlFe₂O₄/TiO₂ pour une dégradation efficace du colorant AG25 (eq (V.12)).



La figure V.7 présente un schéma du mécanisme photocatalytique possible pour la dégradation de l'AG25 en présence de TiO₂/AlFe₂O₄.

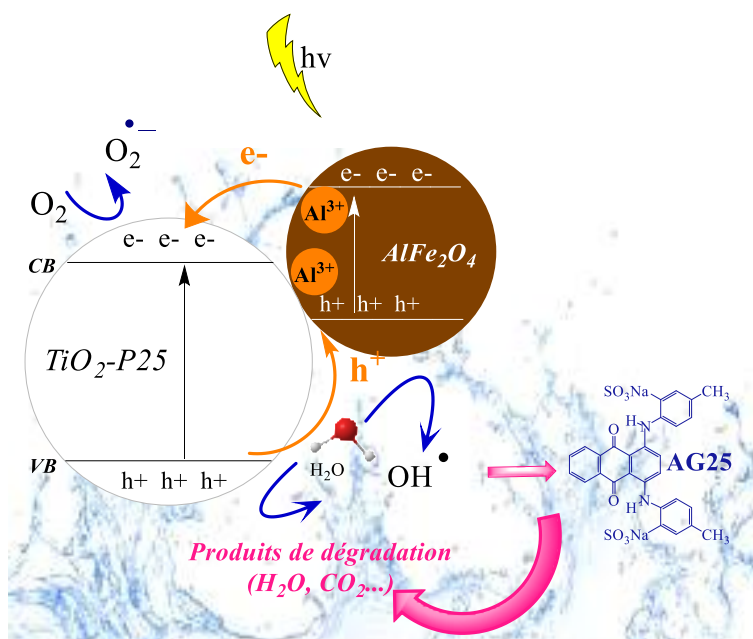


Figure V. 7. Schéma du mécanisme photocatalytique possible de la dégradation de l'AG25 par le système TiO₂/AlFe₂O₄.

V.6.5. Effet des anions inorganiques

Les eaux naturelles et les eaux usées comportent une matrice complexe, souvent composée d'une variété d'anions inorganiques. Les teneurs de ces anions dépendent de la nature de l'effluent, ainsi que du site de prélèvement des échantillons. Dans les effluents textiles, les

colorants sont ainsi mélangés à une multitude de composés inorganiques qui, en interagissant avec les radicaux générés, peuvent altérer et influencer l'efficacité des processus de traitement des eaux. Ces interactions doivent être prises en compte lors de l'élaboration de stratégies de décontamination [33,45].

Dans cette étude, SO_4^{2-} , NO_3^- , HCO_3^- et Cl^- ont été choisis comme anions typiques pour étudier leurs effets sur la photodégradation de l'AG25 par le procédé $\text{AlFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2/\text{UV}$ (figure V.8), des solutions de colorants contenant un sel de ces anions ont été irradiées dans des conditions opératoires similaires à celles décrites précédemment.

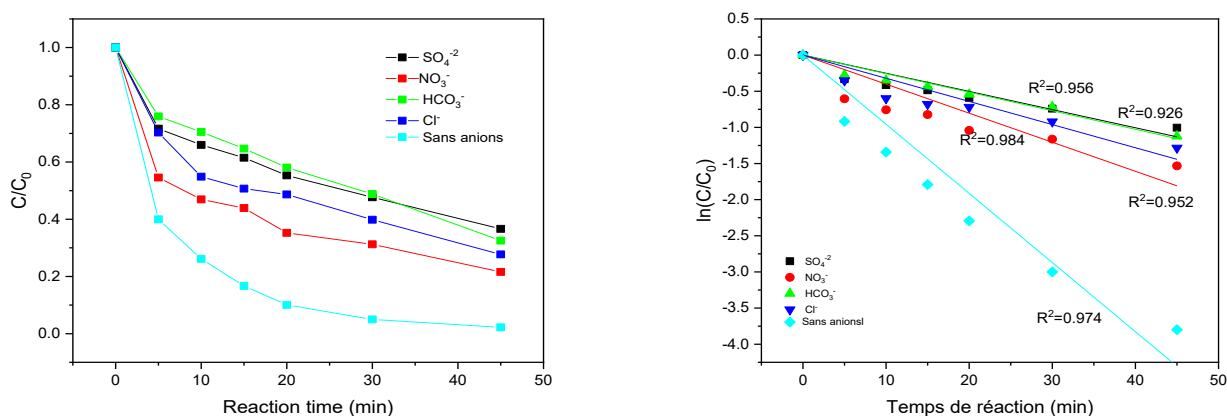


Figure V. 8. Effet des ions SO_4^{2-} , NO_3^- et HCO_3^- sur la décoloration de l'AG25 sous $\text{TiO}_2/\text{AlFe}_2\text{O}_4/\text{UV}$ système. ($\text{TiO}_2=\text{AlFe}_2\text{O}_4=1,5$ g/L), $\text{pH}=6$, temps de réaction=45 min).

D'après la figure V.8, les ions choisis ont visiblement inhibé la dégradation photocatalytique de l'AG25 à des niveaux différents.

V.6.5.1. Sulfates SO_4^{2-}

L'efficacité photocatalytique de l'AG25 a été influencée par la présence de 1mM en ions SO_4^{2-} . Cette diminution de 97,75% à 63,36% et de la constante de vitesse de $0,095\text{min}^{-1}$ à $0,025\text{min}^{-1}$, est liée directement au fait que les ions sulfates sont directement adsorbés à la surface du TiO_2 , entraînant une réduction des sites d'adsorption disponibles, ce qui provoque une désactivation du catalyseur [33,46].

V.6.5.2. Nitrates NO_3^-

Le pourcentage de la décoloration a diminué de 97,75% à 78,41% en présence de 1mM des ions NO_3^- . La constante de vitesse a également diminué, passant de $0,095\text{min}^{-1}$ à $0,040\text{min}^{-1}$. Ce

ralentissement pourrait probablement s'expliquer par le piégeage des radicaux hydroxyles (HO[•]), ces derniers pourraient être consommés et réagir avec NO₃⁻ et NO₂⁻ pour générer des radicaux à potentiel redox plus faible NO₃[•] et NO₂[•] selon les équations (V.13) et (V.14) [47]:



V.6.5.3. Bicarbonates HCO₃⁻

Les ions HCO₃⁻ réagissent rapidement avec les radicaux hydroxyle pour former le radical carbonate selon l'équation (V.15), HCO₃⁻ est un inhibiteur de radicaux libres qui a été largement utilisé pour piéger les HO[•] [48].



Le radical carbonate (CO₃^{•-}) ayant un pouvoir oxydant plus faible entraîne une diminution du taux d'élimination de l'AG25 de 97,75% à 67,46%. Par conséquent, la constante de vitesse a été diminuée à 0,025min⁻¹. Les résultats de Liu et al. [49], montrent que les concentrations à l'état stationnaire des radicaux HO[•] et SO₄^{•-} diminuaient avec l'augmentation de la concentration en CO₃²⁻/HCO₃⁻ et que l'effet inhibiteur de HCO₃⁻/CO₃²⁻ sur la contribution relative des SO₄^{•-} à la dégradation de l'atrazine (ATZ) était inférieur à celui sur les HO[•].

V.6.5.4. Chlorures (Cl⁻)

La présence des ions chlorures a également influencé le taux d'élimination en donnant une décoloration de 75,31% et une la constance de vitesse de 0,032min⁻¹. Cela est souvent expliqué par une adsorption compétitive et à la consommation des radicaux HO[•] suivant l'équation (V.16) [50]. Le piégeage des trous positifs pourrait également être la cause de ce déclin selon l'équation (V.17) [33].



- ❖ Afin d'étudier l'influence des anions inorganiques combinés, nous avons préparé une solution de l'AG25 avec de l'eau minéral (figure V.9) de marque Ovitale qui contient des proportions différentes des anions étudiés précédemment (SO₄²⁻ = 75 mg/L, NO₃⁻ = 5,1 mg/L, HCO₃⁻ = 214 mg/L, Cl⁻ = 50 mg/L). La cinétique montre un ralentissement du traitement, et un taux de décoloration qui ne dépasse pas 45,37%, ainsi qu'une constance

de vitesse faible de $0,012 \text{ min}^{-1}$. Ces ions peuvent réagir avec les radicaux réactifs via un processus d'échange d'électrons et modifier ainsi les conditions basiques/acides des solutions réactives, affectant l'efficacité photocatalytique [51].

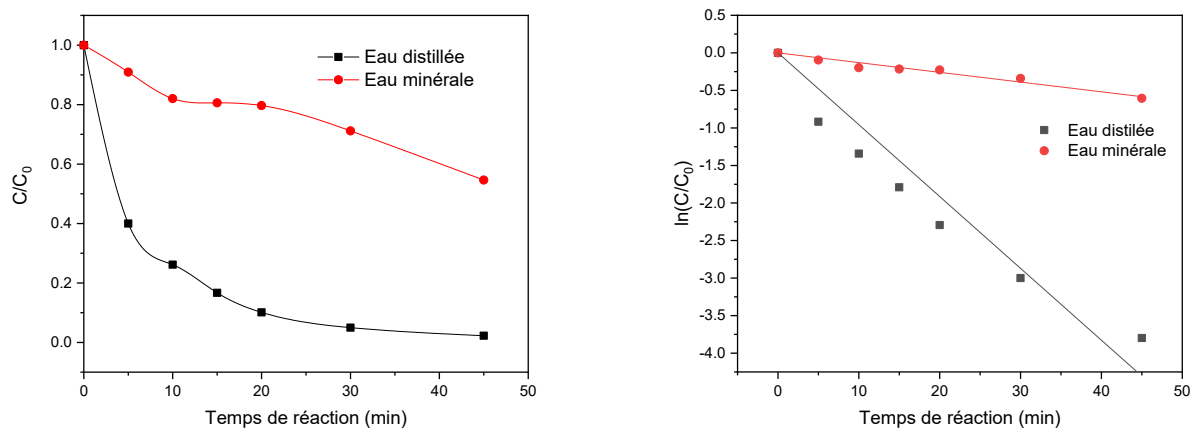


Figure V. 9. Effet des espèces inorganiques combinées de l'eau minérale sur la décoloration de l'AG25 par le processus $\text{TiO}_2/\text{AlFe}_2\text{O}_4/\text{UV}$. ($\text{TiO}_2 = \text{AlFe}_2\text{O}_4 = 1,5 \text{ g/L}$), $\text{pH} = 6$, temps de réaction = 45 min).

Conclusion

Ce travail présente la synergie du mélange des photocatalyseurs TiO_2 et AlFe_2O_4 dans la décoloration du colorant anthraquinonique Acid Vert 25.

- L'activité photocatalytique de la combinaison $\text{TiO}_2/\text{AlFe}_2\text{O}_4$ (97,75% avec une constante de vitesse de $0,09568 \text{ min}^{-1}$) est nettement supérieure à celle des photocatalyseurs individuels (60% et $k = 0,02851 \text{ min}^{-1}$ pour le TiO_2 et 22% et $k = 0,00782 \text{ min}^{-1}$ pour AlFe_2O_4) sous irradiation UV, indiquant un couplage efficace entre les deux semi-conducteurs.
- Le ratio optimal des photocatalyseurs joue un rôle très important, $\text{TiO}_2/\text{AlFe}_2\text{O}_4 = 50\%:50\%$, conduit à une efficacité maximale. Cette synergie est expliquée à la fois par un transfert d'électrons prolongé et par une augmentation des sites actifs.
- Les espèces h^+ , les radicaux HO^\bullet et les ions Al^{3+} sont principalement responsables du mécanisme photocatalytique. Les expériences de piégeage ont confirmé leur contribution importante, montrant que les trous h^+ jouent le rôle le plus important.
- L'étude a également montré que les anions inorganiques tels que les sulfates, les bicarbonates, les chlorures et les nitrates peuvent réagir avec les radicaux hydroxyle et/ou les trous positifs, réduisant ainsi l'efficacité photocatalytique du processus.

Références bibliographiques

- [1] K. K. Kefeni, « Photocatalytic application of spinel ferrite nanoparticles and nanocomposites in wastewater treatment: Review », *Sustainable Materials and Technologies*, 2020.
- [2] C. Karthikeyan, P. Arunachalam, K. Ramachandran, A. M. Al-Mayouf, et S. Karuppuchamy, « Recent advances in semiconductor metal oxides with enhanced methods for solar photocatalytic applications », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 828, p. 154281, juill. 2020, doi: 10.1016/j.jallcom.2020.154281.
- [3] S. K. Sharma, Éd., *Spinel Nanoferrites: Synthesis, Properties and Applications*. in Topics in Mining, Metallurgy and Materials Engineering. Cham: Springer International Publishing, 2021. doi: 10.1007/978-3-030-79960-1.
- [4] S. Singh, R. Sharma, et M. Khanuja, « A review and recent developments on strategies to improve the photocatalytic elimination of organic dye pollutants by BiOX (X=Cl, Br, I, F) nanostructures », *Korean Journal of Chemical Engineering*, vol. 35, n° 10, p. 1955-1968, oct. 2018, doi: 10.1007/s11814-018-0112-y.
- [5] S. Ida, K. Yamada, T. Matsunaga, H. Hagiwara, Y. Matsumoto, et T. Ishihara, « Preparation of p-Type CaFe₂O₄ Photocathodes for Producing Hydrogen from Water », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 132, n° 49, p. 17343-17345, déc. 2010, doi: 10.1021/ja106930f.
- [6] R. Dom, R. Subasri, K. Radha, et P. H. Borse, « Synthesis of solar active nanocrystalline ferrite, MFe₂O₄ (M: Ca, Zn, Mg) photocatalyst by microwave irradiation », *Solid State Communications*, vol. 151, n° 6, p. 470-473, mars 2011, doi: 10.1016/j.ssc.2010.12.034.
- [7] S. Boumaza, A. Boudjemaa, A. Bouguelia, R. Bouarab, et M. Trari, « Visible light induced hydrogen evolution on new hetero-system ZnFe₂O₄/SrTiO₃ », *Applied Energy*, vol. 87, n° 7, p. 2230-2236, juill. 2010, doi: 10.1016/j.apenergy.2009.12.016.
- [8] S. Xu, W. Shangguan, J. Yuan, M. Chen, et J. Shi, « Preparations and photocatalytic properties of magnetically separable nitrogen-doped TiO₂ supported on nickel ferrite », *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 71, n° 3-4, p. 177-184, févr. 2007, doi: 10.1016/j.apcatb.2006.09.004.
- [9] A. Derbal, S. Omeiri, A. Bouguelia, et M. Trari, « Characterization of new heterosystem CuFeO₂/SnO₂ application to visible-light induced hydrogen evolution », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 33, n° 16, p. 4274-4282, août 2008, doi: 10.1016/j.ijhydene.2008.05.067.
- [10] E. Casbeer, V. K. Sharma, et X.-Z. Li, « Synthesis and photocatalytic activity of ferrites under visible light: A review », *Separation and Purification Technology*, vol. 87, p. 1-14, mars 2012, doi: 10.1016/j.seppur.2011.11.034.

- [11] R. Dom, R. Subasri, K. Radha, et P. Borse, « Synthesis of solar active nanocrystalline ferrite, MFe₂O₄ (M: Ca, Zn, Mg) photocatalyst by microwave irradiation », *Solid State Communications*, vol. 151, p. 470-473, mars 2011, doi: 10.1016/j.ssc.2010.12.034.
- [12] T. Q. Q. Viet *et al.*, « Enhanced photodegradation toward graphene-based MgFe₂O₄-TiO₂: Investigation and optimization », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 47, n° 75, p. 32092-32106, sept. 2022, doi: 10.1016/j.ijhydene.2022.07.119.
- [13] L. T. T. Nguyen *et al.*, « A Facile Synthesis, Characterization, and Photocatalytic Activity of Magnesium Ferrite Nanoparticles via the Solution Combustion Method », *Journal of Chemistry*, vol. 2019, p. 1-8, mars 2019, doi: 10.1155/2019/3428681.
- [14] K.-X. Shi, F. Qiu, P. Wang, H. Li, et C.-C. Wang, « Magnetic MgFe₂O₄/MIL-88A catalyst for photo-Fenton sulfamethoxazole decomposition under visible light », *Separation and Purification Technology*, vol. 301, p. 121965, nov. 2022, doi: 10.1016/j.seppur.2022.121965.
- [15] W. Zhong, Q. Peng, K. Liu, Y. Zhang, et J. Xing, « Al³⁺ doped CuFe₂O₄ efficiently activates peroxydisulfate for long-term and stable degradation of tetracycline: Synergistic and regulatory role of Al³⁺ », *Separation and Purification Technology*, vol. 310, p. 123204, avr. 2023, doi: 10.1016/j.seppur.2023.123204.
- [16] X. Guo, H. Zhu, et Q. Li, « Visible-light-driven photocatalytic properties of ZnO/ZnFe₂O₄ core/shell nanocable arrays », *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 160-161, p. 408-414, nov. 2014, doi: 10.1016/j.apcatb.2014.05.047.
- [17] G. Wang, D. Zhao, F. Kou, Q. Ouyang, J. Chen, et Z. Fang, « Removal of norfloxacin by surface Fenton system (MnFe₂O₄/H₂O₂): Kinetics, mechanism and degradation pathway », *Chemical Engineering Journal*, vol. 351, p. 747-755, nov. 2018, doi: 10.1016/j.cej.2018.06.033.
- [18] L. M. Pastrana-Martínez *et al.*, « Advanced nanostructured photocatalysts based on reduced graphene oxide-TiO₂ composites for degradation of diphenhydramine pharmaceutical and methyl orange dye », *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 123-124, p. 241-256, juill. 2012, doi: 10.1016/j.apcatb.2012.04.045.
- [19] M. B. Suwarnkar, A. N. Kadam, G. V. Khade, N. L. Gavade, et K. M. Garadkar, « Modification of TiO₂ nanoparticles by HZSM-5 for the enhancement in photodegradation of Acid Green 25 », *J Mater Sci: Mater Electron*, vol. 27, n° 1, p. 843-851, janv. 2016, doi: 10.1007/s10854-015-3825-2.
- [20] H. Zhang et J. F. Banfield, « Structural Characteristics and Mechanical and Thermodynamic Properties of Nanocrystalline TiO₂ », *Chem. Rev.*, vol. 114, n° 19, p. 9613-9644, oct. 2014, doi: 10.1021/cr500072j.
- [21] D. Chen *et al.*, « Photocatalytic degradation of organic pollutants using TiO₂-based photocatalysts: A review », *Journal of Cleaner Production*, vol. 268, p. 121725, sept. 2020, doi: 10.1016/j.jclepro.2020.121725.
- [22] B. Ohtani, O. O. Prieto-Mahaney, D. Li, et R. Abe, « What is Degussa (Evonik) P25? Crystalline composition analysis, reconstruction from isolated pure particles and photocatalytic

activity test », *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 216, n° 2-3, p. 179-182, déc. 2010, doi: 10.1016/j.jphotochem.2010.07.024.

[23] M. Faisal, M. Abu Tariq, et M. Muneer, « Photocatalysed degradation of two selected dyes in UV-irradiated aqueous suspensions of titania », *Dyes and Pigments*, vol. 72, n° 2, p. 233-239, janv. 2007, doi: 10.1016/j.dyepig.2005.08.020.

[24] F. Shahrezaei, A. Akhbari, et A. Rostami, « Photodegradation and removal of phenol and phenolic derivatives from petroleum refinery wastewater using nanoparticles of TiO₂ ».

[25] C. Chen, C. Lu, Y. Chung, et J. Jan, « UV light induced photodegradation of malachite green on TiO₂ nanoparticles », *Journal of Hazardous Materials*, vol. 141, n° 3, p. 520-528, mars 2007, doi: 10.1016/j.jhazmat.2006.07.011.

[26] G.-Y. Zhang, Y.-Q. Sun, D.-Z. Gao, et Y.-Y. Xu, « Quasi-cube ZnFe₂O₄ nanocrystals: Hydrothermal synthesis and photocatalytic activity with TiO₂ (Degussa P25) as nanocomposite », *Materials Research Bulletin*, vol. 45, n° 7, p. 755-760, juill. 2010, doi: 10.1016/j.materresbull.2010.03.025.

[27] A. Khan, Z. Valicsek, O. Horváth, M. M. Khan, et A. Wafi, « Ferrite-based photocatalysts: Synthesis, modifications, and key parameters in photocatalytic-related applications », *Materials Today Communications*, vol. 40, p. 109556, août 2024, doi: 10.1016/j.mtcomm.2024.109556.

[28] M. Golshan, B. Kakavandi, M. Ahmadi, et M. Azizi, « Photocatalytic activation of peroxymonosulfate by TiO₂ anchored on copper ferrite (TiO₂@CuFe₂O₄) into 2,4-D degradation: Process feasibility, mechanism and pathway », *Journal of Hazardous Materials*, vol. 359, p. 325-337, oct. 2018, doi: 10.1016/j.jhazmat.2018.06.069.

[29] H. Gong et W. Chu, « Determination and toxicity evaluation of the generated products in sulfamethoxazole degradation by UV/CoFe₂O₄/TiO₂ », *Journal of Hazardous Materials*, vol. 314, p. 197-203, août 2016, doi: 10.1016/j.jhazmat.2016.04.052.

[30] D. B. Thinh *et al.*, « Improved photodegradation of p-nitrophenol from water media using ternary MgFe₂O₄-doped TiO₂/reduced graphene oxide », *Synthetic Metals*, vol. 270, p. 116583, déc. 2020, doi: 10.1016/j.synthmet.2020.116583.

[31] K. Urbanek, K. Spilarewicz, J. Yu, et W. Macyk, « Photocatalytic reduction of CO₂ at (SnO₂, Fe₃O₄)/TiO₂ composite », *Materials Today Sustainability*, vol. 22, p. 100386, juin 2023, doi: 10.1016/j.mtsust.2023.100386.

[32] L. Zhang, Y. He, Y. Wu, et T. Wu, « Photocatalytic degradation of RhB over MgFe₂O₄/TiO₂ composite materials », *Materials Science and Engineering: B*, vol. 176, n° 18, p. 1497-1504, nov. 2011, doi: 10.1016/j.mseb.2011.09.022.

[33] H. Ding et J. Hu, « Degradation of ibuprofen by UVA-LED/TiO₂/persulfate process: Kinetics, mechanism, water matrix effects, intermediates and energy consumption », *Chemical Engineering Journal*, vol. 397, p. 125462, oct. 2020, doi: 10.1016/j.cej.2020.125462.

[34] M. Karamifar *et al.*, « Ultrasonic-assisted synthesis of TiO₂/MWCNT/Pani nanocomposite: Photocatalyst characterization and optimization of efficient variables in the

degradation of benzene via RSM-CCD », *Powder Technology*, vol. 432, p. 119176, janv. 2024, doi: 10.1016/j.powtec.2023.119176.

[35] C. Hachemi, F. Abdelmalek, E. B. Benidris, R. Bendahman, H. R. Andersen, et A. Addou, « Photocatalytic Fenton-like degradation of Acid Green 25 by novel aluminium nanoferrites with persulfate: Optimization by response surface methodology », *Journal of Alloys and Compounds*, p. 176909, oct. 2024, doi: 10.1016/j.jallcom.2024.176909.

[36] K. Rasouli, « Ultrasonic-assisted synthesis of α -Fe₂O₃@TiO₂ photocatalyst: Optimization of effective factors in the fabrication of photocatalyst and removal of non-biodegradable cefixime via response surface methodology-central composite design », *Separation and Purification Technology*, 2023.

[37] Y. Zeng *et al.*, « Fabrication of Z-scheme magnetic MoS₂/CoFe₂O₄ nanocomposites with highly efficient photocatalytic activity », *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 514, p. 664-674, mars 2018, doi: 10.1016/j.jcis.2017.12.079.

[38] Q. Mu *et al.*, « Bio-templated synthesis of Fe₃O₄-TiO₂ composites derived from *Chlorella pyrenoidosa* with enhanced visible-light photocatalytic performance », *Mater. Res. Express*, vol. 6, n° 9, p. 0950c3, août 2019, doi: 10.1088/2053-1591/ab353e.

[39] H.-Y. Zhu, R. Jiang, Y.-Q. Fu, R.-R. Li, J. Yao, et S.-T. Jiang, « Novel multifunctional NiFe₂O₄/ZnO hybrids for dye removal by adsorption, photocatalysis and magnetic separation », *Applied Surface Science*, vol. 369, p. 1-10, avr. 2016, doi: 10.1016/j.apsusc.2016.02.025.

[40] M. S. Adly, Sh. M. El-Dafrawy, et S. A. El-Hakam, « Application of nanostructured graphene oxide/titanium dioxide composites for photocatalytic degradation of rhodamine B and acid green 25 dyes », *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 8, n° 6, p. 5610-5622, nov. 2019, doi: 10.1016/j.jmrt.2019.09.029.

[41] R. Djellabi, B. Yang, H. M. Adeel Sharif, J. Zhang, J. Ali, et X. Zhao, « Sustainable and easy recoverable magnetic TiO₂-Lignocellulosic Biomass@Fe₃O₄ for solar photocatalytic water remediation », *Journal of Cleaner Production*, vol. 233, p. 841-847, oct. 2019, doi: 10.1016/j.jclepro.2019.06.125.

[42] H. Qin *et al.*, « Spinel ferrites (MFe₂O₄): Synthesis, improvement and catalytic application in environment and energy field », *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 294, p. 102486, août 2021, doi: 10.1016/j.cis.2021.102486.

[43] M. Mohammadi, S. Sabbaghi, M. Binazadeh, S. Ghaedi, et H. Rajabi, « Type-1 α -Fe₂O₃/TiO₂ photocatalytic degradation of tetracycline from wastewater using CCD-based RSM optimization », *Chemosphere*, vol. 336, p. 139311, sept. 2023, doi: 10.1016/j.chemosphere.2023.139311.

[44] H. Abdolmohammad-Zadeh, Z. Talleb, et M. Khalili, « Photocatalytic degradation of Indigo Carmine using aluminum-doped titanium dioxide/zinc ferrite nanocomposite under visible light », *J IRAN CHEM SOC*, vol. 20, n° 2, p. 389-397, févr. 2023, doi: 10.1007/s13738-022-02671-z.

- [45] S. Qourzal, M. Tamimi, A. Assabbane, et Y. Ait-Ichou, « Influence de certains ions inorganiques, de l'éthanol et du peroxyde d'hydrogène sur la photominéralisation du β-naphtol en présence de TiO₂ », *Comptes Rendus Chimie*, vol. 10, n° 12, p. 1187-1194, déc. 2007, doi: 10.1016/j.crci.2007.06.011.
- [46] Y. Ammari, K. El Atmani, L. Bay, I. Bakas, S. Qourzal, et I. Ait Ichou, « Elimination of a mixture of two dyes by photocatalytic degradation based on TiO₂ P-25 Degussa », *Materials Today: Proceedings*, vol. 22, p. 126-129, 2020, doi: 10.1016/j.matpr.2019.08.142.
- [47] F. Wang, W. Wang, S. Yuan, W. Wang, et Z.-H. Hu, « Comparison of UV/H₂O₂ and UV/PS processes for the degradation of thiamphenicol in aqueous solution », *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 348, p. 79-88, nov. 2017, doi: 10.1016/j.jphotochem.2017.08.023.
- [48] H.-F. Miao *et al.*, « Degradation of phenazone in aqueous solution with ozone: Influencing factors and degradation pathways », *Chemosphere*, vol. 119, p. 326-333, janv. 2015, doi: 10.1016/j.chemosphere.2014.06.082.
- [49] C. Luo *et al.*, « Simulation and comparative study on the oxidation kinetics of atrazine by UV/H₂O₂, UV / HSO₅ – and UV/S₂O₈²⁻ », *Water Research*, vol. 80, p. 99-108, sept. 2015, doi: 10.1016/j.watres.2015.05.019.
- [50] K. Wang, J. Zhang, L. Lou, S. Yang, et Y. Chen, « UV or visible light induced photodegradation of AO7 on TiO₂ particles: the influence of inorganic anions », *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 165, n° 1-3, p. 201-207, juill. 2004, doi: 10.1016/j.jphotochem.2004.03.025.
- [51] A. Fayyaz, K. Saravanakumar, K. Talukdar, Y. Kim, Y. Yoon, et C. M. Park, « Catalytic oxidation of naproxen in cobalt spinel ferrite decorated Ti₃C₂T_x MXene activated persulfate system: Mechanisms and pathways », *Chemical Engineering Journal*, vol. 407, p. 127842, mars 2021, doi: 10.1016/j.cej.2020.127842.

Conclusion générale et perspectives

L'objectif principal de cette thèse était d'explorer, pour la première fois, l'efficacité des nanoferrites d'aluminium (AlFe_2O_4) dans le traitement des polluants émergents, en se concentrant sur la dégradation de l'Acide Vert 25 (Acid Green 25, AG25), un colorant organique synthétique largement utilisé dans l'industrie textile et connu pour sa persistance dans l'environnement.

La thèse a été structurée en trois parties principales :

1. Synthèse des nanoferrites d'aluminium :

Les nanoferrites ont été synthétisées par la méthode sol-gel auto-combustion, choisie pour ses avantages en termes de simplicité, de coût et de contrôle des propriétés structurales.

2. Caractérisation approfondie des nanoferrites :

Les résultats des caractérisations ont révélé une structure cristalline cubique de type spinelle, monophasée, avec un paramètre de maille de 8,280 Å et une taille moyenne des cristallites de 66 nm. Les observations au MEB ont mis en évidence une morphologie poreuse, caractérisée par la présence de vides au sein des agrégats. L'analyse EDX a confirmé la présence des éléments aluminium (Al), fer (Fe) et oxygène (O), validant ainsi la composition chimique attendue pour la ferrite d'aluminium, AlFe_2O_4 .

Les propriétés magnétiques ont montré une aimantation rémanente (M_r) de 0,212 emu/g, une aimantation de saturation (M_s) de 0,704 emu/g, et un champ coercitif (H_c) de 4196 Oe. Le rapport M_r/M_s a été calculé à 0,30, indiquant qu'une aimantation rémanente correspondant à 30 % de l'aimantation de saturation peut être atteinte. Ces propriétés magnétiques témoignent du comportement magnétique caractéristique de ces nanoferrites. Les analyses spectroscopiques (Raman et FTIR) ont confirmé la structure spinelle de la ferrite synthétisée, tandis que la mesure du point de charge zéro (pHpzc) a révélé une valeur de 4,4, un paramètre clé pour comprendre le comportement des nanoferrites en solution, notamment dans le cadre des applications en traitement des eaux ou en catalyse.

3. Évaluation des propriétés catalytiques des nanoferrites :

Trois procédés d'oxydation avancée (POA) ont été étudiés pour dégrader efficacement le colorant AG25 :

- **Ozonation catalytique** : L'introduction des nanoferrites d'aluminium a démontré un potentiel significatif pour améliorer l'efficacité de la dégradation de l'AG25. Avec une réduction de la dose d'ozone à 10 mg/L et l'ajout de nanoferrites à une concentration de 2 g/L, la combinaison a permis d'atteindre une minéralisation de 50 %, ce qui n'était pas possible avec l'ozonation seule. Ce

processus a également permis une détoxification de l'eau, réduisant significativement la toxicité du milieu après traitement.

- **Procédé Fenton-like** : L'activation du persulfate par les nanoferrites d'aluminium, en présence de lumière ou de chaleur, s'est avérée efficace pour l'élimination de l'AG25. Le traitement $AlFe_2O_4$ /Chaleur/PS a atteint 98 % d'élimination en 75 minutes, tandis que le traitement $AlFe_2O_4$ /UV/PS a atteint 96 % en 45 minutes, mais nécessitait des conditions acides pour être efficace.
- **Photocatalyse** : Le composite $TiO_2/AlFe_2O_4$, préparé par broyage mécanique, a montré un excellent potentiel pour l'élimination de l'AG25 sous irradiation UV. Le transfert d'électrons entre les deux matériaux a amélioré la séparation des charges photogénérées, réduisant la recombinaison des paires électron-trou et augmentant l'efficacité photocatalytique.

Afin de synthétiser l'ensemble des résultats obtenus, le tableau ci-dessous compare les trois procédés d'oxydation avancée appliqués dans cette étude.

Procédé	Efficacité maximale atteinte	Avantages clés	Cas d'application recommandé
<i>Ozonation catalytique</i>	Décoloration : 85% Minéralisation : 50%	Réduction significative de la matière organique Production minimale de résidus indésirables	Stations de traitement des eaux usées intégrant un procédé de finition (post-traitement), ou comme étape de pré-oxydation avant un traitement biologique.
<i>Fenton-like (PS/UV-Vis-Chaleur)</i>	Jusqu'à 98% d'élimination	Haute efficacité Bonne stabilité catalytique sur plusieurs cycles	Systèmes industriels nécessitant un abattement rapide de polluants récalcitrants, dans des conditions contrôlées (pH, température).
<i>Photocatalyse (TiO₂/AlFe₂O₄)</i>	Jusqu'à 96%	Réutilisable Respectueux de l'environnement Moins de réactifs chimiques	Stations ensoleillées ou systèmes avec lampe UV.

La réutilisation et le recyclage des nanoferrites ont montré une bonne stabilité, avec des taux de d'élimination élevés lors de cinq cycles successifs (96 %, 95 %, 93 %, 90 % et 85 %). La diminution de l'efficacité catalytique de 11 % après le cinquième cycle a été attribuée à l'agglomération des particules du catalyseur et à l'encrassement des sites actifs par des résidus d'AG25 ou ses produits intermédiaires.

Les perspectives de cette recherche sont prometteuses :

1. Intégrer les principes de la chimie verte dans la synthèse des matériaux, afin de réduire l'impact environnemental et favoriser des procédés plus durables.
2. Étendre l'application des nanoferrites à d'autres contaminants persistants, tels que les résidus pharmaceutiques, les pesticides, ou les métaux lourds.
3. Intégrer les procédés d'oxydation avancée dans des systèmes hybrides couplant traitements catalytiques et biologiques pour maximiser l'efficacité tout en minimisant la consommation énergétique et les sous-produits indésirables.
4. Remplacer les sources de lumière artificielle par l'énergie solaire, une alternative plus économique et durable, particulièrement adaptée aux applications à grande échelle.
5. Explorer l'optimisation des composites nanocatalytiques, notamment en combinant les nanoferrites avec d'autres matériaux pour améliorer leurs propriétés.
6. **Avancement en cours** : poursuivre les investigations sur l'ozonation catalytique, afin de finaliser les travaux en vue d'une publication scientifique.

En conclusion, ce travail de thèse établit une base solide pour le développement de systèmes de traitement des eaux usées plus efficaces, durables et respectueux de l'environnement, offrant des solutions adaptées aux défis actuels de la pollution industrielle.